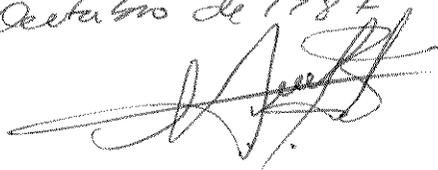


5

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Francisco das Chagas Ferreira Clementino e Aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 28 de Outubro de 1987



EMPREGO DE ÁCIDOS HIDROXÂMICOS NA EXTRAÇÃO DOS ÍONS  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$  e  $\text{V(V)}$  POR SOLVENTES ORGÂNICOS E SUA DETERMINAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E NA REGIÃO DO UV - VISÍVEL

TESE DE DOUTORADO

Francisco das Chagas Ferreira Clementino

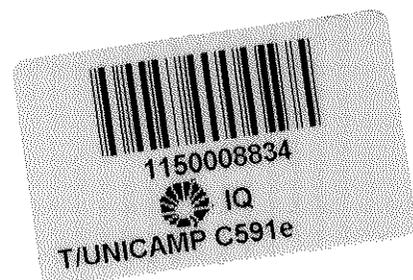
Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
Biblioteca

CAMPINAS - 1987



TESE-C591E



## R E S U M O

Emprego de ácidos hidroxâmicos na extração dos íons Co(II), Cu(II), Fe(III), Ti(IV) e V(V) por solventes orgânicos e sua determinação por espectrofotometria da absorção atômica e na região do UV-visível.

Aluno: Francisco das Chagas Ferreira Clementino

Orientador: Nivaldo Baccan.

Para o desenvolvimento do presente trabalho, sintetizou-se quatro ácidos hidroxâmicos, sendo dois derivados do fenilcinnamohidroxâmico e dois derivados do fenilbenzohidroxâmico. A N-benzoil-p-tolilhidroxilamina foi utilizada na extração e separação do cobre(II) e ferro(III), na faixa de pH de 7,0 a 10,0 e 1,0 a 6,0 em tolueno, respectivamente. Após a extração do cobre com o referido ácido hidroxâmico, adicionou-se etanol ao extrato na razão de 10% e determinou-se esse elemento por espectrofotometria de absorção atômica com leituras da fase orgânica na chama. Como o ferro e a N-benzoil-p-tolilhidroxilamina reagem formando um complexo de cor vermelho-alaranjado com uma absorvidade molar de  $5,2 \times 10^3$ , em  $\lambda_{\text{máx}}$  de 440 nm, julgou-se oportuno conduzir o estudo do sistema, a partir desse ponto por medidas espectrofotométricas. Com base nesse comportamento, elaborou-se uma sistemática analítica que mostrou ótimo desempenho num intervalo de concentração de 2 a 10  $\mu\text{gFe/ml}$ , segundo a curva de Ringbom. Este método foi aplicado na determinação de Fe(III) em cimento e em calcário dolomítico. O reagente N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina foi usado na extração e

separação de cobalto(II) e titânio(IV) em tolueno. A extração quantitativa para o cobalto ocorre no intervalo de pH de 8,5 a 9,5 e como esse sistema absorve na região do ultravioleta seguiu-se o mesmo procedimento adotado para o cobre. Para o titânio, ainda com o mesmo ligante, procedeu-se a estudos nos sistemas binários e ternários, com extrações quantitativas nas faixas de acidez de 8 a 11 M e  $10^{-2}$  a 11 M em HCl, respectivamente. Ambos os complexos mostraram absorção, mas sem bandas características em 380 nm; todavia, por conveniência, realizou-se as leituras em 390 nm. Os coeficientes de absorvidade molar calculados para ambos sistemas foram  $1,50 \times 10^4$  e  $3,07 \times 10^4$   $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Quanto a N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina, a mesma foi empregada na extração e separação do vanádio em sistemas binário e ternário, os quais apresentaram absorção máxima em 510 e 570 nm, na mesma faixa de acidez, isto é, de  $10^{-5}$  a 5 M em HCl. Os dados calculados com base nas curvas de calibração de ambos sistemas foram os seguintes: coeficientes de absorvidade molar de  $6,4 \times 10^3$  e  $7,6 \times 10^3$   $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ , o intervalo ótimo de concentração da curva de Ringbom ocorre de 0,008  $\mu gV(V)/ml$  e a sensibilidade, segundo Sandell, de 0,008  $\mu gV(V)/cm^2$  e 0,007  $\mu gV(V)/cm^2$ , respectivamente. Para os sistemas binários, envolvendo Co(II), Fe(III), Ti(IV) e V(V), foi feito um estudo de interferências.

## A B S T R A C T S

Use of hydroxamic acids for the extraction of Co(II), Cu (II), Fe(III), Ti(IV) and V(V) ions by organic solvents and their determination by atomic absorption or UV-visible Spectrophotometry.

Student: Francisco das Chagas Ferreira Clementino

Adviser: Nivaldo Baccan.

For this project four hydroxamic acids were synthesized, two being derivatives of phenylcinnamohydroxamic acid and two of phenylbenzohydroxamic acid. N-benzoyl-p-tolyhydroxylamine was used for the extraction and separation of Copper (II) and Iron (III) in toluene, in the pH ranges of 7.0 to 10.0 and 1.0 to 6.0, respectively. The copper extracted with this hydroxamic acid was determined by atomic absorption spectrophotometry, after adding ethanol (to 10% of the volume) to the organic solution. Since iron complexed with N-benzoyl-p-tolyhydroxylamine is colored red-orange, with a molar absorptivity of  $5.2 \times 10^3$  at 440 nm, it was determined by visible spectrophotometry. The concentration range for the determination of iron is 2 to 10  $\mu\text{gFe/ml}$  according to its Ringbom curve. This method was used to determine Fe(III) in cement and limestone. N-cinnamoyl-o-tolyhydroxylamine was used for the extraction and separation of cobalt (II) and titanium (IV) in toluene. The quantitative extraction of cobalt recurs between pH 8.5 and 9.5. The complex was determined by its ultraviolet absorption. Both binary and

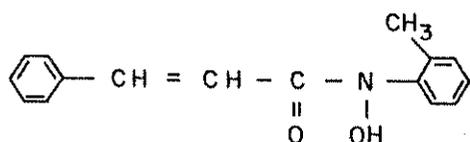
ternary systems were studied with titanium, obtaining quantitative extraction in 8 to 11 M HCl with binary system and between  $10^{-2}$  and 11 M HCl with the ternary system. Both complexes were determined spectrophotometrically at 390 nm, the molar absorptivities being  $1.50 \times 10^4$  and  $3.07 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , respectively. N-cinnamoyl-o-tolyhydroxylamine was also used for the extraction of vanadium (V) in binary and ternary systems. These complexes were extracted between  $10^{-5}$  and 5 M HCl and determined at 510 and 570 nm, respectively, with molar absorptivities of  $6.4 \times 10^3$  and  $7.6 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ringbom curves indicate the concentration range as 2.0 to 7.0  $\mu\text{gV(V)/ml}$  with sensitivities (according to sandell's definition) of  $0.008 \mu\text{gV(V)/cm}^2$  and  $0.007 \mu\text{gV(V)/cm}^2$ , respectively. Interferences were determined for the binary systems for Co(II), Fe(III), Ti(IV) and V(V).

I - P A R T E  
I N T R O D U Ç Ã O

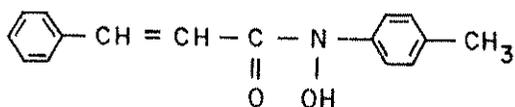
Os ácidos hidroxâmicos constituem uma interessante classe de reagentes, com amplo uso em Química Analítica. O grande número de propriedades analíticas desses ácidos e seus derivados, tem aumentado, substancialmente, as potencialidades dos métodos analíticos.

Após a década dos anos 50, a aplicação dos ácidos hidroxâmicos, N-aril-substituídos, na extração e determinação de metais, tem sido cada vez maior. A determinação de elementos traços ou de pequenas quantidades de impurezas, em muitos casos, requer, evidentemente, uma separação prévia entre os componentes da amostra. Neste caso, a extração por solventes, com auxílio dos ácidos hidroxâmicos, é útil para resolver problemas deste tipo. A própria técnica de extração, combinada à subsequente determinação espectroscópica (espectroscopia de absorção molecular ou atômica) da espécie de interesse, assegura, na maioria dos casos, uma alta sensibilidade, além de abrir possibilidades adicionais para aumentar a seletividade do método de detecção do complexo no extrato.

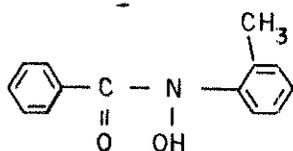
Os quatro reagentes utilizados neste trabalho, cujas fórmulas são colocadas a seguir,



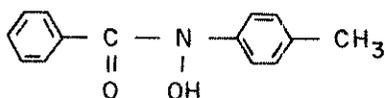
N-Cinamoil-o-tolilhidroxilamina (N-o-CTHA)



N-Cinamoil-p-tolilhidroxilamina (N-p-CTHA)



N-Benzoil-o-tolilhidroxilamina  
(N-o-BTHA)



N-Benzoil-p-tolilhidroxilamina  
(N-p-BTHA)

pertencem à classe dos ácidos hidroxâmicos e já se encontram na literatura; todavia, não há nenhuma informação quanto ao aproveitamento dos mesmos em extrações de cobalto(II), cobre (II), ferro(III), nem estudos comparativos de extração de complexos binários ou ternários de vanádio(V) e titânio(IV), tentando obter maior seletividade, bem como formação de complexos livres das interferências mais comuns, conforme descrito na literatura (82). Com esse propósito, lançou-se mão dos derivados do ácido tolilbenzohidroxâmico.

No presente trabalho, utilizou-se ainda os derivados do ácido tolilcinamohidroxâmico com o objetivo de aumentar a sensibilidade dos produtos de reações com os metais citados acima. Deu-se preferência ao uso desses compostos, tendo em vista que os mesmos aumentam consideravelmente o coeficiente de absorvidade molar de alguns complexos metálicos, em virtude da existência de dupla ligação entre os átomos de carbono do grupo carbonila e do fenil (134). Assim, este estudo, no qual usou-se a técnica de extração líquido-líquido, combinada a métodos espectrofotométricos e à espectroscopia de absorção atômica, tem por objetivo o aproveitamento dos reagentes N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina (N-o-CTHA), N-cinamoil-p-tolilhidroxilamina (N-p-CTHA), N-benzoil-o-tolilhidroxilamina (N-o-BTHA) e N-benzoil-p-tolilhidroxilamina (N-p-BTHA) para fins analíticos.

O trabalho compreende, em linhas gerais, os seguintes tópicos:

- I - Introdução;
- II - Considerações gerais sobre a extração por solvente e aplicação dos ácidos hidroxâmicos. Nesta parte, procurou-se evidenciar a literatura que serviu de base à realização dos testes;
- III - Parte experimental - Síntese e propriedades físicas dos ligantes. Deu-se, então, ênfase à preparação e identificação dos reagentes utilizados;
- IV - Resultado e discussão - Foi feito, inicialmente, o estudo quantitativo dos ácidos hidroxâmicos com os íons  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$  e  $\text{V(V)}$ . Deu-se destaque às curvas de extração e separação com as aminas *N*-cinamoil-*o*-tolilhidroxilamina e *N*-benzoil-*p*-tolilhidroxilamina, na determinação dos complexos dos metais  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Fe(III)}$ , através de medidas espectrofotométricas.

II - P A R T E

A EXTRAÇÃO POR SOLVENTES - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## II.1 - Considerações Gerais

A extração líquido-líquido de substâncias inorgânicas ocupa, atualmente, uma posição de destaque entre os principais métodos de separação físico-químicos. Esta prática encontrou ampla aplicação após a 2a. grande guerra, notadamente nos anos 50, onde os trabalhos sobre tecnologia nuclear deram grande impulso ao desenvolvimento dos métodos de extração. Isto possibilitou a descoberta e larga aplicação de novos extratores fosforilados (em particular, do fosfato de tri-n-butila) e, também, aminas de alto peso molecular. Outros extratores, formadores de quelatos como hidroxioximas, hidroxiquinolina e seus análogos e sais derivados de amônio quaternário (também usado em química analítica), ao contrário tiveram mais aplicação na indústria.

Na maioria dos casos, não é possível usar métodos de análise direta para determinar todos os elementos constituintes de uma amostra em elevados teores de concentração, sem interferências de outros componentes presentes nesta amostra. Assim, como primeira etapa da análise, efetua-se uma separação para preconcentração do elemento de maior interesse, especialmente quando se tratar de pequenas quantidades do metal. A extração por solvente é um processo simples, geralmente demanda equipamentos pouco sofisticados e pode ser facilmente automatizado quando necessário. Presentemente, não existe elemento que não possa ser extraído de uma solução aquosa por solvente.

orgânico, qualquer que seja a sua concentração. (165).

A extração, diferentemente de métodos cromatográficos, é usada não somente para separar e preconcentrar elementos, mas, também, como parte integrante de métodos híbridos de análise baseados na combinação-separação (concentração) e subsequente método de determinação. Se a moderna cromatografia gasosa serve como um método modelo para tal processo, incluindo separação cromatográfica de elementos, então a extração - quando combinada à espectroscopia, efetuando-se a determinação diretamente no próprio extrato - torna-se uma técnica tão eficiente quanto a cromatografia gasosa.

Pode-se, atualmente, estabelecer com bastante confiabilidade as condições de extração e separação de elementos, graças ao desenvolvimento da teoria de extração, síntese e estudo detalhado de novos extratores bem como disponibilidade de grande quantidade de dados sobre a extração de metais.

## II.2 - O Processo de Extração

Procede-se a extração com a finalidade de separar-se espécies de interesse, através do emprego de solventes adequados. O processo em si envolve a distribuição de um soluto (ou solutos) entre duas fases líquidas imiscíveis, sendo uma delas, em geral, a água. Trata-se de uma técnica muito versátil na separação de substâncias orgânicas e inorgânicas, onde, neste último caso, o produto resultante é sempre um complexo metálico

ou, mais especificamente, um quelato ou associação iônica.

### II.3 - Agentes Quelantes - características

A maioria dos reagentes orgânicos formadores de quelatos são ácidos que se ionizam em água. Possuem, na sua estrutura, átomos de O,N,P ou S, chamados átomos doadores ou ativos, por apresentarem um ou mais pares isolados de elétrons. Portanto, são reagentes capazes de formar ligações covalentes ou coordenadas com o íon metálico.

Os metais podem ser classificados segundo suas preferências por átomos de N,O,S ou P do agente quelante, o que, de certa forma, facilita ou orienta na escolha do reagente. (79).

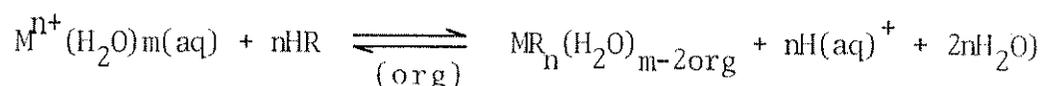
A medida da capacidade doadora do reagente orgânico é a basicidade do grupo doador. Na formação do complexo, há sempre uma relação de dependência entre o pKa e a constante de estabilidade do complexo. Frequentemente, o reagente é usado na forma ácida (-OH ou -SH), podendo perder ou ganhar prótons na quelação.

### II.4 - O Equilíbrio e a Eficiência da Extração

É prática na extração líquido-líquido usar o agente quelante dissolvido na fase orgânica e o metal na fase aquosa. Por outro lado, conforme se mencionou, os agentes quelantes

são ácidos fracos que se ionizam em água. Assim, ao se misturarem as duas fases, tem-se uma competição entre  $H^+$  e o  $M^{n+}$  pelo ligante. Nas condições adequadas, o  $M^{n+}$  desloca o  $H^+$  formando o quelato neutro (a carga do  $M^{n+}$  é neutralizada pelo ânion do reagente orgânico). Portanto, a reação de quelação pode ser afetada pelo pH, uma vez que o processo nada mais é que uma competição entre o  $H^+$  e o  $M^{n+}$ .

O processo de quelação-extração é geralmente apresentado pela seguinte reação:

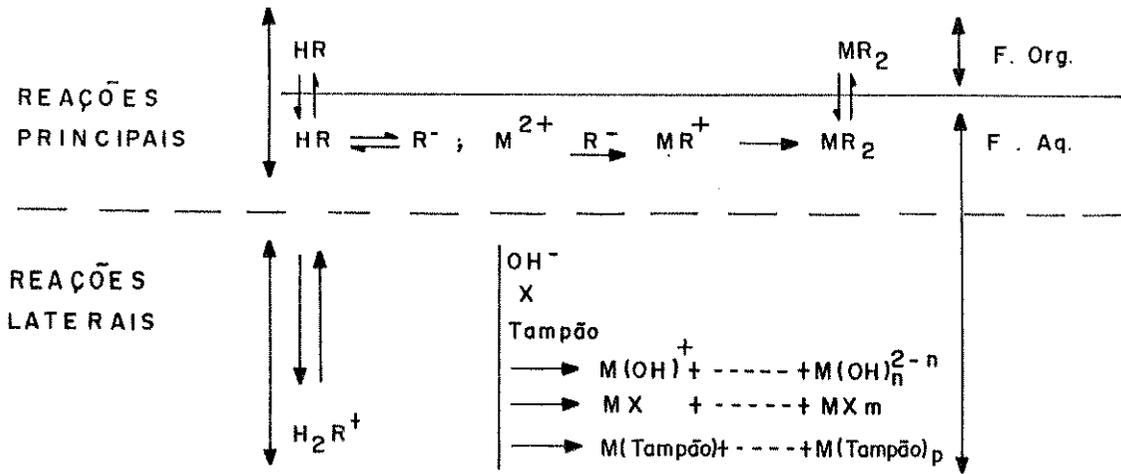


ou, simplesmente,



onde HR é tipicamente um ácido fraco, tal como a hidroxiquinolina, ácido hidroxâmico, etc.

A propósito, Betteridge e Hallam (39) sugerem o esquema ilustrado abaixo, referente a um íon de carga 2+ e um reagente orgânico (HR), capazes de perder ou ganhar prótons transformando-se em  $R^-$  ou  $HR^+$ , respectivamente.



Pelo esquema, a seqüência convencional é:

- passagem de  $HR$  (reagente orgânico) para a fase aquosa;
- dissociação de  $HR$  produzindo  $R^-$  (na fase aquosa);
- formação do quelato  $MR$ , neutro;
- passagem do quelato  $MR_2$  para a fase orgânica.

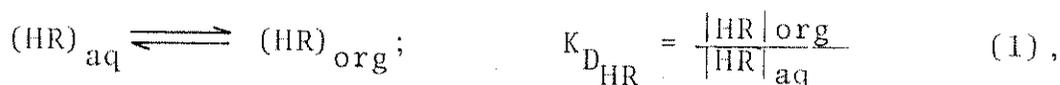
Segundo este esquema, a reação de complexação poderá ser dificultada:

- pela presença de  $H^+$  que compete com o  $M^{n+}$  na disputa de  $R^-$ ;
- pela presença de  $OH^-$  competindo com o  $M^{n+}$  para formar hidroxicomplexos carregados;
- pela presença de outros agentes complexantes (do tampão) concorrendo com o  $M^{n+}$ ;
- pela presença de agentes mascarantes (do tampão), disputando, também, o  $M^{n+}$ .

Assim, o processo geral da extração consiste de 4 eta-

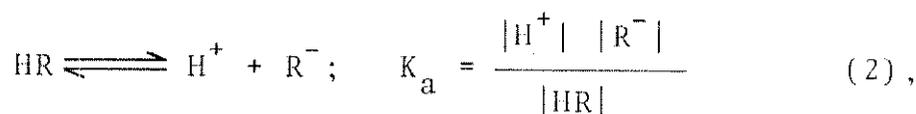
pas, tendo cada uma sua respectiva constante de equilíbrio, a saber:

1a. Etapa - Distribuição de HR (agente quelante) entre as fases orgânica e aquosa:



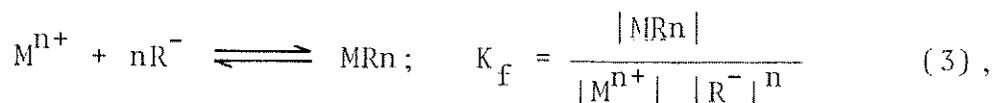
onde  $K_{D_{\text{HR}}}$  = Cte de distribuição de HR;

2a. Etapa - Ionização de HR na fase aquosa:



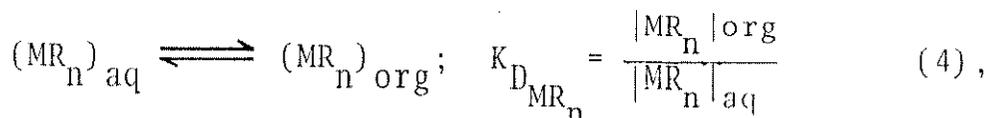
onde  $K_a$  = Cte de ionização de HR;

3a. Etapa - Formação do quelato neutro,  $\text{MR}_n$ :



onde  $K_f$  = Cte de formação do complexo  $\text{MR}_n$ ;

4a. Etapa - Distribuição do quelato neutro,  $\text{MR}_2$ , entre as fases orgânica e aquosa:



onde  $K_{D_{\text{MR}_n}}$  = Cte de distribuição do quelato  $\text{MR}_2$ .

Admitindo-se que a porção quelada do metal distribui-se totalmente na fase orgânica e que o quelato não está dissociado neste meio, pode-se, com base nas equações (2), (3) e (4), definir um outro parâmetro chamado Razão de Distribuição, expresso do seguinte modo:

$$D = \frac{|MR_n|_{org}}{|M^{n+}|_{aq}}$$

$$D = \frac{K_{D,MR_n} \cdot K_a^n \cdot K_f}{K_{DHR}^n} \times \frac{|HR|_{org}^n}{|H^+|_{aq}^n}$$

$$D = K \frac{|HR|_{org}^n}{|H^+|_{aq}^n} \quad (5)$$

A análise desta equação indica que:

- a razão de distribuição, D, independe da concentração do soluto, contudo a solubilidade do quelato na fase orgânica não deve ser ultrapassada;
- a razão de distribuição é cada vez maior quanto maior for a concentração de HR na fase orgânica e mais alcalino for o meio (menor  $H^+$ );
- a eficiência da extração pode ser afetada somente pela variação de HR e do pH. Ambos os efeitos tornam-se maiores à medida que n aumenta (aumento de pH = distribuição de  $H^+$ );

- quanto mais estável for o quelato (maior  $K_f$ ), tanto mais eficiente é a extração. Este princípio deve ser observado na separação de muitos metais;
- quanto maior for a constante de ionização do ácido fraco,  $K_a$ , e quanto menor for  $K_{D_{HR}}$ , tanto mais favorável será a extração;
- os efeitos de  $K_a$  e  $K_f$  devem ser considerados conjuntamente para uma série de agentes quelantes.

Outras indicações:

- em geral, quanto mais ácido (menos básico) for o reagente orgânico, menor será a sua estabilidade. Se o reagente orgânico tem tendência em perder prótons, ele também terá em perder metais. Portanto, quanto menos ácido (mais básico = melhor doador de elétrons) for o reagente orgânico, mais estável será o complexo e mais eficiente será a extração;
- na escolha do solvente orgânico, deve-se levar em conta, também, a sua densidade em relação à da água;
- a solubilidade do reagente orgânico e do quelato, em relação a metais diferentes, no mesmo solvente, assim como o pH, são fatores intimamente ligados. Deste modo, ditizona e seus quelatos são mais solúveis em  $\text{CHCl}_3$  que  $\text{CCl}_4$ . Portanto, as extrações com ditizona, em clorofórmio, exigem pH mais alcalinos (menos  $\text{H}^+$ ) que em  $\text{CCl}_4$ ;
- a eficiência de separação entre dois metais diferentes pode ser prevista com base na seguinte relação:

$$B = \frac{D1}{D2} = \frac{K_f (1) \cdot K_{D_{MR_n}} (1)}{K_f (2) \cdot K_{D_{MR_n}} (2)},$$

onde B = "fator de separação"; portanto, neste caso, a eficiência depende do  $K_f$  e da solubilidade relativa  $K_{D_{MR_n}}$  do quelato no solvente orgânico.

## II.5 - Porcentagem de Extração

A porcentagem de extração é um parâmetro de alto valor prático, servindo para mostrar a eficiência da extração. Matematicamente, expressa a relação percentual do metal na fase orgânica em relação à quantidade total inicial na fase aquosa. É obtida pela expressão abaixo:

$$\%E = E = \frac{M_{org}}{M_{aq} + M_{org}} \times 100$$

O tratamento dos dados analíticos, através da porcentagem de extração, permite uma abordagem mais simples da mesma. Quando a eficiência da extração se aproxima de 100%, a razão de distribuição, D, se aproxima do infinito como limite, ou seja, para variações em uma faixa compreendida entre 99 a 100%, o coeficiente de distribuição poderá variar de  $10^2$  até infinito. (115).

A razão de distribuição, D, e a porcentagem de extração (%E) estão relacionadas entre si pela seguinte expressão:

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

onde  $V_a$  significa volume da fase aquosa e  $V_o$ , volume da fase orgânica.

## II.6 - Classificação dos Sistemas de Extração

Existem várias classes de sistemas de extração, tornando-se difícil atribuir, a todos, categorias nitidamente definidas. No entanto, as classificações mais usadas acham-se baseadas no tipo de compostos extraídos (108, 114, 143) ou na natureza do agente extrator. (166).

Para que a extração seja quantitativa a solubilidade do complexo formado deve ser maior no solvente orgânico do que na fase aquosa. Nota-se que, em sistemas reais, o metal pode existir na forma de diferentes complexos e, frequentemente, os compostos desejados não ocorrem como tais na solução aquosa original, mas são formados durante a extração. Por isso, não fica claro qual o composto a ser considerado pelo estudo da solubilidade. Como há dificuldade em se determinar o composto a ser extraído, baseado apenas no estudo da solubilidade, é que se utiliza a química de extração com a finalidade de transformar o metal em um composto que seja extraído quantitativa e seletivamente através da criação de ótimas condições de formação desse composto, escolha de um solvente adequado e determinação das diferentes relações existentes no mesmo.

Entretanto, há regras que definem os sistemas de extração. Algumas delas consideram que uma espécie carregada não é transferida de uma fase aquosa para um solvente orgânico. Quando o metal está na forma iônica, ele deve primeiro ser transformado em um complexo neutro ou mesmo numa associação iônica com íon de carga oposta. Na extração de associação iônica, a carga do íon desempenha papel importante, pois a extração de cresce com o aumento da carga. Sob condições semelhantes, a extração de um íon monovalente é melhor que a de um divalente e, especialmente, melhor que um íon trivalente. Os compostos a serem extraídos devem ser de natureza hidrofóbica, razão por que suas moléculas não devem conter grupos livres, tais como hidroxilas ou carbonilas. A solvatação por moléculas do solvente extrator favorece a extração. Nesse caso, a natureza do solvente desempenha papel decisivo.

Finalmente, o tamanho das moléculas do composto a ser extraído é também importante. Em geral, quanto maior for o tamanho da molécula, melhor será a sua extratibilidade. Frequentemente, a extração de complexos é favorecida pela sua alta estabilidade.

A classificação proposta por Zolotov (165) sobre a natureza dos compostos extraídos é a mais completa e detalhada que se conhece sobre o assunto. Essa classificação é muito importante para avaliar a química do processo de extração. Segundo o autor, os compostos podem ser divididos em dois grupos, discutidos a seguir.

## II.6.1 - Sistemas de Extração de Compostos Não-Ionizados

### II.6.1.1 - Sistemas Covalentes Neutros

São compostos do tipo  $I_2$ ,  $AsBr_3$  e  $OsO_4$ . Um dos aspectos mais importantes para a extração dessas espécies é a solubilidade relativa, a qual deve ser maior na fase orgânica que na fase aquosa. O interesse prático desse sistema resulta do fato da extração desses compostos ser considerada bem seletiva quando é usado um solvente inerte não polar, a exemplo do tetracloreto de carbono ou benzeno.

### II.6.1.2 - Quelatos

Como exemplo, é possível citar os complexos do metal com beta-dicetonas, 8-hidroxiquinolinas, ditizonas e hidroxiximas, e outros.

### II.6.1.3 - Complexos Neutros (Mistos), Coordenadamente Solvatados

Nesse grupo, encontram-se os complexos de metal com esfera de coordenação mista, contendo ligante inorgânico e o reagente extrator neutro. Como exemplo, destacam-se os seguintes compostos:

$PdCl_2L_2$ , onde L é um reagente neutro, contendo um átomo de enxofre;

$\text{SeCl}_3(\text{TBP})_3$  ou  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$  onde TBP é uma molécula de fosfato de tri-n-butila.

Esses complexos são extraídos somente com reagentes ca

azes de entrar na esfera de coordenação interna do complexo. Dependendo do tipo do metal, reagentes com diferentes átomos ativos podem ser empregados. Por exemplo, metais alcalinos, zircônio e urânio apresentam afinidade por solventes contendo átomos de oxigênio; já para platina, mercúrio e bismuto, essa afinidade se torna mais intensa por solventes contendo átomo de enxofre.

## II.6.2 - Sistemas de Extração da Associação Iônica

### II.6.2.1 - Associação Iônica Coordenadamente não Solvatada

Estes compostos apresentam exemplos análogos à associação formada pelo cátion tetrafenilarsônico com o ânion perrenato coordenadamente não solvatado. Os sais de amônio quaternário podem ainda ser incluídos nesta associação. Os compostos típicos deste grupo são melhor extraídos com solventes de alta polaridade.

### II.6.2.2 - Ácidos Minerais

Esses ácidos são extraídos somente com solventes suficientemente básicos e aptos a reagir com o próton. Como exemplo, é possível citar aminas ou solventes contendo átomo de oxigênio com alta capacidade de doar elétrons, tais como fosfao

to de tri-n-butila e outros.

### II.6.2.3 - Complexos Metálicos Contendo Ácidos e Seus Sais

Esses compostos são do tipo  $H_nMX_{m+n}$ , onde M representa o metal, X um ligante monovalente, eletronegativamente carregado (como fluoreto, cloreto, cianeto e nitrato), e m significa a carga do metal. São exemplos desses compostos:  $HFeCl_4$ ,  $HNbF_6$  e  $HInI_4$ . Os complexos ácidos são extraídos somente com extractores contendo oxigênio altamente básico. Exemplo: cetonas, éteres, esteres ou aminas.

### II.7 - Composição dos Complexos Extraídos

Para se ter informações acerca dos complexos extraídos é importante determinar a sua composição mais provável. Para o caso dos quelatos é necessário estabelecer a relação metal/ligante.

Entre os métodos para determinação da composição de quelatos, os mais comumente empregados são: método da variação contínua (83), método da razão molar (162) e o método da razão das inclinações (Slope ratio method) (74). A principal vantagem desses métodos está na simplicidade da técnica experimental.

### II.7.1 - Método da Razão Molar

Esse método é um dos mais usados para determinar a composição de complexos em sistemas de extração, embora tenha sido usado, inicialmente, para sistema de uma só fase.

O método da razão molar, proposto por Yoe e Jones (162), consiste em medir a absorbância para uma série de soluções contendo concentrações fixas de um dos componentes e concentrações variadas de um outro componente. Obtem-se uma linha reta a partir da origem até o ponto em que estejam presentes quantidades equivalentes dos componentes, se o sistema obedece à Lei de Beer. Para complexos pouco dissociados, ocorrerá uma quebra bem definida na curva, exatamente no ponto em que é formada a máxima concentração do complexo.

### II.7.2 - Método da Variação Contínua

Esse método é muito empregado em estudo analítico para determinar a composição de complexos quelatos. Os estudos que mais contribuíram para o desenvolvimento desse método foram realizados por Job (83). Posteriormente, Vosburgh e Cooper colaboraram com algumas modificações no sentido de aperfeiçoá-lo. O método em questão foi usado, inicialmente, para determinar a relação metal/ligante em uma só fase e, posteriormente, em duas fases (81), desde que o complexo de interesse seja neutro e extraível num solvente orgânico. O referido método foi, ainda, utilizado por Gal (66) para determinar a composição de complexos mistos; sendo difícil sua aplicação para sistema de uma só

fase onde os componentes estão na relação 1:3 e 1:4, isso por que a fração do reagente assume valores muito próximos, isto é, da ordem de 0,75 e 0,80, respectivamente. O mesmo não ocorre em sistema de extração, porque raramente encontra-se relação maior que 1:4.

A teoria proposta (170) para o método de variação contínua pode ser apresentada do seguinte modo:

Considerando-se a reação  $A + nB = AB_n$ , onde A é um íon metálico e B um agente complexante, pode-se observar que

$$K_{eq} = \frac{|A| |B|^n}{|AB_n|}$$

Para soluções equimolares de A e B, mistura

das em proporções variadas, de maneira que a concentração de A mais a concentração de B sejam constantes, é possível mostrar que  $\frac{d(AB_n)}{dA} = 0$  para concentração máxima de AB e, nesse ponto,  $|B|/|A| = n$ . Para isso, um gráfico de absorvância contra concentração de um dos reagentes participantes mostrará um máximo no ponto onde as duas espécies estão presentes em concentrações que correspondem à razão existente no complexo. Se o gráfico obtido apresenta uma curva em vez de uma quebra aguda em seu máximo, esse comportamento é uma indicação de um complexo relativamente dissociado.

### II.7.3 - Método da Razão da Inclinação

Esse método foi proposto por Harvey e Manning (74), sendo utilizado inicialmente para sistemas de uma só fase e, posteriormente, para determinar a composição de quelatos extraí-

dos em solventes orgânicos (170).

Em sistemas usuais de 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 foi 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. Tal fato acontece também se a Lei de Beer é obedecida:

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

onde:

$A^*$  representa a absorvância;

$\epsilon$  é a absorvividade molar; e

$l$  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)<sub>1</sub> =  $\frac{\epsilon l}{m}$ . Um gráfico semelhante com A constante e B variando resultará numa (tangente)<sub>2</sub> =  $\frac{\epsilon l}{n}$  portanto:

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

Estes coeficientes permitem estabelecer a relação do metal para o ligante orgânico na molécula do complexo formado.

## II.8 - Combinação da Técnica de Extração com Outros Métodos de Determinação

Para essa combinação, torna-se conveniente dividir a extração em dois grupos distintos: no primeiro grupo, a extração é usada apenas como uma etapa auxiliar. Nesse estágio, os elementos traços, após a extração, são transferidos para solução aquosa por reextração ou mineralização do extrato. Assim sendo, a natureza do extrato ou do solvente não afeta praticamente o sinal analítico do elemento traço que é determinado, frequentemente, na solução aquosa. No segundo grupo, os elementos traços não são determinados diretamente no extrato (em alguns casos adiciona-se outro solvente). Nesse caso, a natureza e a concentração do extrator produzem efeitos sobre a grandeza e deslocamento do sinal analítico. Não se trata apenas de uma aplicação das duas técnicas - separação e determinação, mas, no caso limite, de verdadeiros métodos apontados como híbridos. Por exemplo, na análise de extrato orgânico por absorção atômica, estudou-se algumas propriedades importantes associadas à viscosidade de diferentes solventes orgânicos comparados com a água, sua combustibilidade, que apresentou-se marcante, vindo, por conseguinte, mudar o mecanismo do processo de chama. Na combinação da extração com determinação fotométrica, observa-se um quadro quase idêntico quando a determinação é realizada diretamente na fase orgânica.

Pode-se mencionar que é razoável combinar a extração - separação e concentração - com método de determinação de multielementos e vice-versa. Os métodos de determinação de monoele

mento fotométrico ou cinético, por exemplo, demandam, em muitos casos, o uso de extração individual para isolar e determinar o elemento traço.

A extração pode ser convenientemente combinada com muitos outros métodos de determinação. Entre eles, estão os métodos de luminescência, absorção atômica, emissão espectro-química, fluorescência de raio X, radioquímicos, eletroquímicos, cinéticos e outros. De maior importância são os métodos de extração combinados com determinação por espectroscopia de absorção atômica e molecular. A Tabela a seguir mostra a porcentagem de publicação dedicada à combinação de extração com os respectivos métodos de determinação:

TABELA I

Porcentagem de publicações sobre a técnica da extração combinada a métodos instrumentais de análise (165)

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO	%
- fotométrico	60
- absorção atômica	15
- baseado em radioquímica	8
- luminescência incluindo raio X	7
- emissão espectroquímica	3
- polarográfico	3
- outros	4

O maior número de publicações, segundo a Tabela I, refe

re-se à combinação da extração com determinação espectrofotométricas. Isto está relacionado com o maior conhecimento teórico dessa técnica, com a facilidade de acesso a diversos reagentes (muitos dos quais foram estudados detalhadamente), com a disponibilidade de equipamentos e, por fim, com a facilidade de manuseio dos métodos espectrofotométricos. Em seguida, vêm os métodos de determinação por espectroscopia de absorção atômica. A combinação dessas técnicas tem por objetivo melhorar a sensibilidade, seletividade e o limite de detecção.

O presente trabalho estuda a técnica de extração de elementos traços combinada à determinação espectrofotométrica e por absorção atômica, razão pela qual os outros métodos não são mencionados.

#### II.8.1 - Determinação Espectrofotométrica

Para o emprego da técnica combinada, geralmente aplica-se a extração para concentração do monoelemento de interesse ou então extraem-se os vários elementos subsequentemente. Nesse caso, raramente extrai-se a matriz; no entanto, a preconcentração é feita por meio de um reagente que forme um complexo colorido com o elemento a ser determinado. Em outros casos, empregam-se técnicas distintas com a participação de dois reagentes. Numa primeira etapa, usa-se um reagente mais seletivo para separar o elemento traço e, depois, adiciona-se um segundo reagente no extrato, o qual pode não ser seletivo; todavia, deve ser bastante adequado do ponto de vista fotométrico. Este procedimento é mais utilizado após a reextração ou destruição

do extrato.

Geralmente, vários metais que formam complexos podem ser transferidos para um extrato. Se os complexos têm diferentes espectros de absorção, então esses metais podem ser determinados fotometricamente, sem necessidade de recursos adicionais após a extração. Quando isso não acontece, outros procedimentos mais complicados podem ser empregados.

Na combinação com os métodos espectrofotométricos, usam-se diversos procedimentos para melhorar a sensibilidade, seletividade e limite de detecção, conforme descrição a seguir.

Quando o reagente interfere na região de absorção do complexo, o seu excesso é prejudicial à determinação analítica por causa de superposição dos espectros. Nesse caso, para eliminar a interferência e melhorar a sensibilidade, o reagente pode ser reextraído com uma solução aquosa de composição adequada,

Outra maneira de melhorar a sensibilidade do método consiste na extração com mistura de reagentes, onde se obtém complexos ternários de natureza diferente. Essa prática pode ser ilustrada pela extração do complexo misto de V(V) - N - hidroxi - N - p - clorofenil - N - (2 metil-4-clorofenil) - benzamida com tiocianato ou azida (88). Esse procedimento pode melhorar também o limite de detecção, como algumas vezes torna a determinação seletiva;

Quanto ao limite de detecção, é muito importante que se tenha um aumento do mesmo no decorrer da determinação. Isso é

possível desde que se use um reagente que forme complexo de elevado coeficiente de absorvidade molar. Métodos empregando extração de associação iônica com vários corantes têm aumentado, sobremaneira, os limites de detecção.

Outro aspecto para o qual deve-se voltar a atenção diz respeito à especificidade. É difícil encontrar um reagente ou grupo de reagentes que apresentem, simultaneamente, seletividade e especificidade. Porém, isso é possível pela combinação de técnicas. Tal procedimento, conforme mencionado, consiste na extração do elemento a ser determinado e no subsequente desenvolvimento de uma reação colorida, no extrato, pela adição de outro reagente. A variante desse método consiste na técnica de agitar o extrato com uma solução aquosa do reagente para promover uma reação fotométrica.

Existe outra maneira de promover uma reação fotométrica num meio contendo vários solventes, isto é, um meio aquoso-orgânico. Para a homogeneização da mistura, emprega-se álcool ou acetona, ou outro reagente adequado.

Nos casos em que há vários metais interferentes usa-se, comumente, uma dupla extração. A primeira serve para separar o elemento desejado dos interferentes. Depois, reextraí-se para medida direta do mesmo.

Métodos baseados nos esquemas de extração, reextração e determinação fotométrica, na fase aquosa são frequentemente usados. Esses métodos podem ser, sob certas condições, classificados como associação de extração com método fotométrico. Faz-se, em particular, restrição a esses métodos, porque o pri

meiro estágio do esquema de extração tem apenas o objetivo de separar o elemento.

Algumas vezes, recomenda-se a mineralização do extrato ou remoção do solvente por evaporação antes de determinação fotométrica. Este tratamento, contudo, torna a análise mais complicada e pode resultar em perda do elemento a ser determinado. Justifica-se tal procedimento nos casos onde o extrato ou solvente afetam significativamente a reação para fins fotométricos, modificando os parâmetros analíticos.

Metais com diferentes estados de oxidação podem ser determinados pela combinação dessa técnica com o método fotométrico. Esses procedimentos são baseados em extrações alternadas para metais de diferentes formas.

O progresso da combinação da técnica de extração com sua determinação fotométrica está relacionado com a descoberta de novos reagentes seletivos e sensíveis, apontando para um avanço nesse campo da química. Sem dúvida, outros métodos, que mostrem possíveis determinações fotométricas na fase orgânica, após a extração prévia do metal (com objetivo de separar ou concentrar), terão grande interesse na química analítica.

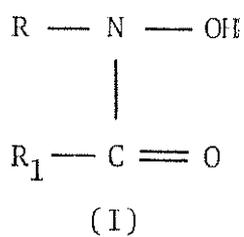
#### II.8.2 - Determinação por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).

O grande desempenho da técnica de extração com o método de absorção atômica está diretamente relacionado com os aspectos positivos que o método apresenta, quais sejam: bom limite

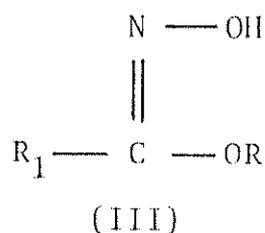
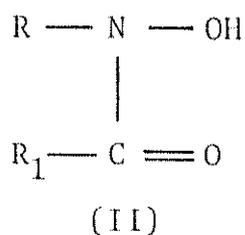
de detecção, seletividade e alta exatidão. Esse desempenho es tá também relacionado com a vantagem de ser possível utilizá-lo juntamente com a extração e separação do elemento a ser determinado. Entretanto, o maior êxito dessa combinação é ob tido com nebulização direta do extrato na chama. As vantagens desse procedimento, em comparação com a determinação do elemen to em solução aquosa, consiste em melhorar o limite de detecção, acelerar e simplificar a análise. Algumas vezes, quando usa-se um solvente orgânico adequado, a determinação pode ser realizada na ausência de gás combustível.

## II.9 - Aplicações Analíticas dos Ácidos Hidroxâmicos

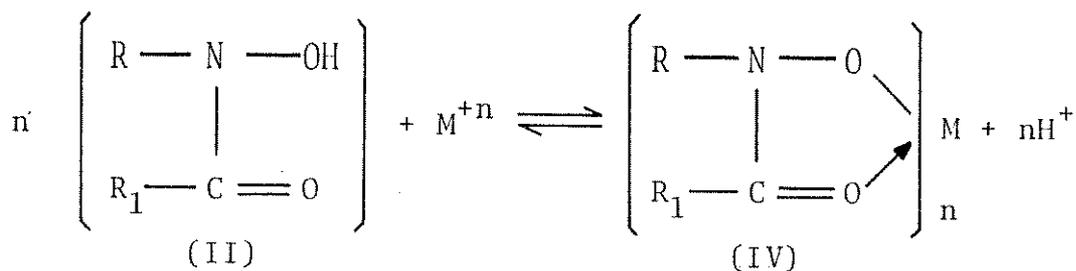
Os ácidos hidroxâmicos contêm um grupo funcional biden tado (I) que atende as exigências básicas para a formação do complexo com o metal. Esses compostos aparecem formando uma família importante de agentes quelantes.



Quimicamente, os ácidos hidroxâmicos são considerados como N-aril, derivados de hidroxilaminas (151, 161); estruturalmente, esses compostos podem ser representados sob duas formas tautoméricas (II) e (III).



A formação do complexo, pelo ácido hidroxâmico de estrutura (II), geralmente ocorre através do deslocamento do hidrogênio da hidroxilamina pelo metal e fechamento do anel, via oxigênio da carbonila, conforme equação abaixo:

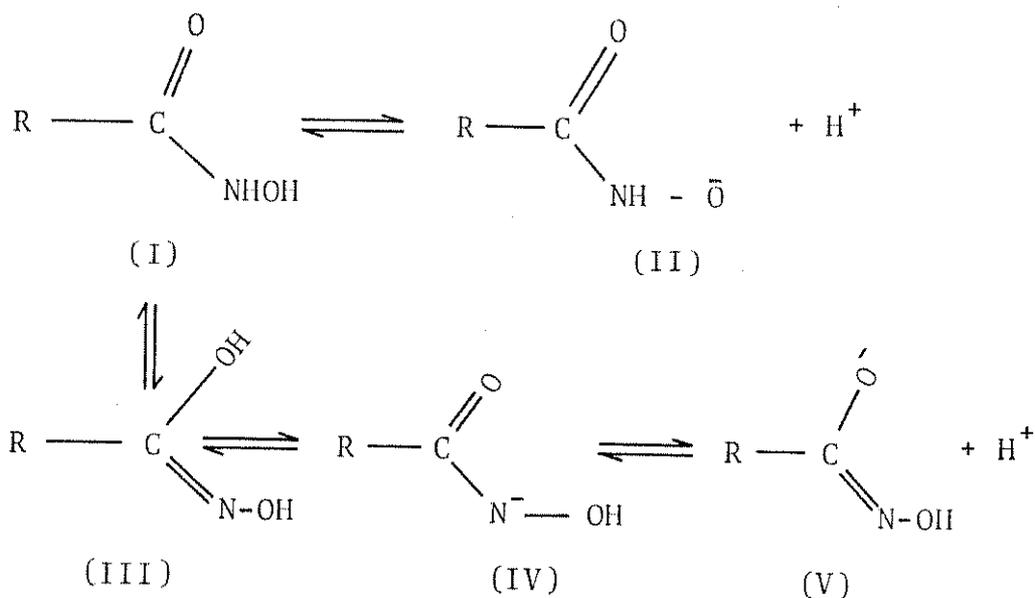


Os quelatos metálicos, formados com os ácidos hidroxâmicos, são neutros, podendo ser extraídos com vários solventes orgânicos inertes, imiscíveis em água.

De acordo com dados da literatura (3, 38) os ácidos hidroxâmicos, HA, N-substituídos existem em solução sob as formas:



onde os N-não-substituídos, dependendo da sua estrutura, dissociam de acordo com o seguinte esquema: (64)



Epstein e Straub (63) observaram a predominância da forma II em solução de ácido hidroxâmico alifático. Foi estabelecido para o ácido benzohidroxâmico que os ânions desse ácido existem nas formas II e IV, em quantidades aproximadamente equivalentes (64).

O precursor dos ácidos hidroxâmicos foi a N-benzoil-fenilhidroxilamina, sintetizado por Bamberger em 1919 (37), e suas potencialidades analíticas foram reconhecidas por Shome, 30 anos após sua descoberta, quando usou esse reagente para separação e determinação gravimétrica de alumínio, cobre, ferro e titânio (148). Musante (117) foi quem primeiro utilizou o ácido benzohidroxâmico, com sucesso, na detecção e determinação gravimétrica de cobre (II), níquel (II) e cobalto (II). Mathias (109), numa revisão sobre ácidos hidroxâmicos, sugeriu que estes compostos seriam úteis como reagentes colorimétricos. As potencialidades dos ácidos hidroxâmicos, na formação de quelatos com metais, já tinham sido reconhecidas, e algumas sepa

rações e extrações foram realizadas. Entretanto, foi Dyrsem (62) quem primeiro estudou o comportamento da extração por solvente dos complexos do BFHA com os metais urânio (VI), tório (IV) e lantânio (III). Posteriormente, Priyadarshini e Tandon (133) e Ryan (140) desenvolveram, independentemente, um método para extração de vanádio por clorofórmio e, subseqüentemente, determinação espectrofotométrica. Com pretexto de aumentar a sensibilidade dos métodos de extração na determinação de vários metais, alguns autores (61, 126) utilizaram a formação de complexos mistos de ácidos hidroxâmicos com outros ligantes ( $\text{NH}_4\text{SCN}$  e fenilfluorona) em clorofórmio. Priyadarshini e Tandon (134) mostraram que um aumento na conjugação, através de dupla ligação ( $-\text{CH} = \text{CH} -$ ) entre átomos de carbono do grupo carbonila e o fenil, nos ácidos hidroxâmicos, eleva consideravelmente o coeficiente de absorvidade molar nos complexos de vanádio. Isto pode ser verificado com os ácidos fenilhidroxânicos substituídos.

Além do uso de ácidos hidroxâmicos em determinações gravimétrica e espectrofotométrica, pode-se aplicar os ácidos cinamohidroxâmicos substituídos na extração de vários metais e em determinação polarográfica. Também o uso dos ácidos cinamohidroxâmicos substituídos foram estendidos às titulações amperométricas por muitos pesquisadores (67, 124, 126, 147).

As potencialidades analíticas desses compostos estão na sua aplicabilidade como método de separação e determinação de numerosos metais na análise gravimétrica, colorimétrica, espectrofotométrica, polarográfica e outras técnicas.

Nas análises gravimétricas de metais, destaca-se o N-fenilbenzohidroxâmico, que foi empregado na determinação de berílio (51), bismuto (57), cádmio (4, 95), cério (III) (152), cobalto (153), cobre (53), escândio (14), lantânio (54), magnésio (50, 58), mercúrio (56), molibdênio (154), níquel (153), nióbio (96, 99, 100, 101, 103, 104), tântalo (96, 99 - 101, 103, 104, 116), tório (36, 55), estanho (36, 141), titânio (85, 86, 96, 148), tungstênio (87), urânio (52) e zircônio (15, 142).

Como reagente espectrofotométrico, o ácido benzohidroxâmico foi o mais explorado pelos pesquisadores (106). A propósito, pode-se destacar a utilização desse composto como reagente do vanádio e sua aplicação em numerosas análises comerciais (84, 163). Ainda se empregou esse reagente na determinação de manganês (112, 113) e molibdênio (92).

No processo de extração, deve-se levar em consideração a natureza do reagente, pois a extração está relacionada com a extratibilidade dos quelatos formados. Levando-se em conta que o estado de equilíbrio, na formação do complexo em solução, é determinado pela ação competitiva entre os ligantes e moléculas de água, os complexos formados com diferentes composições e diferentes comportamentos, durante a extração, estão associados substancialmente com o número de moléculas de água na esfera de coordenação do metal. Aliás, foi observado (97) que o número de moléculas de água contidas no complexo depende da acidez da solução. A literatura registra (5-7, 17, 26-28, 110, 159) que complexos de certos metais com os ácidos hidroxâmicos N-substituídos são extraídos com solventes inertes como clorofórmio e benzeno, e que os complexos formados com os áci-

dos hidroxâmicos N-não-substituídos necessitam de solventes que contenham oxigênio na molécula, para que a extração seja completa pois a mesma depende da polaridade do solvente (8, 18, 30-32, 41, 72, 159).

As observações acima mostram que os complexos de muitos metais com os ácidos hidroxâmicos N-não-substituídos são coordenadamente insaturados, isto é, são complexos mistos do tipo  $Me(H_1R)_n(H_2O)_m$  (9, 43-45, 111, 136, 159) enquanto que os complexos formados com os N-substituídos são coordenadamente saturados. Citam-se, como exemplo, os complexos formados com BFHA (10, 16). Nos complexos formados com os ácidos N-não-substituídos, as bases orgânicas contendo átomos doadores ativos, como O e N, deslocam as moléculas de água desses compostos da esfera de coordenação do metal, formando, assim, um complexo misto que pode ser extraído por solvente orgânico, tais como clorofórmio, benzeno ou outro solvente inerte (76, 149). O efeito da base orgânica, nos complexos formados com os ácidos N-substituídos, consiste em aumentar o coeficiente de distribuição e em deslocar a escala de pH da extração na direção ácida (130, 132).

Foi observado que os ácidos hidroxâmicos com substituintes aromáticos são mais rápidos e mais facilmente extraídos por solvente orgânico do que os ácidos que possuem substituintes alifáticos. Os complexos produzidos pela reação entre vanádio (V) e ácidos hidroxâmicos aromáticos manifestam atividades espectrofotométricas mais intensas do que os complexos formados entre vanádio (V) e ácidos hidroxâmicos alifáticos (106).

Alguns pesquisadores (38) tentaram relacionar a estrutura

ra com a intensidade da banda de absorção produzida com alguns ácidos hidroxâmicos e o vanádio (V). Observou-se que, dos ácidos alifáticos, o ácido sorbohidroxâmico com sistema de dupla ligação conjugada dá origem a bandas mais intensas do que as produzidas com os ácidos contendo somente átomos de carbono saturado próximo ao grupo reativo. Dos ácidos hidroxâmicos estudados por Bass e Yoe, aqueles com substituintes alifáticos, tais como glicinohidroxâmico, monocloro, dicloro e tricloro-acetohidroxâmico, não deram reação com vanádio. A indisponibilidade de elétrons para a formação de complexo, devido à presença de átomos de cloro fortemente eletronegativo próximos aos grupos reativos, seria provavelmente a razão para o caráter não-reativo. Registra ainda o autor (38) que, dos ácidos hidroxâmicos aromáticos estudados, o 2-naftohidroxâmico produziu banda mais intensa que o benzo e o 1-naftohidroxâmico.

Ainda, vários ácidos hidroxâmicos foram indicados como reagentes colorimétricos para a determinação de vanádio. Como exemplo, pode-se citar: N-2-tenoil-p-tolilhidroxilamina e N-2-tenoil-o-tolilhidroxilamina (157). Entretanto, esses reagentes apresentam a inconveniência de não poderem ser aplicados na presença de titânio, molibdênio e tungstênio, quando utilizados na análise de pequena quantidade de vanádio. A N-benzoil-o-tolilhidroxilamina (105) aparece como um reagente seletivo e sensível para o vanádio, mas só depois de algumas alterações em que pode-se operar livre das interferências de titânio e da contaminação de platina proveniente do uso do cadinho na preparação de amostra.

Após algumas modificações do método é que esse reagente

foi usado para determinação de vanádio em rochas de silicatos e minerais (82). Posteriormente, aparece na literatura o trabalho de Pilkington e Wilson (129), com um novo procedimento para eliminar a interferência de titânio na determinação espectrofotométrica de vanádio em ilmenita com o ácido N-benzoil-fenilhidroxâmico.

Logo depois, foi reportado um novo método como sendo altamente sensível para a determinação espectrofotométrica de traços de vanádio com ácido N-o-metoxifenil-2-tenohidroxâmico na presença de alguns cátions como titânio, zircônio, ferro, lantânio, urânio e molibdênio. Esse método pode ser utilizado para determinação de vanádio em minerais, produtos naturais, nióbio e tântalo de alta pureza, ligas de aço, ligas não ferrosas e concentrados (1).

Uma parcela importante dos ácidos hidroxâmicos é constituída por derivados do cinamohidroxâmico. Vários trabalhos foram desenvolvidos com esses reagentes em diferentes ramos da química analítica.

Na análise gravimétrica, esses reagentes foram largamente empregados na determinação de vários metais. Majumdar e Mukherjee (102) utilizaram com sucesso o ácido cinamohidroxâmico na separação e determinação do nióbio na presença de outros íons. Várias aplicações com o ácido fenilcinamohidroxâmico foram feitas para determinar gálio (93, 94) na presença de outros metais; para separar e determinar zircônio (119) de ferro (III), alumínio e cromo; bem como para separar titânio e zircônio de gálio, índio, terras raras, ítrio e escândio; e efe-

tuar a determinação gravimétrica de ambos em diferentes acidez (121). Foi, ainda, usado para estabelecer as condições de se paração do titânio e zircônio (118, 119) de ferro (III), alu-mínio e crômio; e também para separar conjuntamente o titânio e zircônio por precipitação, do berílio e urânio (94) e por co-precipitação de ferro, alumínio e crômio (120).

A maior intensidade de cor desenvolvida com esses rea-gentes e o vanádio foi atribuída à conjugação de dupla ligação entre o anel benzênico e a carbonila do ácido hidroxâmico, como mencionado anteriormente. Ao serem conhecidas as qualidades desses compostos substituídos, diversos derivados do ácido ci namohidroxâmico foram sintetizados e empregados na extração de vários metais com determinação dos mesmos espectrofotometricamente.

Inicialmente, Priyadarshini e Tandon (134) desenvolve-ram um método altamente sensível e seletivo para vanádio com a cinamoilfenilhidroxilamina e efetuaram sua determinação, espec-trofotometricamente, com tolerância à grande quantidade de zir-cônio que interferia no método com benzoilfenilhidroxilamina e outros ácidos hidroxâmicos. A cinamoilfenilhidroxilamina foi, também, utilizada na extração por solvente e na determinação espectrofotométrica de nióbio (61), urânio (VI), (164), e fer-ro (III).

Bag e Khastagir (26, 28) estudaram os complexos de Ti (IV) com os ácidos fenilcinamohidroxâmico (FCHA) e cinamohidro-xâmico (CHA), usando técnica de extração, ambas em clorofórmio e álcool isoamílico. Zharovskii (164) estudou os complexos de

ferro com ácidos (FCHA) e (CHA) em vários pH, utilizando como solventes o clorofórmio e o álcool isoamílico.

Kowland e McLoan (139) estudaram os complexos de urânio-CHA em pH 9 (com  $\epsilon = 6,7 \times 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  em 380 nm); enquanto o FCHA forma complexo na região de pH 5,5 - 8,5 (com  $\epsilon = 1,6 \times 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  em 355 nm).

Além da utilização desses reagentes nas determinações gravimétrica e espectrofotométrica, pode-se, ainda, fazer a extração de vários metais com os derivados dos ácidos cinamohidroxâmicos e determiná-los polarograficamente. Algumas aplicações da polarografia, na determinação de metais, foram efetuadas após a extração dos mesmos em solvente orgânico adequado (125). Por essa técnica, o autor fez uso do ácido fenilcinamohidroxâmico (FCHA) para extrair o cobre (II) e o chumbo em rochas sedimentares, minerais, lamas e águas naturais e determiná-los polarograficamente. Pilipenko (128) ainda estudou a natureza da onda polagráfica do FCHA e seus complexos formados com o cobre (II) e chumbo em meio não-aquoso. Por fim, estudou o comportamento polarográfico de muitos complexos de metais com FCHA em vários solventes orgânicos e determinou, nesse sistema, o potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) dos complexos de In, Fe(III), Bi, Ga, Ti(III), Pb, Cu(II), Cd, V(V), Mo(VI), W(VI) e Ti(IV) em benzeno, etanol, clorofórmio e álcool amílico como solventes.

Esses reagentes foram, ainda, utilizados na determinação de vários metais em sistemas ternários com o propósito de se obter métodos mais sensíveis e seletivos.

Diversos métodos de extração e determinação fotométrica altamente sensíveis para titânio e vanádio foram desenvolvidos baseados no sistema  $Me^{n+} - HA - SCN$ . Por outro lado, diversos ácidos hidroxâmicos foram empregados em sistemas ternários com o tiocianato para determinação de titânio.

Afghan, Marryatt e Ryan (2) elaboraram um método utilizando a benzoilfenilhidroxilamina com o qual determinaram o titânio em aços. Outros ácidos hidroxâmicos utilizados nesse sistema e com o mesmo objetivo foram a N-acetilsaliciloil-N-fenilhidroxilamina (145), N-o-tolil-p-metoxibenzoilfenilhidroxilamina (68) e a N-clorofenil-3,4,5 - trimetoxicinamofenilhidroxilamina (11).

Constam também na literatura, trabalhos envolvendo ácidos hidroxâmicos na determinação de vanádio em sistema ternário V(V)-HA-SCN. Outros métodos envolvendo ainda ácidos hidroxâmicos foram desenvolvidos e utilizados para determinar vanádio (V) em amostras de diversos aços (30-32, 123) e em ilmenita, ligas e materiais geológicos (33, 34). Mais recentemente, aparece o ácido fenilcinâmohidroxâmico, em sistema ternário, como um método bastante promissor para vanádio (V) (19).

Essa classe de reagentes encontra, ainda, larga aplicação na bioquímica e medicina (46), no processo tecnológico de importantes matérias-primas, como, por exemplo, combustível nuclear, sendo igualmente usados para purificar solventes de produtos de decaimento para flotação e como inibidores de corrosão (64).

Levando-se em conta as informações anteriores, outras

tentativas podem ser feitas no sentido de elaborar novos métodos de análise para uma grande variedade de metais. Pode-se, ainda, explorar a síntese de novos compostos ou introduzir grupos aromáticos nos compostos já existentes com vistas a obter-se reagentes mais seletivos e sensíveis para a determinação de cátions metálicos.

Como existe um grande número de compostos sintetizados, mas ainda não estudados com fins analíticos, pode-se aproveitar esses reagentes, em vários sistemas ternários, tentando-se obter métodos mais sensíveis e seletivos na extração, separação e determinação de metais por métodos espectrofotométricos, absorção atômica, polarografia, ou outra técnica combinada à extração.

III - PARTE  
E X P E R I M E N T A L

### III.1 - Instrumentação e Procedimentos

#### III.1.1 - Medidas Espectrofotométricas

A obtenção dos espectros no visível e ultravioleta 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 infravermelho Perkin-Elmer, modelo 180, foi usado para obter-se os espectros dos compostos na região do infravermelho.

Um espectrofotômetro de absorção atômica, modelo Zeiss FMD-3, foi empregado para as determinações de ferro, cobalto e cobre.

#### III.1.2 - Medidas de pH

As medidas de pH foram feitas em um pHmetro Micronal, modelo B221, com eletrodo combinado de vidro-calomelano.

#### III.1.3 - Medidas de Volume

Os volumes das soluções padrão foram transferidos por

meio de uma microbureta Metrohm, de pistão, utilizando-se ponteiros de 0,5000 e 5,000 ml.

#### III.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 Finigam, modelo 1015 - série 1400.

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, usou-se celas de vidro de 10 mm.

### III.2 - Reagentes e Soluções

#### III.2.1 - Reagentes

Todos os sais, ácidos, solventes orgânicos e demais reagentes empregados nos testes eram de grau analítico e de procedência Baker, Carlo Erba e Merck.

#### III.2.2 - Soluções-Padrão

As soluções-padrão foram preparadas segundo os procedi

mentos usuais e constantes da literatura (21, 91, 146). Para fins de melhor clareza, será feito a seguir um breve relato sobre cada solução.

#### III.2.2.1 - Solução-Padrão de Ferro (III)

Dois gramas (2,000g) de fio de ferro foram atacados com 15 ml de ácido nítrico concentrado, 7,5 ml de água e aquecido até dissolução total. O volume foi elevado a 1.000 ml após adição de 6,5 ml de  $\text{HNO}_3$  para manter o meio ácido (aproximadamente 0,10 M). A concentração final foi de 2000 microgramas de ferro por mililitro.

#### III.2.2.2 - Solução-Padrão de Cobalto (II)

Foi preparada a partir de 9,8765 g do sal de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dissolvido em 6,5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado e o volume completado a 1.000 ml, obtém-se pH aproximadamente igual a 1,0. Esta solução foi padronizada por titulação direta com muxerida. A concentração final foi de 1811 microgramas de  $\text{Co}(\text{II})$  por mililitro.

#### III.2.2.3 - Solução-Padrão de Cobre (II)

Foram tomados 2,0108 g de cobre metálico a 99,8% em pureza e atacados diretamente com 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 5 ml de água. Juntou-se, em seguida, 6,5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado para manter o meio ácido (aprox. 0,10M) e completou-se o volu-

me para 1.000 ml. A concentração final foi de 2007 microgramas de cobre (II) por mililitro.

#### III.2.2.4 - Solução-Padrão de Titânio (IV)

1,2053 g de  $TiO_2$  foram fundidas com 10 g de pirossulfato de potássio num cadinho de platina, por 10 minutos. A seguir, a massa sólida foi resfriada e dissolvida lentamente (sem secar) em  $H_2SO_4$  6%. Esta solução foi filtrada e diluída a 500 ml e a seguir foi padronizada por gravimetria com cupferron. A concentração final foi de 1210 microgramas de Ti(IV) por mililitro.

#### III.2.2.5 - Solução-Padrão de Vanádio (V)

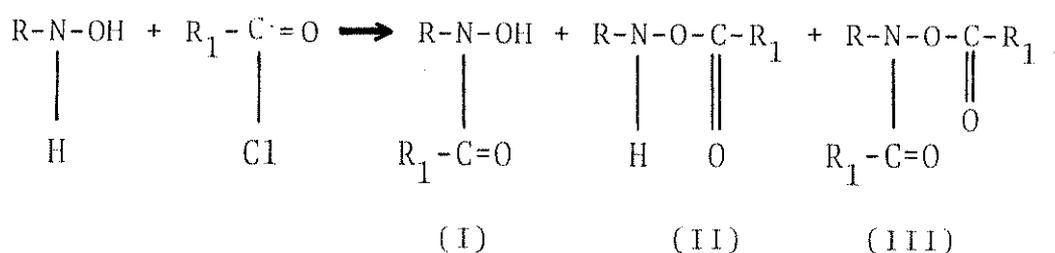
Preparada a partir de 1,4689 g de  $NH_4VO_3$  dissolvidos em 500 ml de água e padronizada gravimetricamente pelo método do cupferron. A concentração final da solução foi de 1255 microgramas de V(V) por mililitro.

### III.2.3 - Considerações Gerais Sobre a Síntese dos Ácidos Hidroxâmicos

Os ácidos hidroxâmicos são preparados a partir de cloretos de ácidos em reação com a hidroxilamina ou seus derivados. O método de preparação desses ácidos vem sofrendo certas modificações, tais como a introduzida por Tandon e Battacharyya (158), a partir da reação da N-arylhidroxilamina com o cloreto de ácido em solução etérea à baixa temperatura. Esse procedimento, todavia, é bastante moroso, em virtude da separação

dos derivados (mono do di-substituído) com hidróxido de amônio e subsequente tratamento com ácido clorídrico. Para suprimir essa dificuldade, Priyadarshini e Tandon (135) fizeram nova adaptação com base nos reagentes, porém em proporções equimolares a 0°C, em suspensão de bicarbonato de sódio, da qual obtiveram ácidos hidroxâmicos em maior rendimento experimental.

Em ambos os casos resultam os seguintes produtos:



Os quais podem ser separados com hidróxido de amônio concentrado ou hidróxido de sódio 5-10%, tendo em vista que as formas II e III são solúveis em solução alcalina. Recomendam os autores o uso de proporções estequiométricas entre os reagentes N-arilhidroxilamina e o cloreto ácido, uma vez que o excesso deste provoca aumento do di-derivado, enquanto um excesso da amina acarreta contaminação do produto final, com difícil remoção da mesma.

#### III.2.4 - Considerações Gerais Sobre a Síntese dos Cloretos de Ácido

Os cloretos de ácido são obtidos pela substituição da hidroxila, contida no grupo carboxílico, por ânions cloretos oriundos, em geral, dos seguintes reagentes: tricloreto de fós

foro ( $\text{PCl}_3$ ), pentacloreto de fósforo ( $\text{PCl}_5$ ) e o cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ). Normalmente dá-se preferência ao uso do cloreto de tionila por questão prática, uma vez que os produtos formados são gasosos e de fácil arraste.

#### III.2.4.1 - Síntese dos Cloretos de Ácidos a Partir do Tricloreto de Fósforo (75)

Em balão de fundo redondo, colocam-se 0,4 mol do cloreto fosforoso e 1 mol de ácido carboxílico. Agita-se o conteúdo várias vezes e deixa-se repousar em ambiente livre de umidade. Outra alternativa consiste em aquecer a mistura em banho-maria a  $50^\circ\text{C}$  sob refluxo por 3 horas. Neste caso a mistura forma duas fases e o ácido fosforoso é separado por decantação, sendo o cloreto de ácido obtido por destilação fracionada do líquido (se necessário, pode-se destilar diretamente à vácuo, na presença do ácido fosforoso). O ponto de ebulição do cloreto de ácido é abaixo de  $150^\circ\text{C}$ .

#### III.2.4.2 - Síntese dos Cloretos de Ácidos a Partir do Cloreto de Tionila

Juntam-se 1,5 mol de cloreto de tionila por grupo carboxílico, mais algumas gotas de piridina ou dimetilformamida para catalisar a reação. Leva-se à ebulição sob refluxo, com ausência de umidade, até cessar a evolução do gás. O excesso do cloreto de tionila é destilado, em banho-maria. Finalmente, o cloreto de ácido é destilado a vácuo. Aquecimento excessivo

pode decompor o composto.

### III.2.5 - Síntese do Cloreto de Cinamoila

Toma-se 0,34 mol de ácido, 0,50 mol de cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) e 8-9 gotas de piridina, em balão de fundo redondo. A mistura é levada a banho-maria, com refluxo e ausência de umidade, até cessar a evolução de gás. Em seguida, destila-se o cloreto de tionila, a vácuo. O cloreto de cinamoila foi então cristalizado em éter de petróleo de ponto de fusão 50-60°C (89).

### III.2.6 - Síntese dos Ácidos Cinamoil e Benzoil; orto e para-Tolilhidroxilamina

Antes da preparação do N-o-CTHA, N-p-CTHA, N-o-BTHA e do N-p-BTHA, foi feita a síntese das arilhidroxilaminas através da redução do respectivo nitro composto com o zinco metálico em meio de cloreto de amônio (160). As N-arilhidroxilamina assim obtidas foram acopladas "in situ" com os cloretos de ácido para fins de obtenção dos ácidos acima referidos.

As N-arilhidroxilaminas recém-preparadas foram acopladas em quantidades equimolares do cloreto de ácido à baixa temperatura (0-5°C), em meio de éter etílico, contendo um pequeno volume de uma suspensão aquosa de bicarbonato de sódio, que serve para neutralizar o ácido clorídico formado na reação. Nestas condições, o produto obtido pode ser facilmente purificado por meio de duas ou três cristalizações em solução alco-

ólica ou numa mistura de benzeno e éter de petróleo.

Tendo em vista as dificuldades de separação das N-aril hidroxilamina (42), resolveu-se preparar a N-benzoil-o-tolilhidroxilamina a partir da reação entre a o-tolilhidroxilamina e o cloreto de benzoila, conforme está descrito abaixo.

30g de o-nitrotolueno foram misturados com 20 ml de água destilada, 30 ml de álcool etílico e 2 g de cloreto de amônio; adicionou-se à mistura, vagarosamente, 30 g de zinco em pó, sob rigorosa agitação, durante pouco mais de 30 minutos. A mistura foi filtrada a quente, lavada inicialmente com 10 ml de éter etílico e finalmente lavada com água. O filtrado foi esfriado em banho de gelo, diluído para 200 ml com água destilada e alcalinizada ligeiramente com bicarbonato de sódio. Foram adicionados, gota a gota, também sob rigorosa agitação 15 g de cloreto de benzoila. A solução de tolilhidroxilamina foi conservada alcalina com bicarbonato de sódio. A agitação prolongou-se por mais 1 hora. Durante o curso da reação, a presença da hidroxilamina livre era testada, colocando-se uma gota da solução num 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. O sólido resultante foi filtrado e lavado, e, então, triturado com solução a 10% de bicarbonato de sódio gelada, e novamente filtrado e lavado com água. O produto sólido, assim obtido, foi extraído com solução de amônia líquida a fim de separar o produto monoderivado do biderivado; a solu-

ção amoniaca foi colocada num banho de gelo e sal e precipitada com ligeiro excesso de ácido sulfúrico (1:5). O produto foi filtrado sob sucção, lavado com água e cristalizado numa mistura de água e álcool.

As orto-e p-benzoil-tolilhidroxilamina, N-cinamoil-p-tolilhidroxilamina foram preparados pelo mesmo procedimento.

### III.2.7 - Caracterização dos Ácidos Hidroxâmicos

A comprovação dos ácidos hidroxâmicos sintetizados foi feita através de suas reações características com o vanádio (V), em meio fortemente clorídrico. A pureza dos mesmos foi comprovada por métodos físicos (ponto de fusão), conforme mostra a Tabela II e por espectroscopia de UV e IR, de acordo com as Tabelas III e IV.

Os compostos recristalizados mostram-se muito pouco solúveis em água, porém são solúveis em benzeno, álcool iso-amílico, n-butílico, metílico, etílico, metil-iso-butilcetona, tetracloreto de carbono e clorofórmio.

Os pontos de fusão constantes da literatura referem-se a compostos recristalizados numa mistura de benzeno e éter de petróleo, com exceção do 3º. Todos os compostos utilizados no presente trabalho foram recristalizados numa mistura de água e álcool, e secados a vácuo, sendo seus pontos de fusão registrados no aparelho Reichert, Áustria Nr. 326448.

TABELA II  
Pontos de fusão de ácidos hidroxâmicos

COMPOSTOS	P.f (°C)	P.f (°C)
	Encontrado	Literatura
1 - N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina	142-144	141 (*)
2 - N-cinamoil-p-tolilhidroxilamina	157-160	159(**)
3 - N-benzoil-o-tolilhidroxilamina	102-104,5	104 (*)
4 - N-benzoil-p-tolilhidroxilamina	110-112	111(**)

Ref.: (\*) -42, (\*\*) -158

TABELA III

Valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  no ultravioleta (UV) referentes a ácidos hidroxâmicos sintetizados

COMPOSTOS	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	
	Encontrado	Literatura
1 - N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina	285	282 (*)
2 - N-cinamoil-p-tolilhidroxilamina	290	290 (**)
3 - N-benzoil-o-tolilhidroxilamina	265	-
4 - N-benzoil-p-tolilhidroxilamina	270	270 (**)

Ref.: (\*) - (42), (\*\*) - (158)

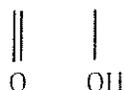
TABELA IV

Absorção característica de ácidos hidroxâmicos na região do infravermelho. Espectros tomados em pastilhas de KBr.

COMPOSTOS	Encontrado (cm <sup>-1</sup> )		Literatura (cm <sup>-1</sup> )	
	D(O-H)	D(C=O)	D(OH)	D(C=O)
1 - N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina	3180	1645	-	1655 (*)
2 - N-cinamoil-p-tolilhidroxilamina	3150	1580	-	-
3 - N-benzoil-o-tolilhidroxilamina	3100-3200	1620	3130	1630 (**)
4 - N-benzoil-p-tolilhidroxilamina	3420	1610	3420	1635 (**)

Ref.: (\*) - (42); (\*\*) -155

Foram identificadas, nos espectros dos compostos sintetizados, as bandas mais características dos grupos funcionais dos ácidos hidroxâmicos, -C - N-, referentes às vibrações de es



tiramento 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 sobreposição de vários outros modos de vibração e também devido à indisponibilidade de dados sistemáticos sobre a determinação destas bandas.

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

### III.2.8 - Tratamento das Amostras Padrão para Medidas de Eficiência das Extrações

Quantidades padrão de Co(II), Cu(II) e Fe(III), Ti(IV) e V(V), variando de 50 a 100  $\mu\text{g}$ , foram transferidas para 10 ml de fase aquosa em acidez apropriada e misturadas a 5 ml do solvente contendo o reagente na concentração 0,01 M. Inicialmente, testou-se o tetracloreto de carbono e, finalmente, pela ordem clorofórmio e tolueno. Geralmente, agitava-se o sistema por 10 a 20 minutos, para então proceder-se a separação das fases através de funil apropriado de 60 ml. Recolhiam-se as fases em bêqueres de 50 ml, postos a evaporar em banho-maria e levados à destruição do componente orgânico.

#### III.2.8.1 - Destruição da Matéria Orgânica

Foi feita, por digestão úmida, através de ataque com ácidos sulfúrico, nítrico e perclórico concentrados. Testaram-se 2 procedimentos. Inicialmente, foram usados os ácidos sulfúrico e nítrico. A mistura foi aquecida em placa de aquecimento, brandamente, no início, até coloração amarelo-clara; o aquecimento foi aumentado, em seguida, para eliminação total do ácido nítrico (até o aparecimento de fumos brancos de  $\text{SO}_2$ ) evitando secura. A solução sulfúrica, ligeiramente amarelada, com alguns resíduos negros, foi resfriada, lentamente, após o que foram adicionados 1-2 ml de ácido nítrico concentrado e gotas de ácido sulfúrico até tornar o meio incolor. Essa operação foi repetida por várias vezes, demandando maior consumo de

ácido e tempo do que o registrado pela literatura (22). Além dessa inconveniência, no sistema estudado, teve-se outra relacionada ao alto ponto de ebulição do ácido sulfúrico ( $338^{\circ}\text{C}$ ). Por causa dessas dificuldades, desprezou-se o procedimento ora descrito para utilizar-se a digestão, pelos ácidos nítrico e perclórico, resumida a seguir:

Juntaram-se, a ambas as fases, 5 ml de ácido nítrico concentrado, aquecendo-se a mistura em placa de aquecimento até quase secura. Juntaram-se mais 5 ml de ácido nítrico concentrado, 1 ml de ácido perclórico e mais aquecimento, obtendo-se um produto incolor em 90 minutos, aproximadamente. Quando necessário, juntava-se pequena quantidade de ácido nítrico e algumas gotas de ácido perclórico. Com isso a solução tornava-se incolor. O baixo ponto de ebulição do ácido nítrico (em torno de  $120^{\circ}\text{C}$ ) facilita a sua remoção, mas prejudicava a oxidação, tornando-a menos completa. Daí o emprego do ácido perclórico, que continua o processo de oxidação após a remoção do ácido nítrico, se bem que o sistema fica sujeito a risco de explosão.

#### III.2.8.2 - Medida da Eficiência da Extração

Terminada a destruição da matéria orgânica, passou-se à preparação da solução para a análise. Às frações de Co(II), Cu(II) e Fe(III), foi adicionada 0,5 ml de ácido nítrico 1:1. Após rápido aquecimento, a solução foi transferida para balão de 25 ml e o volume completado com água deionizada. As leituras de absorção atômica foram realizadas, tendo como referência uma

curva de calibração para cada metal nas mesmas condições da amostra padrão.

A medida de eficiência de extração para titânio e vanádio foi feita por espectroscopia de absorção molecular. Utilizou-se o método descrito por Sandell (144) para medida de absorção do complexo de titânio, com água oxigenada em 425 nm. Para o vanádio, aplicou-se o método espectrofotométrico proposto por Budevsky e Johnova (47) que usa o piridil-azo-resorcinol (PAR), realizando-se a leitura em 545 nm. Em ambos os casos usou-se curvas de calibração nas mesmas condições do padrão.

IV - PARTE  
RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### IV.1 - Estudo Preliminar Qualitativo dos Complexos de Co(II), Cu(II), Fe(III), Ti(IV) e V(V) com os Ácidos Hidroxâmicos

##### IV.1.1 - Observações sobre o Comportamento Espectrofotométrico

Os estudos foram conduzidos na faixa de pH mais favorável à formação do complexo e a sua melhor extração pelo solvente.

A condição mais favorável para o estudo de complexos de íons metálicos, por via espectrofotométrica, se dá quando nem o cátion nem o complexante apresentam banda de absorção na região em que o complexo formado absorve. Sendo assim, o passo inicial para o estudo dos sistemas em questão foi, obviamente, verificar se os mesmos atendiam essas exigências.

Assim, o metal e o ácido hidroxâmico foram postos a reagir em tubos de ensaio, para fins de observações quanto à formação de complexos coloridos. Nos casos positivos, passou-se à fase seguinte que consiste em tratar-se 25 a 100  $\mu\text{g}$  do íon metálico (em funil de separação de 60 ml) com 5 ml do reagente sintetizado, na concentração 0,01 M em solvente apropriado, ajustando-se, antes, a acidez da solução aquosa do íon metálico. Depois de agitar-se a mistura por 5 a 10 minutos, procedeu-se a separação das fases e secagem da fase orgânica, em sulfato de sódio, anidro. A seguir, o volume do extrato colorido foi diluído para 25 ml com o mesmo solvente, tendo como fi-

nalidade a realização de ensaio espectrofotométrico.

#### IV.1.1.1 - Sistemas Binários do Co(II), Cu(II), Fe(III) e V(V)

Os testes acima descritos revelaram que o cobre (II) e o cobalto (II) formam complexos azul-esverdeado e amarelo-palha com N-o-BTHA e N-o-CTHA, respectivamente, podendo os mesmos serem extraídos tanto em clorofórmio quanto em tetracloreto de carbono e tolueno. Todavia, notou-se que, na faixa de concentração do metal acima estudado, os complexos mostraram apenas bandas pouco intensas na região do visível.

Em virtude de extratos incolores ou fracamente coloridos encontrarem pouca aplicação na determinação direta de metais por espectrofotometria no visível, foram os mesmos deixados à parte, para realização de estudos posteriores, através de espectroscopia de absorção atômica.

Quanto ao ferro(III) e vanádio(V), observou-se que os mesmos produzem complexos coloridos com os reagentes acima referidos, sendo melhor extraídos em clorofórmio e tolueno. A Tabela V contém o  $\lambda_{\text{máx}}$ , bem como as condições experimentais de obtenção dos referidos complexos.

TABELA V

Condições experimentais para obtenção dos  $\lambda_{\text{máx}}$  de complexos binários de ferro(III) e vanádio(V) com os reagentes sintetizados

COMPOSTO	ÍON	ACIDEZ		COR DO EXTRATO	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	SOLVENTE
		pH	HCl (M)			
N-p-BIHA	Fe(III)	1-6	-	vermelho-alarajado	440	tolueno
N-o-CIHA	V(V)	-	1-5	azul-violeta	510	clorofórmio
N-o-CIHA	V(V)	-	1-5	azul-violeta	513	tolueno

Evitaram-se medidas em comprimento de onda abaixo de 350 nm porque tanto os solventes orgânicos como os próprios ligantes absorvem nessa região.

A Figura 1 mostra a superposição de espectros dos sistemas apresentados na Tabela V. Além das condições citadas na referida Tabela, adicionou-se ainda tartarado de potássio a 5% à solução, contendo os íons férricos com finalidade de complexar tais íons, evitando a sua hidrólise e permitindo condições favoráveis à formação posterior do complexo com o ácido hidroxâmico. Nessas condições, verifica-se que o complexo de vanádio(V), extraído em tolueno, mostra uma banda de absorção em 513 nm enquanto o mesmo complexo, extraído em clorofórmio, apresenta maior intensidade de absorção em 510 nm, para mesma concentração metálica. O deslocamento hipsocrômico observado corre por conta de ser o clorofórmio um solvente mais polar do que o tolueno (168). Quanto ao deslocamento hipercrômico, o

mesmo indica que a extração em clorofórmio confere maior sensibilidade à determinação. Em relação ao ferro, observa-se o aparecimento de intensa banda de absorção na região de 440 nm, com extração efetuada em tolueno.

#### IV.1.1.2 - Sistemas Ternários do Ti(IV) e V(V)

Para fins de maior eficiência da extração do sistema Ti(IV)/N-o-CTHA, a mesma tem de ser efetuada em meio fortemente ácido. No presente caso, usou-se ácido clorídrico de concentração 8 - 11 M; todavia os referidos complexos absorvem, apenas, fracamente, na região do visível, não exibindo banda de absorção característica nessa região.

Sabe-se, entretanto, que complexos binários de titânio(IV) e de vanádio(V), quando na presença de tiocianato, como segundo ligante, formam sistemas ternários, os quais podem ser extraídos tanto em clorofórmio quanto em tolueno, sendo que somente o vanádio(V) apresenta banda de absorção na região do visível.

O complexo ternário amarelo-ouro do titânio(IV), formado pela presença do tiocianato, absorve na mesma região do complexo binário amarelo claro, mas sem mostrar banda de absorção característica. A Figura 2 mostra o comportamento espectral desse composto, na ausência e na presença do íon tiocianato.

Os complexos binários do vanádio(V) com N-o-CTHA, tanto em tolueno como em clorofórmio, apresentam banda de absorção em torno de 500 nm. Pela adição de íons tiocianato, o novo

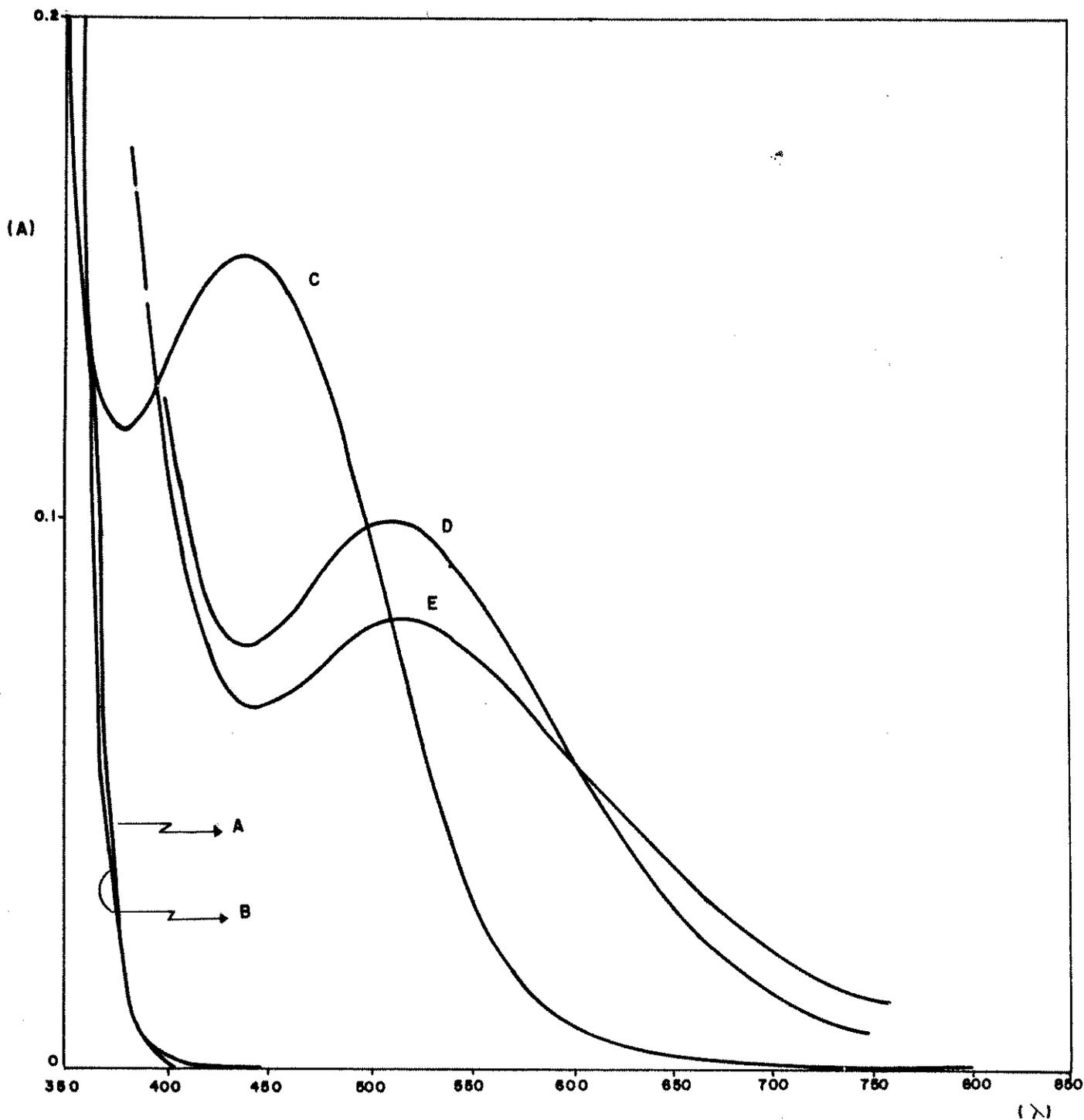


Fig. 1 - Espectros de absorção dos sistemas Fe(III)/N-p-BTHA e V(V)/N-o-CTHA

A: N-o-CTHA 0,005 N; solvente: clorofórmio

B: N-o-CTHA 0,005 N; solvente: tolueno

C:  $C_{Fe(III)} = 100 \mu\text{g}$ ; solvente: tolueno

D:  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g}$ ; solvente: clorofórmio

E:  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g}$ ; solvente: tolueno

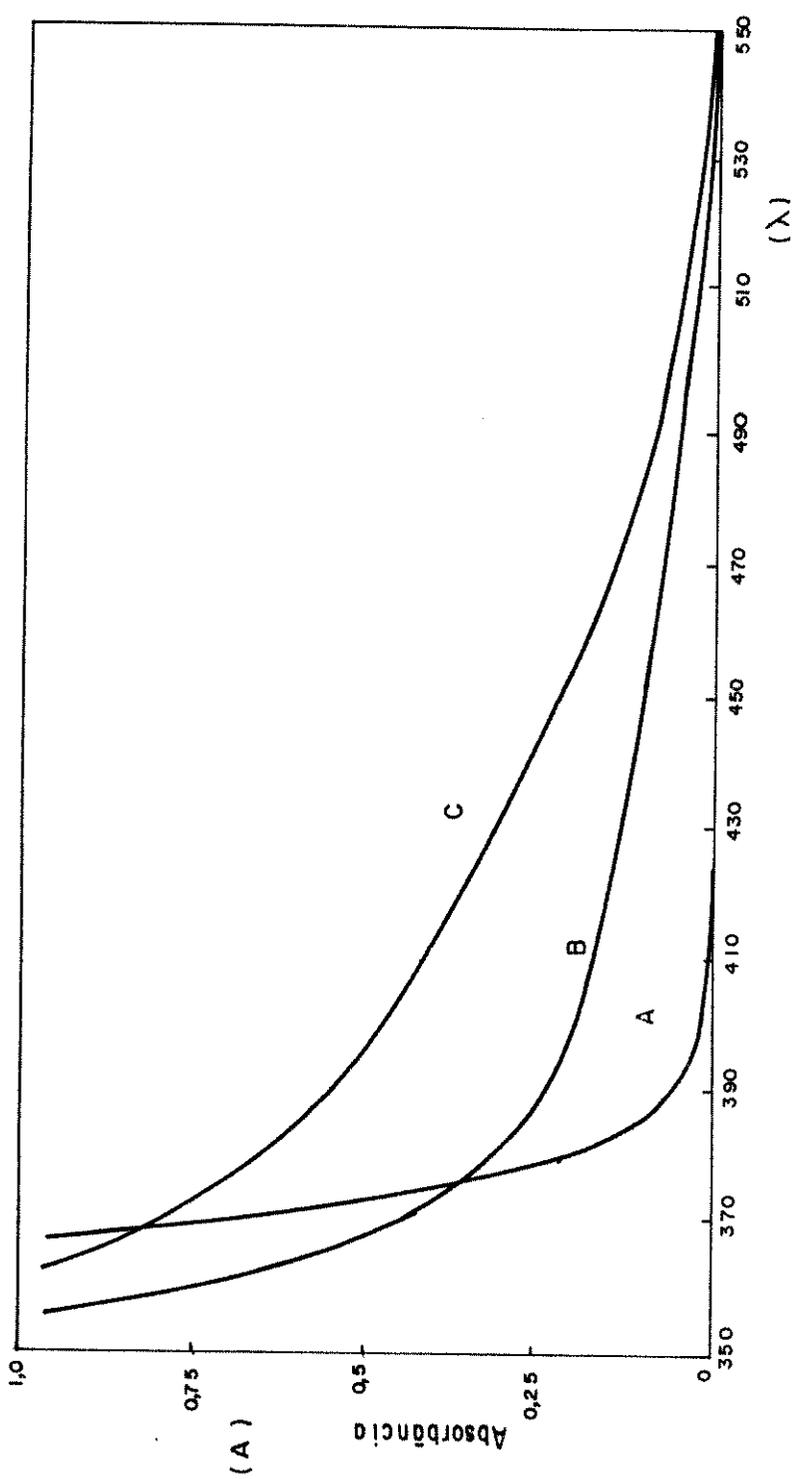


Fig. 2 - Espectro de absorção do sistema Ti(IV)/N-o-CTHA

- A - N-o-CTHA 0,005 M; solvente: tolueno
- B - CTi(IV) = 25 µg; solvente: tolueno
- C - CTi(IV) = 25 µg+SCN; solvente: tolueno

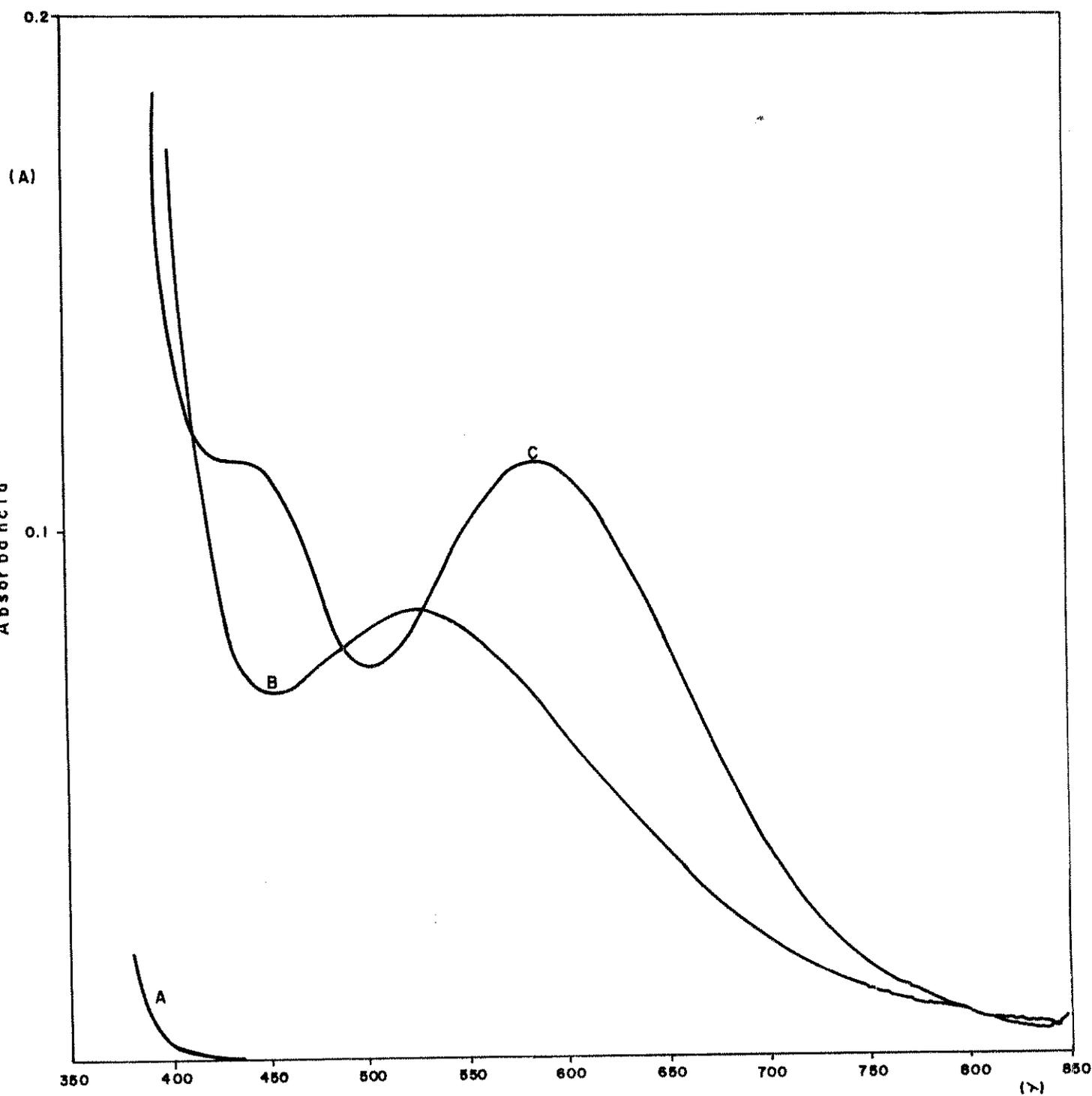


Fig. 3 - Espectro de absorção do sistema V(V)/N-o-CTHA

A - N-o-CTHA 0,005 M; solvente: tolueno

B -  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g}$ ; solvente: tolueno

C -  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g} + \text{SCN}$ ; solvente: tolueno

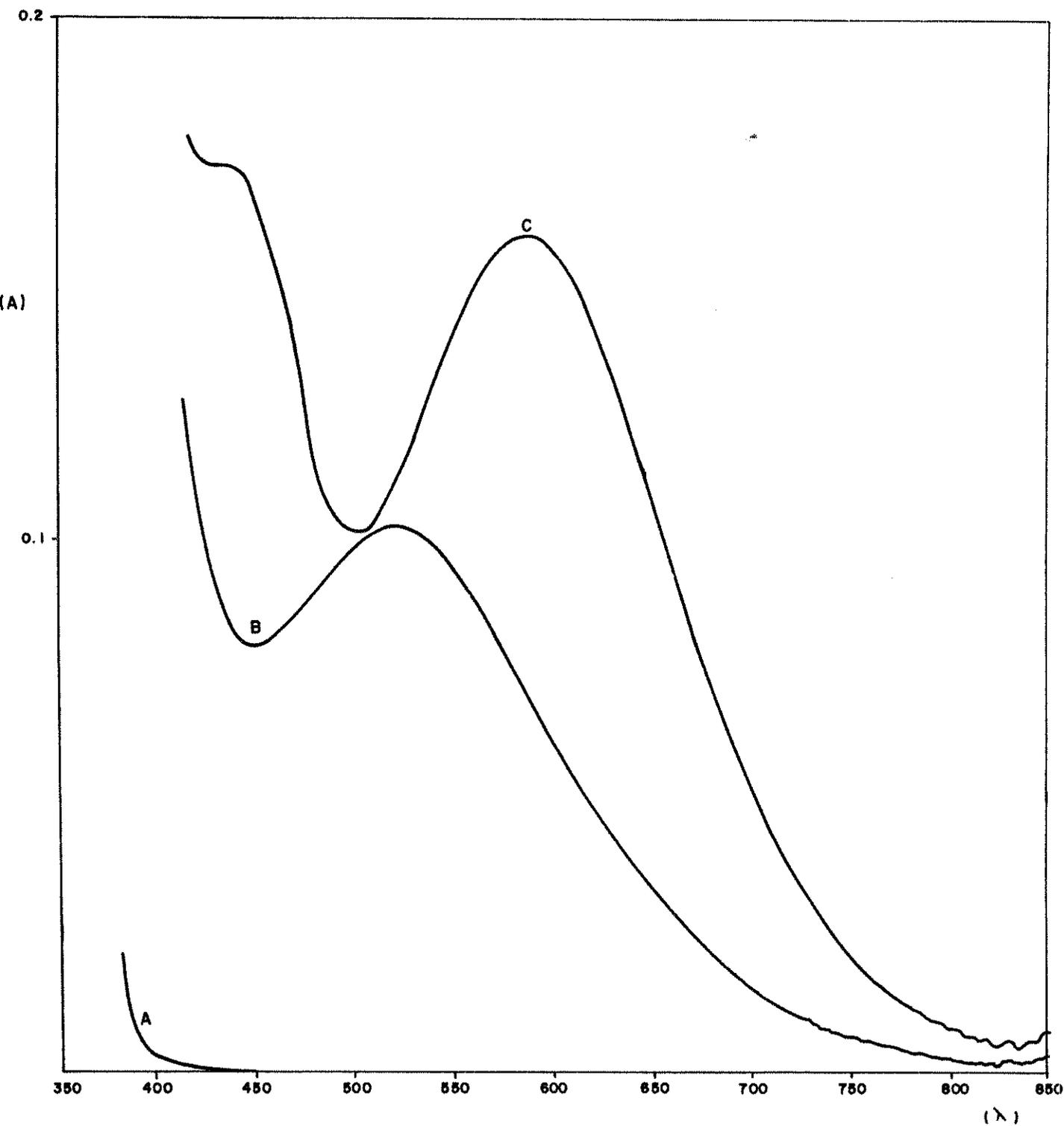


Fig. 4 - Espectro de absorção do sistema V(V)/N-o-CTHA

A - N-o-CTHA 0,005; solvente: clorofórmio

B -  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g}$ ; solvente: clorofórmio

C -  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g} + \text{SCN}$ ; solvente: clorofórmio

complexo formado mostra-se verde-azulado com deslocamento batocrômico de cerca de 60 nm, ou seja, as novas bandas se localizam em 570 e 574 nm; a extração é feita em clorofórmio e tolueno, respectivamente. Quanto ao deslocamento hiperacrômico, observa-se que o mesmo varia de 0,086 para 0,119, em absorção, no caso em que o complexo é extraído em tolueno, conforme mostra a Figura 3. Esse mesmo deslocamento (hiperacrômico) apresenta-se mais pronunciado quando o complexo ternário é extraído em clorofórmio, uma vez que a variação é de 0,108 para 0,164, segundo indica a Figura 4. Evidentemente, o efeito resultante da adição do tiocianato, ao meio, pode ser aproveitado para aumentar a sensibilidade do método de determinação do vanádio(V).

As extrações de vanádio e titânio foram conduzidas em ácido clorídrico. O ácido nítrico não se presta, porque oxida o reagente. O ácido sulfúrico é equiparável ao ácido clorídrico nas extrações de titânio(IV), em termos de sensibilidade. Nas extrações de vanádio(V), a absorvidade do complexo vermelho-vinho em meio clorídrico e 425 nm é maior que o produto amarelo formado em meio sulfúrico (23). Daí a preferência pelo HCl, muito embora o ácido nítrico e especialmente o sulfúrico sejam frequentemente empregados na decomposição (ataque) de rochas e aços, sendo este último um meio favorável à oxidação do vanádio com permanganato de potássio. Ryan (140) observa que o tratamento com ácido clorídrico não altera a cor vinho do complexo de vanádio com a benzoilfenilhidroxilamina.

Assim, a formação de complexos estáveis, tanto binário quanto ternário, bem como a eficiência da extração em clorofórmio e tolueno, revelados pelos estudos preliminares, induziram

evidentemente ao prosseguimento das experiências com vistas ao aproveitamento analítico-quantitativo dessa classe de complexos.

É o que se discutirá nas seções seguintes.

#### IV.2 - Estudo Quantitativo dos Complexos de Co(II), Cu(II), Fe(III), Ti(IV) e V(V) com os Ácidos Hidroxâmicos

Os resultados preliminares qualitativos discutidos no item IV.1 forneceram, evidentemente, base analítica para a determinação quantitativa, do Co(II), Cu(II), Fe(III), Ti(IV) e V(V), usando-se, para tanto, a extração combinada à espectrofotometria de absorção atômica e à espectrofotometria simples.

Em estudo dessa natureza, a preocupação maior consiste, inicialmente, na obtenção de complexo com elevada constante de estabilidade e, em segundo lugar, na formação de complexo que possua carga nula, tornando-se, assim, capaz de ser transferido quantitativamente para a fase orgânica, o que, em outras palavras, traduz a eficiência da separação de acordo com a expressão 6, abaixo.

$$D = \frac{[MR_n]_{org.}}{[M^{n+}]_{aq.}} \quad (6),$$

Com efeito, vários fatores estão aí envolvidos. Entre eles destacam-se, por exemplo: tamanho, carga e tendência estereoquímica do íon metálico; disponibilidade de pares solitários

de elétrons (basicidade) nos átomos doadores dos ligantes e sua geometria de coordenação; quanto ao solvente, sabe-se que a sua natureza química é fator de grande significação na eficiência da extração, importando dizer que uma das exigências a preencher é que o mesmo seja totalmente inerte, baixa polaridade, pureza elevada, pequena constante dielétrica e boa diferença de densidade em relação à água, além da baixa solubilidade na mesma (59); pH e tempo de agitação, entre outros. A propósito, a Tabela VI mostra algumas propriedades de solventes orgânicos mais usados em processo de extração.

Conforme estabelece a Equação 5, o pH do meio desempenha importante papel, favorecendo ou dificultando a formação do complexo. É que os agentes quelantes são, em geral, ácidos fracamente ionizados e, portanto, o aumento de  $H^+$  reprime a sua dissociação, dificultando a reação entre o metal e o ânion do ligante. O próton é deslocado pelo íon metálico, quando o quelato é formado, sendo a carga do íon (cátion) neutralizada pelo agente quelante. Na maioria dos casos, os complexos são coloridos, extraíveis em solventes orgânicos, possibilitando, deste modo, medidas espectrofotométricas.

Assim, em face dos dados encontrados na fase preliminar, mostrando que os complexos em questão podiam ser estudados segundo o enfoque e exigências ora indicados, passou-se à execução dos procedimentos analítico-quantitativos, conforme discutiremos a seguir.

TABELA VI

Propriedades físicas de alguns solventes orgânicos \*

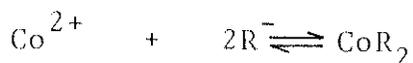
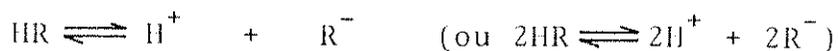
SOLVENTE	DENSIDADE (g/ml)	P.e (°C)	CONSTANTE DIELETRICA	SOLUBILIDADE NA ÁGUA (%)
- acetato de n-amila	0,875	149	4,8	0,2
- acetato de n-butila	0,881	126,5	5,0	0,5
- acetato de n-etila	0,891	56,5	6,0	8,6
- benzeno	0,894	80,1	2,3	0,18
- tolueno	0,866	110,8	2,4	0,05
- tetracloroeto de carbono	1,595	76,5	2,2	0,08
- clorofórmio	1,498	61,3	4,8	1,0
- Alc - iso - amílico (**)	0,810	131	14,8	2,3
- metil-iso-butilcetona	0,801	115,8	13,1	2
- hexano	0,666	69,0	1,9	0,02
- éter-etílico	0,719	34,5	4,5	7,4

\* Marczenko. "Spectrophotometric Determination of elements", Ellis Harwood Bibl., Chichester. 1976, p.76.

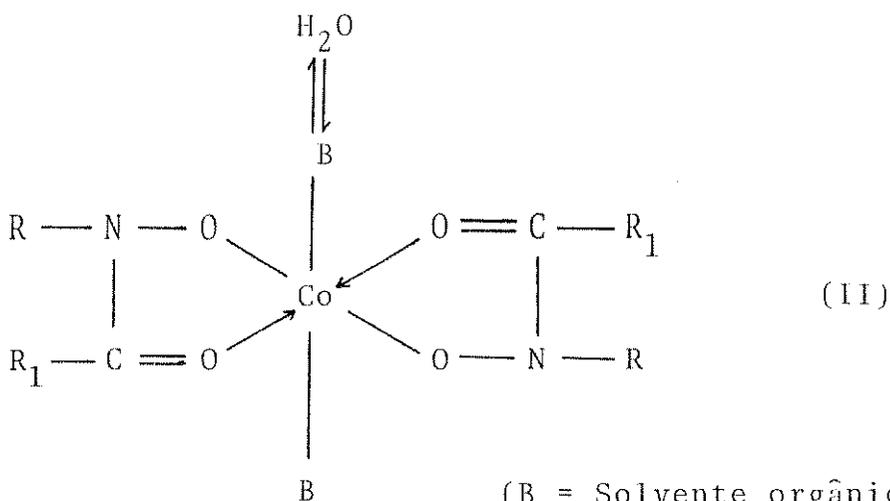
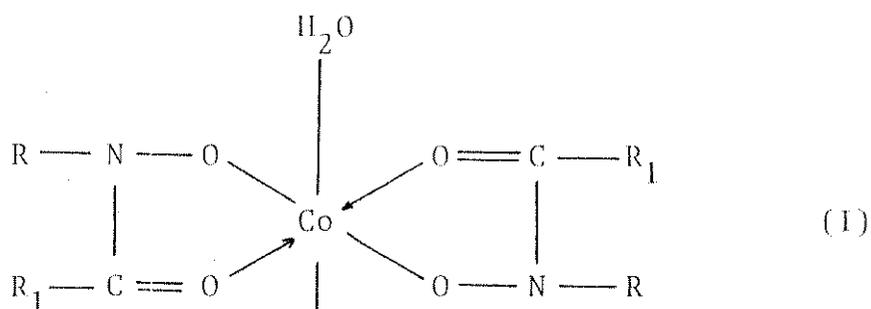
\*\* Zolotov, Yu.A. "Extraction of cheiate Compounds", Ann Arbor - Mumphrey Science Publishers, Ann Arbor, Mich, 1970. p.67.

## IV.2.1 - Extração do Sistema Co(II)/N-o-CTHA

Do ponto de vista da configuração eletrônica, o Co(II) é um íon  $3d^7$ , com disponibilidade de orbitais adequados à formação de compostos de coordenação. Quanto à N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina, trata-se de um agente quelante bidentado, ácido fraco, com mesmo tipo de átomos ativos (oxigênio) e estrutura favorável à formação de anéis de 5 membros. Essas características induzem à formação de quelatos estáveis, obedecendo a relação 2:1, sendo a carga +2 do cobalto neutralizado pela forma aniônica do agente quelante, segundo a reação indicada abaixo:



A configuração eletrônica do íon metálico e a estrutura do ligante sugere que o complexo formado apresenta a seguinte geometria:



A propósito da forma II, Huheey (80) chama a atenção para o fato de que as moléculas do solvente, como o clorofórmio, apesar da sua basicidade extremamente baixa, ainda assim exercem efeito na direção  $d_z^2$ , efeito este proporcional à sua posição na série espectroquímica. Considerações semelhantes podem ser feitas em relação ao tolueno e tetracloreto de carbono, também usados nas experiências e possuindo baixa polaridade, conforme demonstra a Tabela VI, anteriormente citada.

#### IV.2.1.1 - Variáveis Estudadas

Diversas séries de extrações foram realizadas onde, em cada uma, se procurou estudar o efeito do pH, solvente e tempo

de agitação das fases sobre a eficiência da extração, como também a relação metal/ligante.

#### IV.2.1.2 - Curvas de Extração

Em funil de separação, com capacidade para 60 ml, tomou-se 10 ml da fase aquosa, contendo 75  $\mu\text{g}$  do metal e ajustou-se o pH com HCl ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Em seguida, juntou-se 5 ml de solução 0,01 M do reagente complexante em solvente orgânico apropriado e agitou-se os sistemas por 20 minutos (se bem que, de conformidade com a Tabela VII, a partir do primeiro minuto, a extração já se mostrou quantitativa). Ao fim desse tempo (20 minutos), o sistema foi deixado em repouso e, então, procedeu-se à separação das fases. Estas foram postas a evaporar em banho-maria e, posteriormente, foi feita a destruição da matéria orgânica conforme o item III.2.8.1. Finalmente, a solução foi diluída convenientemente a volume adequado para fins de leitura por espectroscopia de absorção atômica e levantamento das curvas de extração referentes aos solventes estudados. Foram estudadas extrações em clorofórmio, tetracloreto de carbono e tolueno. Essas curvas constam das Tabelas VII, VIII, IX e Figura 5.

Quanto ao pH, as referidas Tabelas mostram a faixa de concentração hidrogeniônica em que as experiências foram conduzidas, ficando caracterizado que, em termos de eficiência de extração, o sistema se comporta melhor na faixa de pH de 8,5 a 10,0.

TABELA VII

Extração do sistema Co(II)/N-o-CTHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: clorofórmio. Fase aquosa: 10 ml contendo 75  $\mu$ g Co(II). Fase orgânica: 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente, em clorofórmio. Tempo de agitação: 20 minutos

pH	%E	D
7,0	0,0	0,0
8,0	70	4,7
8,5	100	$\infty$
9,0	100	$\infty$
9,3	100	$\infty$
9,5	100	$\infty$
10,0	66	3,9
11,0	17	0,4

Para o sistema em questão, o cobalto(II) foi avaliado nas duas fases pela espectrofotometria de absorção atômica. O valor de D foi calculado pela equação

$D = \frac{2E}{100-E}$ , a partir da expressão:

$$\%E = \frac{D}{D+V_{aq}/V_{org}} \cdot 100, \quad \text{onde}$$

$V_{aq} = 2V_{org}$ . Cada valor porcentual de E corresponde a média de duas determinações.

TABELA VIII

Extração do sistema Co(II)/N-o-CTHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: tetracloreto de carbono Fase aquosa: 10 ml contendo 75  $\mu$ g Co(II). Fase orgânica: 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente em tetracloreto de carbono. Tempo de agitação: 20 minutos

pH	%E	D
5,0	0,0	0,0
7,0	1,0	0,02
8,0	96	48
8,5	100	$\infty$
9,0	100	$\infty$
10,0	100	$\infty$
10,5	95	38

TABELA IX

Extração do sistema Co(II)/N-o-CTHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: tolueno. Fase aquosa: 10 ml contendo 75  $\mu$ g Co(II). Fase orgânica: 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente em tolueno. Tempo de agitação: 20 minutos

pH	%E	D
5,0	0,0	0,0
7,0	0,0	0,0
8,0	88	15
8,5	100	$\infty$
9,0	100	$\infty$
9,5	100	$\infty$
10,0	94	31

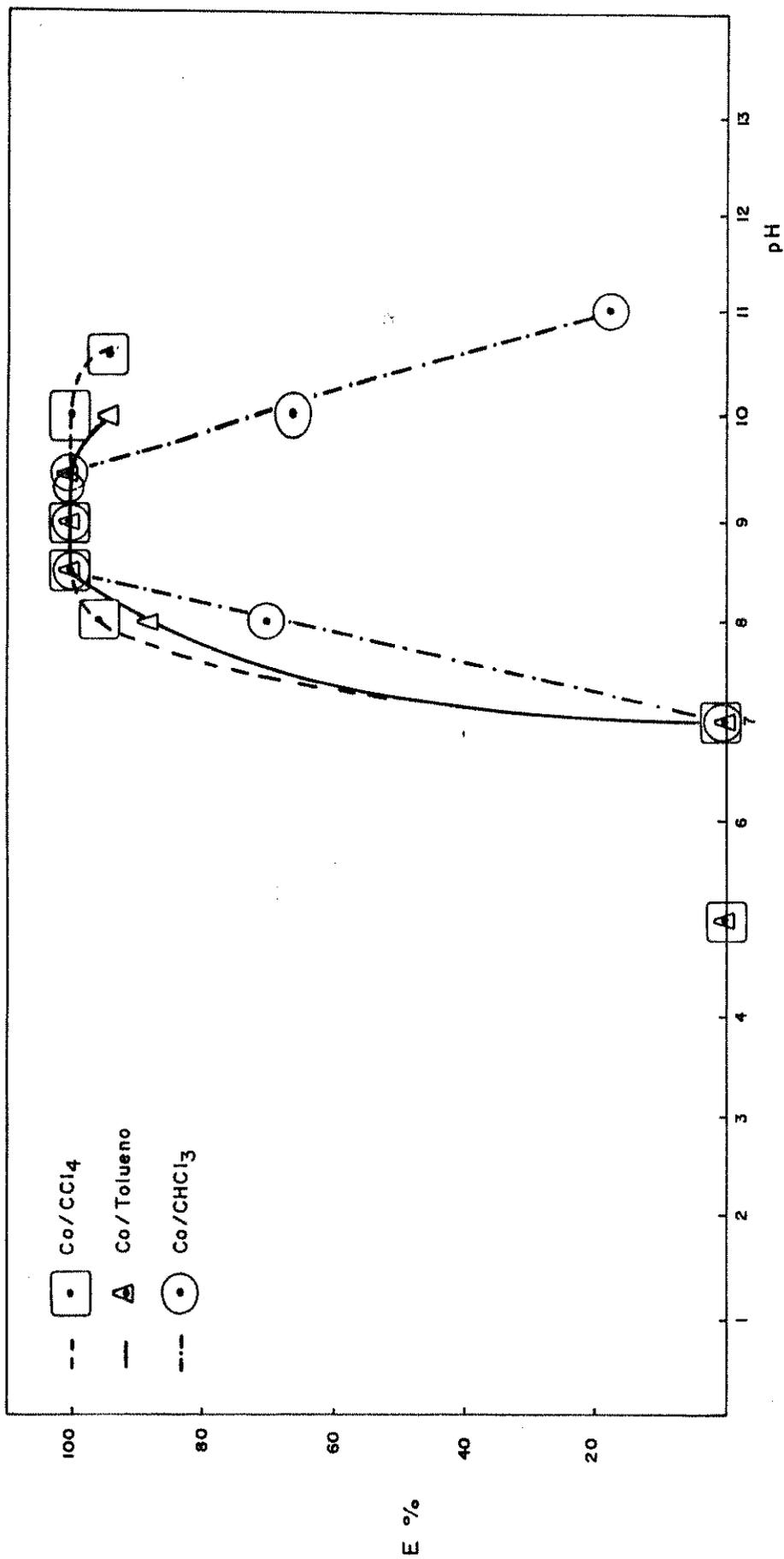


Fig. 5 - Curva de extração do Co(II) com o N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina em função do pH do meio.

Fase aquosa = 10 ml, contendo 75  $\mu$ g de Co(II)

Fase orgânica = 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente em clorofórmio, tolueno ou CCl<sub>4</sub>.

Tempo de agitação = 20 minutos.

IV.2.1.2.1 - Tempo de Agitação do Sistema, em  
Clorofórmio

Em relação ao tempo de agitação, adotou-se arbitrariamente, na fase preliminar, um tempo de 20 minutos; tempo esse suficiente para a formação do complexo e sua passagem à fase orgânica. A própria rapidez da extração depende de 2 fatores (169):

- velocidade de formação dos compostos extraíveis; e
- velocidade de transferência dos compostos de uma fase para outra.

Todavia, a velocidade com a qual o sistema atinge o equilíbrio na extração depende praticamente da velocidade de formação do quelato (156).

A Tabela X mostra o desempenho da extração em função da variável tempo.

TABELA X

Extração do sistema Co(II)/N-o-CTHA em função do tempo de agitação das fases. Solvente: clorofórmio;  $C_{\text{Co(II)}} = 75 \mu\text{g}$ ; pH = 9,0. Medidas feitas por espectrofotometria de absorção atômica.

Tempo (min)	Extinção (E)
1	0,088
2	0,087
3	0,086
5	0,086
7	0,087
10	0,087

IV.2.1.2.2 - Determinação da Relação Metal/  
Ligante, Sistema em Clorofórmio

Nas mesmas condições de pH 9,0 e tempo de agitação das fases igual a 2 minutos, procedeu-se também ao estudo de determinação da melhor faixa de concentração do ligante em relação ao metal (relação metal/ligante). Os resultados são mostrados na Tabela XI.

TABELA XI

Relação metal/ligante do sistema Co(II)/N-o-CTHA, em clorofórmio (Efeito da concentração do reagente).  $C_{\text{Co(II)}} = 75 \mu\text{g}$  e pH = 9,0. Medidas feitas por espectrofotometria de absorção atômica

N-o-CTHA(M)	(Metal)/(Ligante)	Extinção (E)
$1 \times 10^{-3}$	1:17	0,058
$2 \times 10^{-3}$	1:34	0,085
$3 \times 10^{-3}$	1:50	0,095
$4 \times 10^{-3}$	1:70	0,096
$6 \times 10^{-3}$	1:100	0,097
$8 \times 10^{-3}$	1:135	0,096
$1 \times 10^{-2}$	1:170	0,097

Conforme indicam os dados da referida Tabela, verifica-se que a relação metal/ligante pode ser considerada como ideal já a partir de 1:50.

## IV.2.1.2.3 - Outras Observações

Conforme verificado na fase preliminar, os complexos de Co(II) não apresentaram bandas suficientemente intensas na região do visível. Por essa razão, o estudo analítico quantitativo dos mesmos foi feito por espectroscopia de absorção atômica. Deu-se preferência, nesse estudo, aos solventes clorofórmio e tolueno. O tolueno foi escolhido por apresentar menor solubilidade na fase aquosa e fornecer uma interface mais nítida. Entretanto, o clorofórmio, apesar de ser mais tóxico do que o tetracloreto de carbono e apresentar maior solubilidade na fase aquosa, conforme Tabela VI, mostrou melhor desempenho em termos experimentais, talvez por causa de sua maior polaridade, implicando, conseqüentemente, em maior solubilidade do quelato. O clorofórmio, quando p.a., decompõe-se facilmente, produzindo ácido clorídrico e fosgênio; todavia, é estabilizado pela adição de etanol, o qual deve ser removido antes da extração. A remoção do etanol pode ser feita agitando-se o clorofórmio com água em funil de separação (77). Tendo em vista que os efeitos desfavoráveis do clorofórmio são mais pronunciados na chama, em decorrência de sua decomposição, dando compostos como fosgênio e principalmente porque esses compostos podem provocar a diminuição da sensibilidade nas medidas com relação à fase aquosa, utilizou-se o clorofórmio apenas na extração do cobalto e logo depois, procedeu-se sua reextração (para a fase aquosa), seguida das medidas por espectrofotometria de absorção atômica diretamente na solução aquosa.

No caso da extração em tolueno, depois de separadas as

fases, adicionou-se etanol ao tolueno para medidas diretas na fase orgânica.

Tanto na complexação do cobalto como na dos demais cá-tions estudados, empregaram-se apenas os reagentes N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina e N-benzoil-p-tolilhidroxilamina, em razão de haverem apresentado melhor rendimento na síntese e inexistência de citação na literatura, de seus usos analíticos.

#### IV.2.1.2.4 - Reextração do Sistema Co(II)/N-o-CTHA, em Clorofórmio - Curva de Calibração

Nas condições expostas anteriormente, foram feitas várias extrações e separação de fases. A fase orgânica foi transferida cuidadosamente para outro funil de separação de 60 ml à qual foram adicionados 5 ml de ácido nítrico em várias concentrações. Observou-se que 5 ml do ácido nítrico 0,1 M eram suficientes para reextrair todo cobalto para fase aquosa. A Figura 6, construída com os dados da Tabela XIII, mostra a curva de calibração referente à reextração, nas condições citadas. O coeficiente de correlação da curva é de 0,9995.

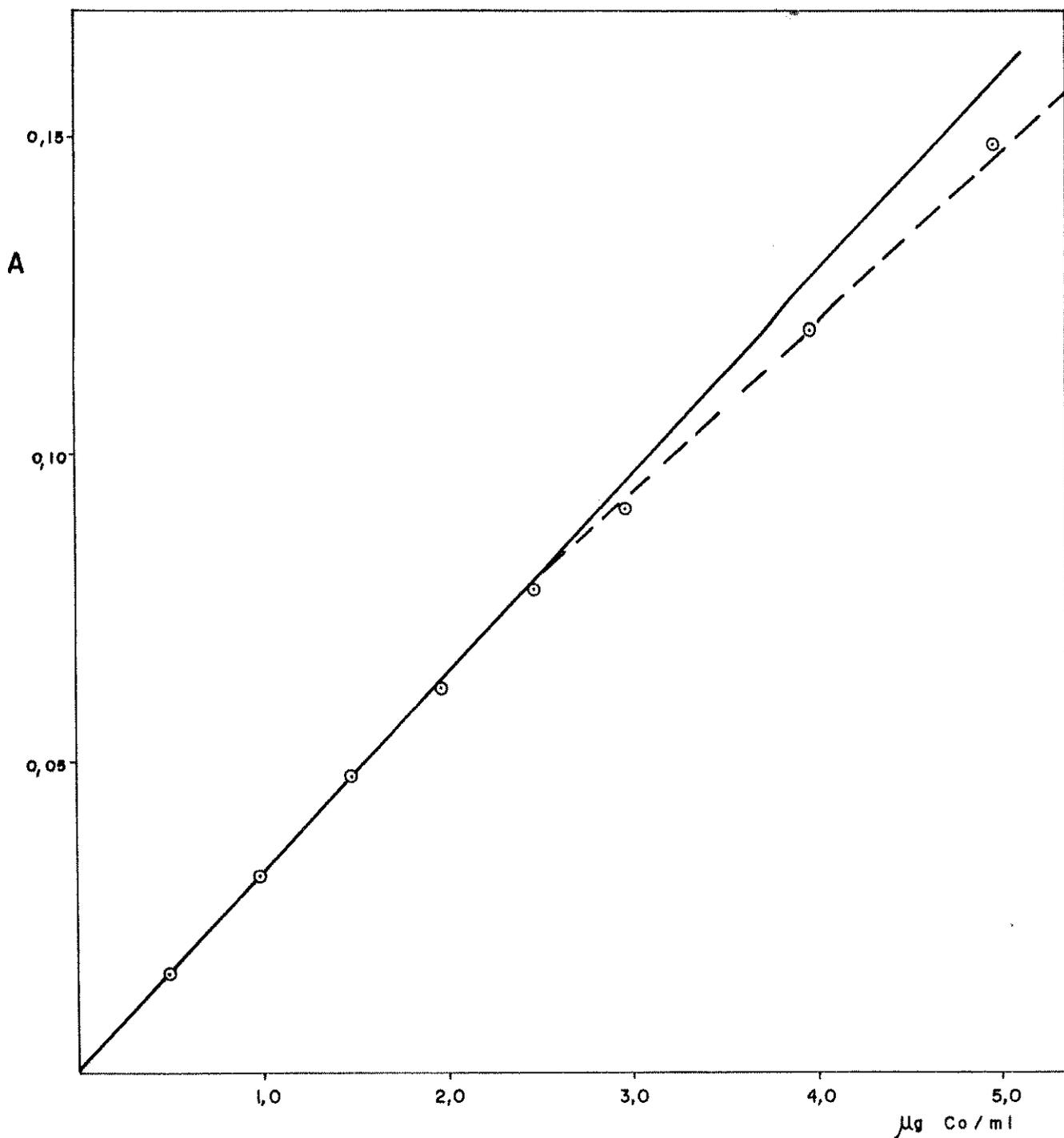


Fig. 6 - Curva de Calibração na Reextração  
Sistema Co(II)-N-o-CTHA em  $\text{CHCl}_3$   
pH = 9,0; T = 3 min; N-o-CTHA 0,005 M;  
 $\text{HNO}_3$  = 5 ml 0,1 M.

IV.2.1.2.5 - Tempo de Agitação do Sistema em  
Tolueno

A Tabela XII mostra o comportamento da extração em função do tempo usando-se o tolueno como solvente. Comparando-se essa Tabela com a Tabela X, verifica-se que em ambos os casos a extração pode ser considerada quantitativa a partir do segundo minuto de agitação. As Tabelas X, XII e a Figura 5 comprovam essa afirmativa.

TABELA XII

Extração do sistema Co(II)/N-o-CTHA, em função do tempo de agitação. Solvente: tolueno.  $C_{\text{Co(II)}} = 75 \mu\text{g}$ . pH = 9. Medidas feitas por espectrofotometria de absorção atômica

Tempo (min)	Extinção (E)
1	0,089
2	0,090
3	0,091
5	0,090
7	0,091

com medida direta do Co(II) na fase orgânica, como pode ser visto nos dados da Tabela XV e Figura 7. Esta curva apresenta um coeficiente de correlação de  $r = 0,9993$ .

Com esse sistema, pode-se determinar o cobalto por absorção atômica até 3  $\mu\text{gCo/ml}$ , com nebulização direta do extrato na chama. A vantagem desse método, comparado com a determinação do elemento na fase aquosa, reside numa melhor sensibilidade (Figura 7), rapidez e simplificação da análise.

TABELA XV

Valores de concentração e extinção do Co(II) para observação quanto à Lei de Beer. Condições operacionais do aparelho para medidas na fase orgânica (tolueno + etanol): gás = 4,5-5,0; ar = 14,7 - 15,0; fenda = 0,4; corrente (alternada) = 25 mA; altura do queimador = 8-9.

Concentração $\mu\text{g/ml}$	Extinção (E)	
	H <sub>2</sub> O	tolueno + etanol
0,5	0,016	0,038
1,0	0,032	0,072
1,5	0,048	0,106
2,0	0,062	0,139
2,5	0,078	0,177
3,0	0,091	0,201
4,0	0,120	0,263
5,0	0,149	0,314
6,0	-	-
7,0	-	-

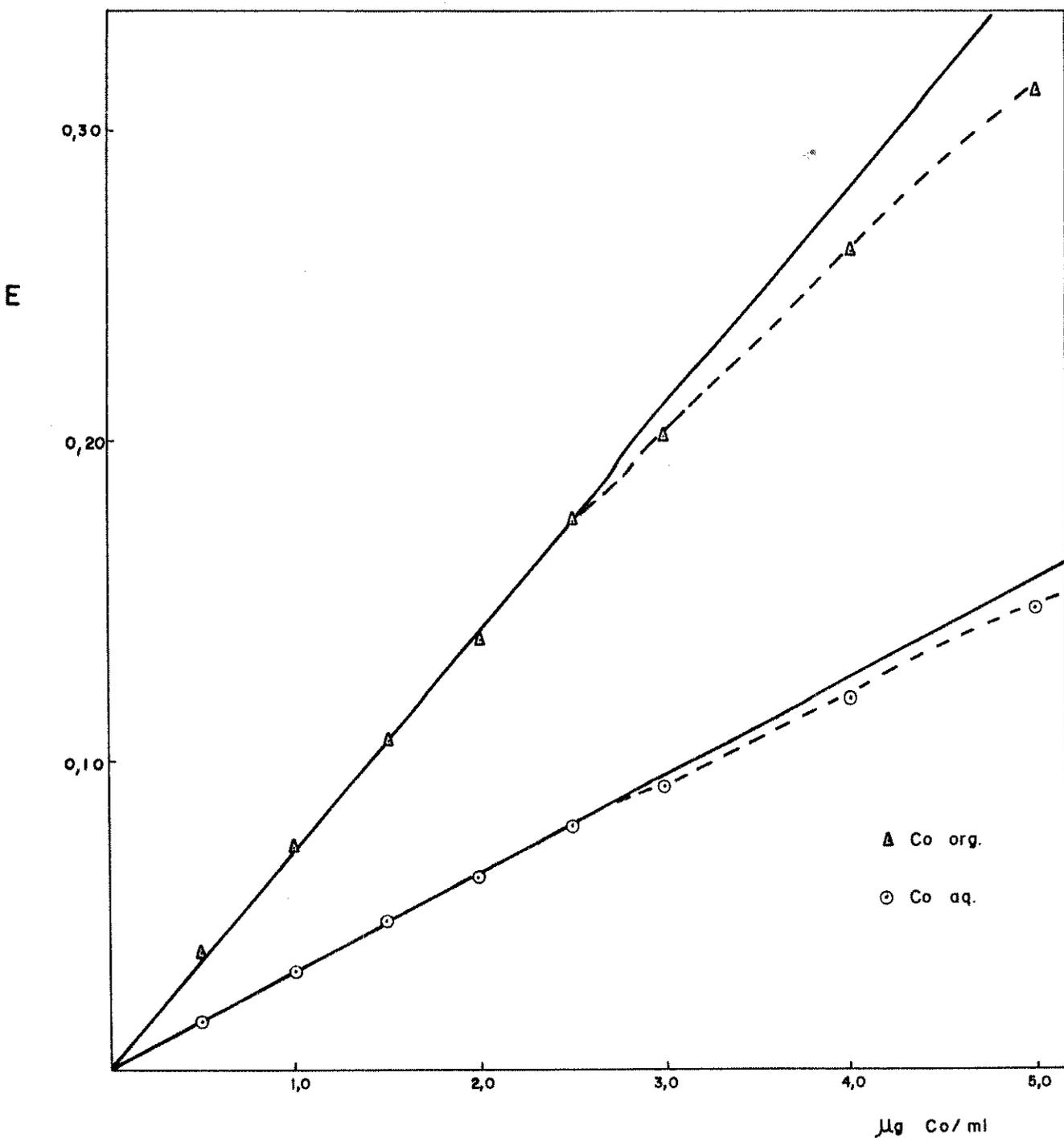


Fig. 7 - Curva de calibração para determinação do Co(II) na fase aquosa e orgânica. Condições operacionais do aparelho para as medidas na fase orgânica (tolueno + etanol): gás = 4,5 - 5,0; ar = 14,7 - 15,0; fenda = 0,4; corrente (alternada) = 25 mA; altura do queimador = 8-9.

#### IV.2.2 - Estudo de Interferências

Em espectroscopia de absorção atômica, cada elemento apresenta na ausência de interferentes, um espectro de absorção típico o que confere ao método uma elevada especificidade. Além deste aspecto, as interferências resultantes da velocidade de fluxo do combustível, do oxidante e da amostra na chama ou, ainda, os resultados de reações secundárias, durante a formação do complexo ou mesmo durante a sua extração pelo solvente, retirando o íon de interesse, são interferências que, evidentemente, devem ser minimizadas. O enfoque do estudo em questão foi orientado para os dois últimos casos onde estão as interferências, resultantes do consumo do íon de interesse por outro ânion que não o do reagente quelante ou então o resultado da competição de cátions diferentes pelo agente quelante, ou, ainda, os causados por cátions capazes de oxidar o íon de interesse principal. Assim, foi estudada a interferência do  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $PO_4^{3-}$ , sobre a determinação analítica quantitativa do Co(II). Optou-se pelo sistema extraído em tolueno, realizando-se os testes segundo os demais parâmetros anteriormente estabelecidos, entre esses: a condição de pH = 9 e tempo de agitação de 2 minutos. Várias extrações foram realizadas, adotando-se quantidades crescentes do íon interferente e uma concentração fixa de cobalto. A concentração do cobalto foi analisada, nas duas fases, pelo procedimento descrito no item que trata da eficiência da extração (III-2.8.2). Os íons interferentes testados e seus limites de tolerância constam da Tabela XVI.

### IV.2.3 - Extração do Sistema Cu(II)/N-p-BTHA

Apesar da diferença de estrutura eletrônica entre íons de cobalto e cobre [Co(II) é  $d^7$  e o Cu(II) é  $d^9$ ], e também da diferença estrutural entre o N-o-CTHA e o N-p-BTHA, não se observou maior diferença de comportamento na extração do sistema Cu(II)/N-p-BTHA. Contudo, é oportuno destacar o fato de ser o Co(II)/N-o-CTHA um complexo de coloração amarelo-palha, enquanto Cu(II)/N-p-BTHA apresenta coloração azul-esverdeada. Todavia, nas concentrações estudadas, nenhum dos dois apresentou suficiente banda de absorção na região do visível. Vale destacar também que apesar de N-o-CTHA apresentar uma estrutura mais complexa do que N-p-BTHA, ainda assim o N-o-CTHA mostra um melhor desempenho.

Como no caso do cobalto, estudou-se igualmente o comportamento (extração) do sistema em função das variáveis: pH, solvente e tempo de agitação das fases, bem como a relação metal/ligante.

#### IV.2.3.1 - Curvas de Extração em Função do pH, Solvente e Tempo de Agitação

Em termos experimentais, adotou-se procedimento técnico bastante similar ao do item IV.2.1.2, convindo destacar que, em vez de 75  $\mu\text{g}$  do metal, usaram-se 100  $\mu\text{g}$  de Cu(II). Usou-se, também, neste caso, 0,5 ml de tartarato de potássio a 5%, com a finalidade de evitar a hidrólise dos íons cúpricos e favorecer a formação posterior do complexo em pH superior ao da hi-

drólise desse íon. O levantamento das curvas de extração, também em clorofórmio e tolueno, consta das Tabelas XVII e XVIII e da Figura 8.

TABELA XVII

Extração do sistema Cu(II)/N-p-BTHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: tolueno. Fase aquosa: 10 ml contendo 100  $\mu\text{g}$  Cu(II). Fase orgânica: 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente, em tolueno. Tempo de agitação: 20 minutos

pH	%E	D
4,0	82	9,0
5,0	94	31,0
6,0	96	49,0
7,0	100	$\infty$
8,0	100	$\infty$
9,0	100	$\infty$
10,0	100	$\infty$
11,0	48	1,8

TABELA XVIII

Extração do sistema Cu(II)/N-p-BTHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: clorofórmio. Fase aquosa: 10 ml contendo 100  $\mu$ g Cu(II). Fase orgânica: 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente, em clorofórmio. Tempo de agitação: 20 minutos

pH	%E	D
4,0	94	31
5,0	97	65
6,0	100	$\infty$
7,0	100	$\infty$
8,0	100	$\infty$
9,0	100	$\infty$
10,0	100	$\infty$
11,0	97	65

A análise dessas Tabelas e da Figura em apreço revela que o sistema Co(II)/N-o-CTHA pode ser extraído quantitativamente em pH 8,5 a 10,0, conforme as Tabelas VII e IX. O Cu(II)/N-p-BTHA mostra o mesmo comportamento, porém, já a partir de pH 6,0. Essa diferença provavelmente se deva aos seguintes componentes, atuando isoladamente ou em conjunto:

- a) o sistema Cu(II)/N-p-BTHA teria constante de formação mais elevada que o Co(II)/N-o-CTHA, o que pode ser especulado em função dos equilíbrios abaixo:

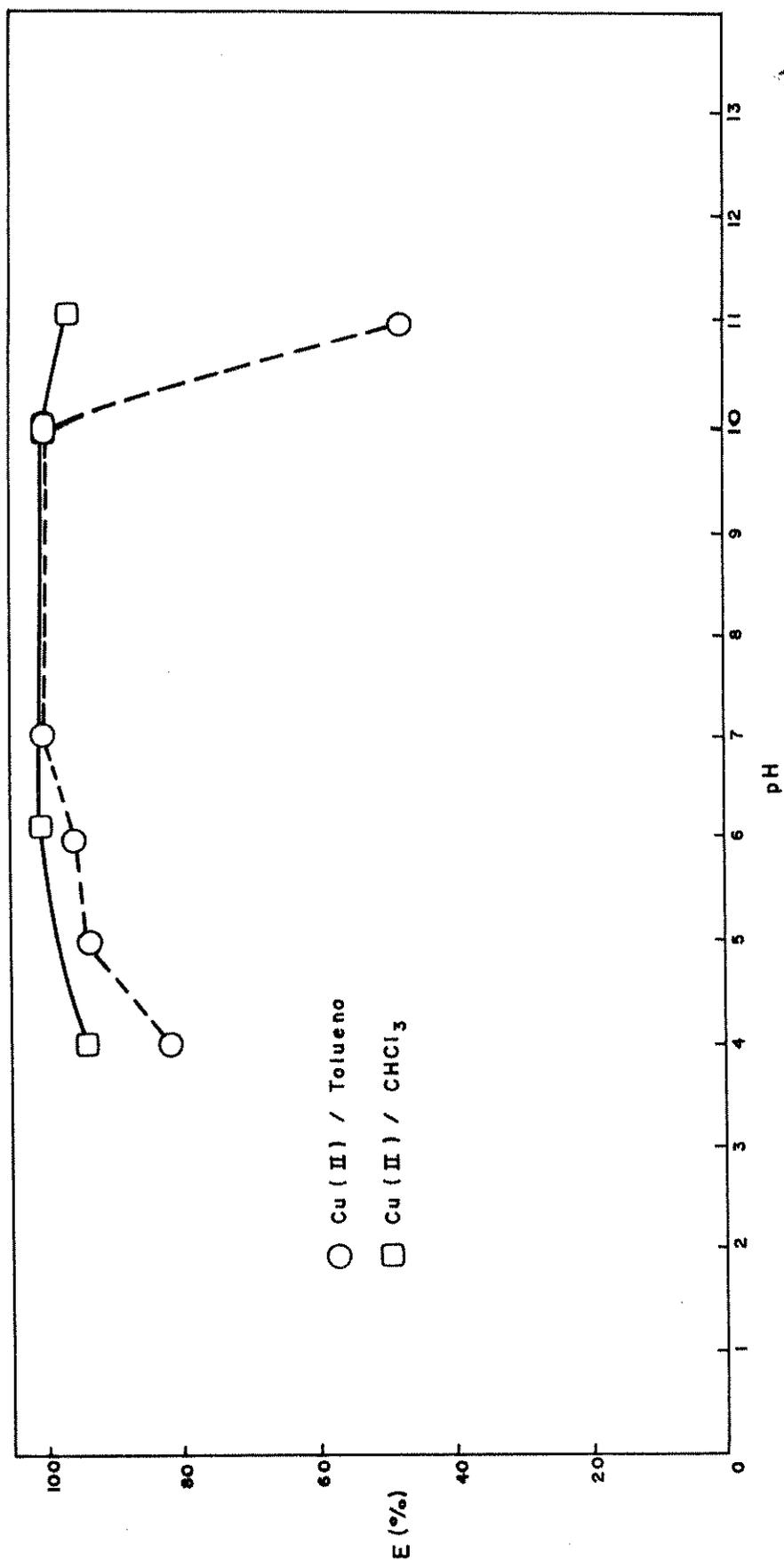
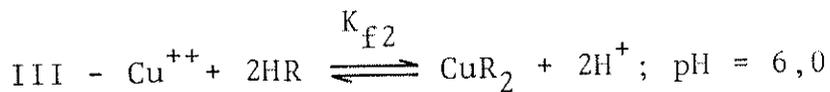
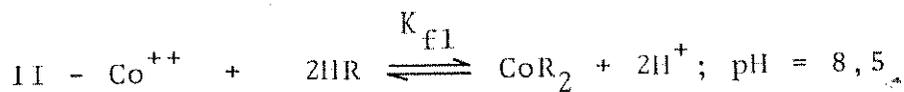
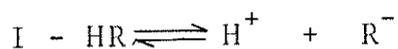


Fig. 8 - Curva de Extração do Cu(II) com N-Benzoi1-p-tolilhidroxilamina em função do pH do meio. 10 ml da fase aquosa, contendo 100 µg de Cu(II) e 0,5 ml de tartarato de potássio a 5%, foram extraídos com 5 ml do reagente 0,01 M, em tolueno ou clorofórmio, com 20 minutos de agitação.



A Equação I mostra que uma maior concentração de  $\text{H}^+$  pode deslocar o equilíbrio para a esquerda, favorecendo a formação quantitativa do complexo em menor concentração de  $\text{R}^-$ .

b) A literatura registra que cátions mais hidrolisáveis originam complexos mais estáveis (167). Os valores das constantes de hidrólise  $\text{p}K_{\text{hCu}} 7,53$  e  $\text{p}K_{\text{hCo}} 9,60$  (78) favorecem a extração do complexo de cobre pelos solventes em faixas de pH mais baixa que do sistema  $\text{Co(II)/N-o-CTHA}$ .

Com referência ao tempo de agitação das fases, a Tabela XIX indica que semelhante ao que ocorre ao sistema  $\text{Co(II)/N-o-CTHA}$ , o sistema  $\text{Cu(II)/N-p-BTHA}$  pode ser, quantitativamente, extraído em tolueno, a partir do segundo minuto de agitação, em coerência com as exigências próprias do método de extração por solvente.

lueno e etanol), mostram maior sensibilidade que simplesmente na fase aquosa, como seria de esperar. Todavia, a faixa onde cada sistema obedece a lei de Beer fica compreendida entre 0 e 3  $\mu\text{g/ml}$ , aproximadamente, em ambos os casos, o mesmo não acontecendo com os aludidos íons em solução aquosa, cujos limites máximos de concentração se estendem a 4  $\mu\text{g/ml}$  para o cobalto e de 7  $\mu\text{g/ml}$  para o cobre. Como é sabido, esse aumento de sensibilidade ocorre por conta, entre outros, dos seguintes fatores: o uso de solvente orgânico freqüente aumenta a sensibilidade das leituras na chama quando comparada com a água. A quantidade de amostra levada à chama aumenta por causa da sua densidade; uma redução no tamanho das gotículas também ocorre por causa da tensão superficial mais baixa e isso aumenta a velocidade de volatilização e causa uma diminuição do ponto de ebulição do solvente.

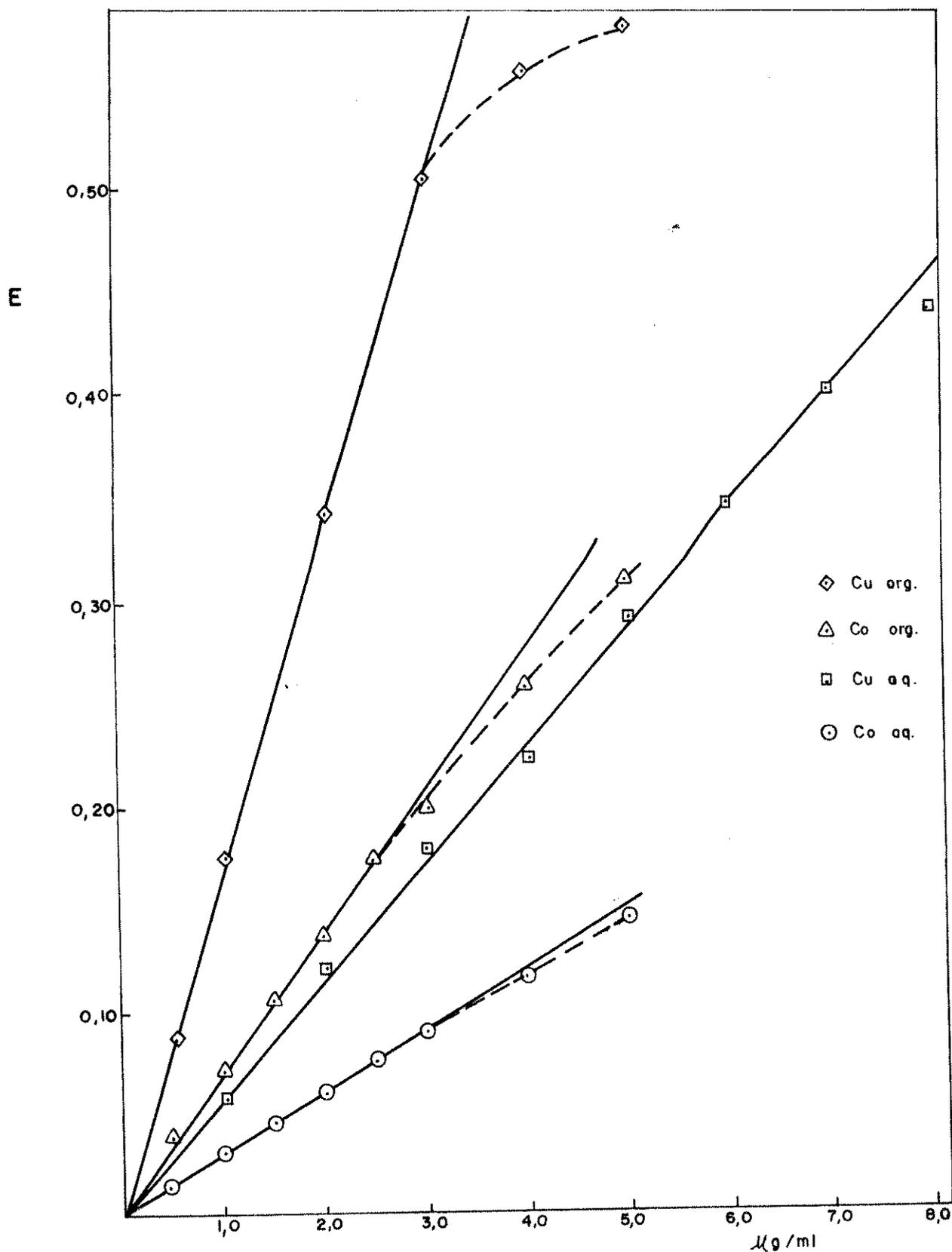


Fig. 9 - Curvas de calibrações para determinação do Co(II) e Cu(II) nas fases aquosa e orgânica. As condições operacionais para as medidas na fase orgânica (tolueno + etanol) para os dois metais foram as seguintes: gás = 4,5 - 5,0; ar = 17,7 - 15,0; fenda = 0,4; corrente (alternada) = 25 mA, altura do queimador = 8-9 e gás = 4,0 - 4,5; ar = 12,5 - 13,0; fenda = 0,2; corrente (alternada) = 7,0 mA; altura do queimador = 8-9, respectivamente.

TABELA XXI

Valores de concentração e extinção dos metais Co(II) e Cu(II) para comparação nas fases aquosa e orgânica quanto à Lei de Beer. As condições operacionais do aparelho para as medidas do cobre na fase orgânica (tolueno + etanol) foram as seguintes: gás = 4,0 - 4,5; ar = 12,5 - 13,0; fenda = 0,2; corrente = 7,0 mA; altura do queimador = 8-9.

Concentração µg/ml	Extinção (E)			
	Cobalto		Cobre	
	H <sub>2</sub> O	Tolueno + Etanol	H <sub>2</sub> O	Tolueno + Etanol
0,5	0,016	0,038	-	0,088
1,0	0,032	0,072	0,060	0,176
1,5	0,048	0,106	-	-
2,0	0,062	0,139	0,121	0,341
2,5	0,078	0,177	-	-
3,0	0,091	0,201	0,181	0,506
4,0	0,120	0,263	0,227	0,561
5,0	0,149	0,314	0,295	0,583
6,0	-	-	0,347	0,581
7,0	-	-	0,404	0,555
8,0	-	-	0,446	0,519

#### IV.2.4 - Extração do Sistema Fe(III)/N-p-BTHA em Tolueno

##### IV.2.4.1 - Curva de Extração em Função do pH e Tempo de Agitação das Fases

Com o procedimento semelhante ao utilizado para o cobre

no item IV.2.3.1, foram determinados os parâmetros pH, solvente e tempo de agitação, sobre a eficiência de extração, assim como a relação de concentração do metal para o ligante. Em face de o N-p-BTHA formar um complexo laranja-avermelhado com o ferro em tolueno, (como pode ser observado pelas características espectroscópicas mostradas na Tabela V), realizou-se estudo para a curva de extração nesse solvente (tolueno), porque, nos testes preliminares, foi o que apresentou-se mais promissor para estudos espectrofotométricos. Os dados constam na Tabela XXII e Figura 10.

TABELA XXII

Extração do sistema Fe(III)/N-p-BTHA em função do pH da fase aquosa. Solvente: tolueno. Fase aquosa, 10 ml contendo 100  $\mu$ g de Fe(III). Fase orgânica: 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente, em tolueno. Tempo de agitação: 10 minutos

pH	acidez (M)	%E	D
-	1,0	31	0,65
1,0	-	100	$\infty$
2,0	-	100	$\infty$
3,0	-	100	$\infty$
4,0	-	100	$\infty$
5,0	-	100	$\infty$
6,0	-	100	$\infty$
7,0	-	98	98
8,0	-	88	15

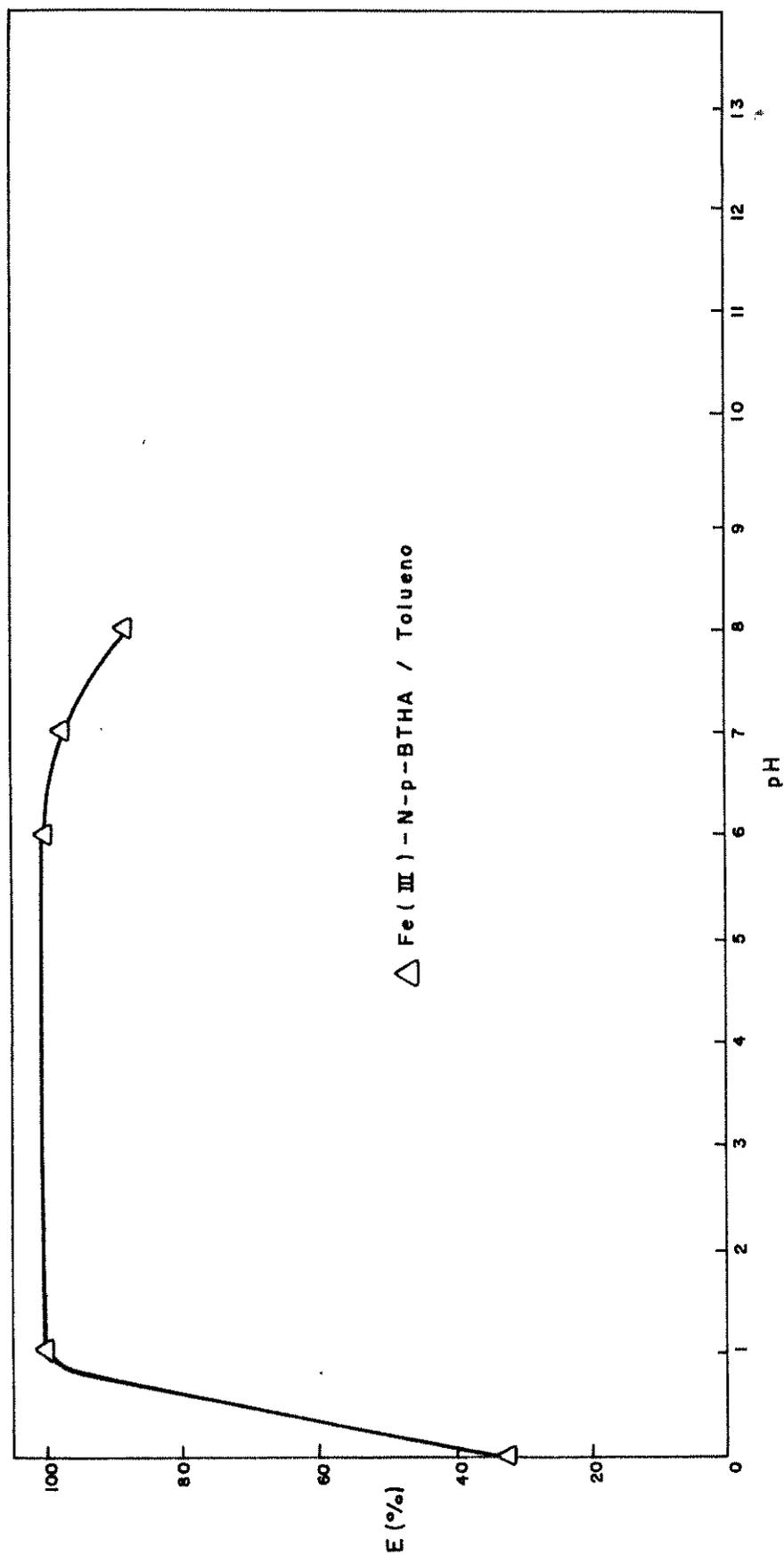


Fig. 10 - Curva de extração do Fe(III) com N-benzoil-p-tolilhidroxilamina em função do pH do meio. 10 ml da fase aquosa, contendo 100 microgramas de Fe(III), 0,5 ml de tartarato de potássio a 5%, foram extraídos com 5 ml do reagente 0,01 M em tolueno com 20 minutos de agitação.

A Tabela XXII mostra que a faixa de pH, onde o sistema pode ser extraído quantitativamente, é diferente da faixa de pH para outros elementos, anteriormente estudados, uma vez que neste caso a extração quantitativa começa ao redor do pH 1, estendendo-se até pH 6 a 7, ponto onde se inicia a extração do cobre. A concentração nas fases aquosa e orgânica, para fins de construção da curva de extração, mostrada na Figura 10, foi determinada por espectroscopia de absorção atômica.

Para estabelecer a relação de concentração do reagente, tomaram-se 100 µg de Fe(III), mais 0,5 ml de tartarato de potássio a 5%. Em seguida, agitou-se a mistura por 10 minutos com solução de concentração crescente do reagente em tolueno. Separam-se as fases, sendo a orgânica transferida para um balão de 25 ml e completou-se o volume com tolueno. As leituras de absorbância foram feitas em 440 nm e os dados são mostrados na Tabela XXIII e Figura 11.

TABELA XXIII

Relação metal/ligante do sistema Fe(III)/N-p-BTHA, em tolueno (efeito da concentração do reagente).  $C_{\text{Fe(III)}} = 100 \text{ µg}$  e  $\text{pH} = 3,0 - 4,0$

N-p-BTHA (M)	(Metal)/(Ligante)	Absorbância (A)
$1 \times 10^{-3}$	1:3	0,195
$2 \times 10^{-3}$	1:6	0,298
$3 \times 10^{-3}$	1:9	0,365
$4 \times 10^{-3}$	1:10	0,376
$5 \times 10^{-3}$	1:15	0,364
$6 \times 10^{-3}$	1:16	0,370
$8 \times 10^{-3}$	1:24	0,365
$1 \times 10^{-2}$	1:30	0,367

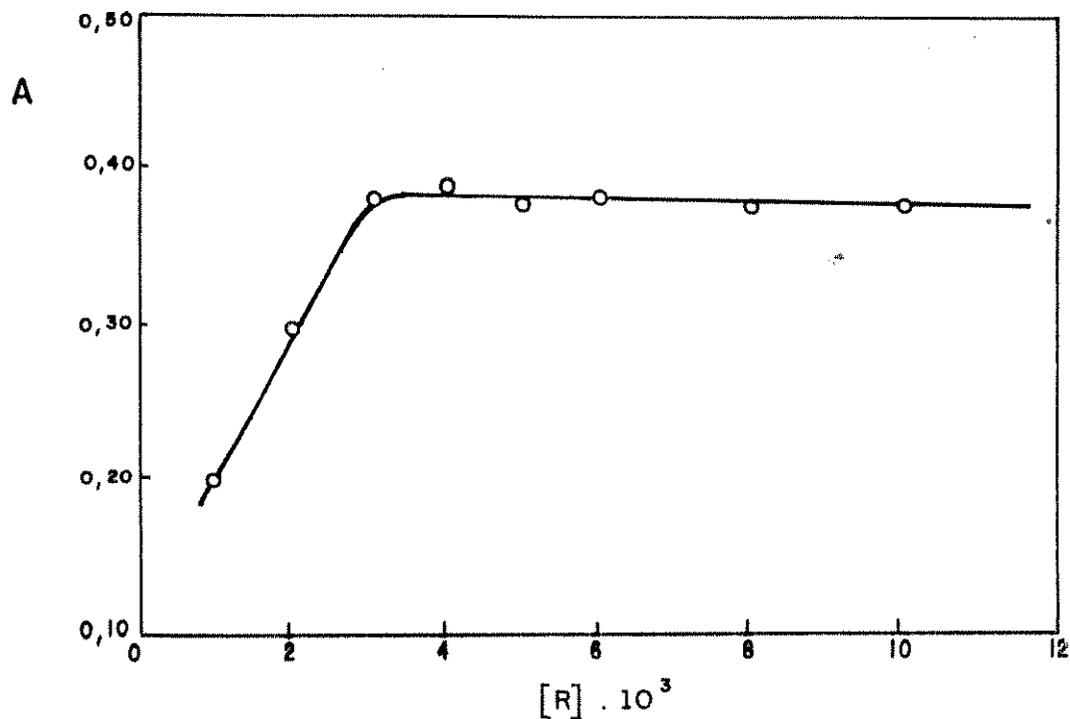


Fig. 11 - Efeito da concentração do N-p-BTHA na extração do Fe(III) em tolueno.

$C_{\text{Fe(III)}} = 100 \mu\text{g}$  e  $\text{pH} = 3,0 - 4,0$ .

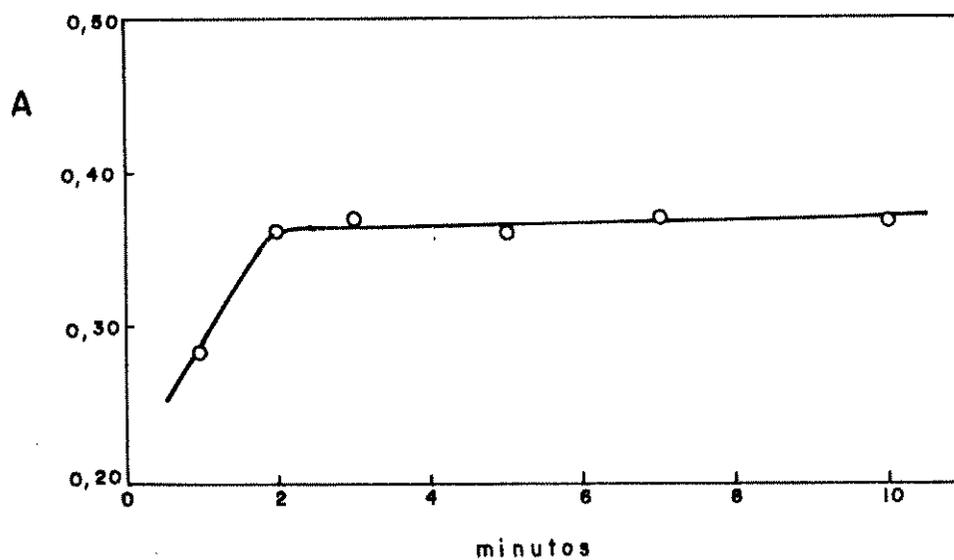


Fig. 12 - Efeito do tempo de agitação das fases na extração do Fe(III)/N-p-BTHA em tolueno.  $C_{\text{Fe(III)}} = 100 \mu\text{g}$  e  $\text{pH} = 3,0 - 4,0$ .

Com relação ao tempo de agitação das fases, cujos resultados constam na Tabela XXIV e Figura 12, adotou-se um procedimento similar ao usado para os outros metais.

TABELA XXIV

Extração do sistema Fe(III)/N-p-BTHA em tolueno;  $C_{\text{Fe(III)}} =$   
100  $\mu\text{g}$ ; pH = 3,0 - 4,0

Tempo (minutos)	Absorbância (A)
1	0,285
2	0,365
3	0,370
5	0,365
7	0,374
10	0,372

O estudo da concentração do reagente, exposto na Tabela XXIII, e o tempo de agitação das fases, apresentado na Tabela XXIV, mostram que a concentração 0,003 M do N-p-BTHA é suficiente para o desenvolvimento do máximo de cor do complexo Fe(III)/N-p-BTHA em um tempo mínimo de agitação das fases de 2 minutos.

#### IV.2.4.2 - Estudo Espectrofotométrico do Sistema Fe(III)/N-p-BTHA

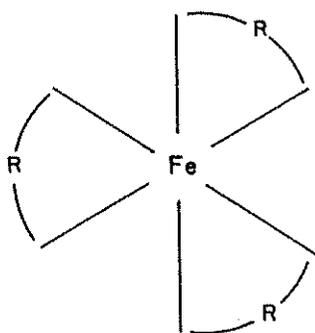
Conforme pode ser observado na Figura 1, o complexo de Fe(III) mostra banda de absorção favorável ao seu estudo quan

titativo em comprimento de onda correspondente a 440 nm. A sensibilidade fotométrica do sistema calculada pelo método de Sandell (107) é de  $0,011 \mu\text{g Fe/cm}^2$ , o intervalo ótimo de concentração da curva de Ringbom (138), vai de 2 a  $10 \mu\text{gFe/mle}$  o erro relativo para 1% de erro fotométrico absoluto (20) é de 2,7%. Usando o método da variação contínua, chegou-se a uma estequiometria 1:3 (metal/ligante), concordando com o resultado obtido pelo método da razão das tangentes.

A reação de formação do complexo pode ser proposta do seguinte modo:



Sugerindo a seguinte configuração geométrica:



o que daria ao mesmo um caráter de complexo saturado, uma vez que todas as posições de coordenação estariam ocupados por moléculas do ligante.

A Tabela XXV mostra os dados a partir dos quais foi calculada a absorvidade molar e construída a curva de Ringbom (Figura 13), a do erro fotométrico (Figura 14) e a de calibração (Figura 15).

TABELA XXV

Valores de absorvância e erro fotométrico relativos ao sistema Fe(III)/N-p-BTHA, em diferentes concentrações metálicas. Solvente: tolueno.  $\lambda_{\text{máx}} = 440 \text{ nm}$ .

$\mu\text{gFe/ml}$	Absorvância ( $A^*$ )	100-%T	$\frac{-\Delta C/C}{\Delta T}$
0,5	0,046	10,0	11
1,0	0,093	19,3	6,0
2,0	0,186	34,8	3,6
3,0	0,280	47,5	3,0
4,0	0,373	57,6	2,7
5,0	0,464	65,6	2,7
7,0	0,658	78,0	3,0
9,0	0,830	85,2	3,5
10,0	0,930	88,3	4,0
12,0	1,130	92,6	5,2
15,0	1,398	96,0	7,8

A absorvidade molar do complexo com os dados da Tabela XXV, acima, é de  $5,2 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Segundo a literatura, esse valor de  $\epsilon$  indica que a banda de absorção não tem características de transferência de carga uma vez que, nesse caso, a ordem de grandeza é de  $\epsilon_{\text{máx}} > 10^4$ . (48)

Na Tabela XXVI, compara-se a absorvidade molar ( $\epsilon = 5,2 \times 10^3$ ) do complexo Fe(III)/N-p-BTHA, calculada com base na curva de calibração da Figura 15, com outros dados compilados por Baccan (24), sem levar em consideração as interferências,

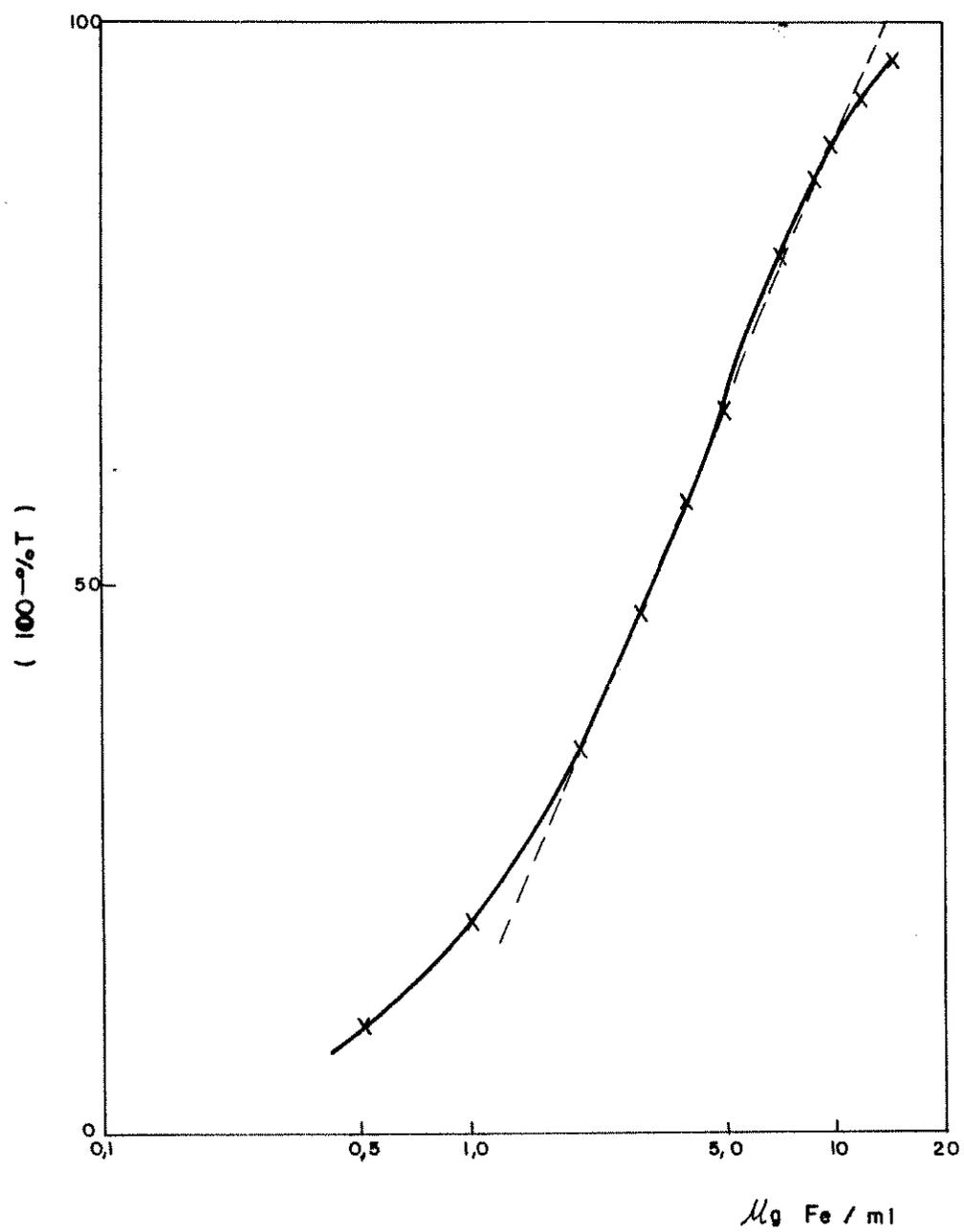


Fig. 13 - Curva de Ringbom para definir o intervalo ótimo da concentração de Fe(III).

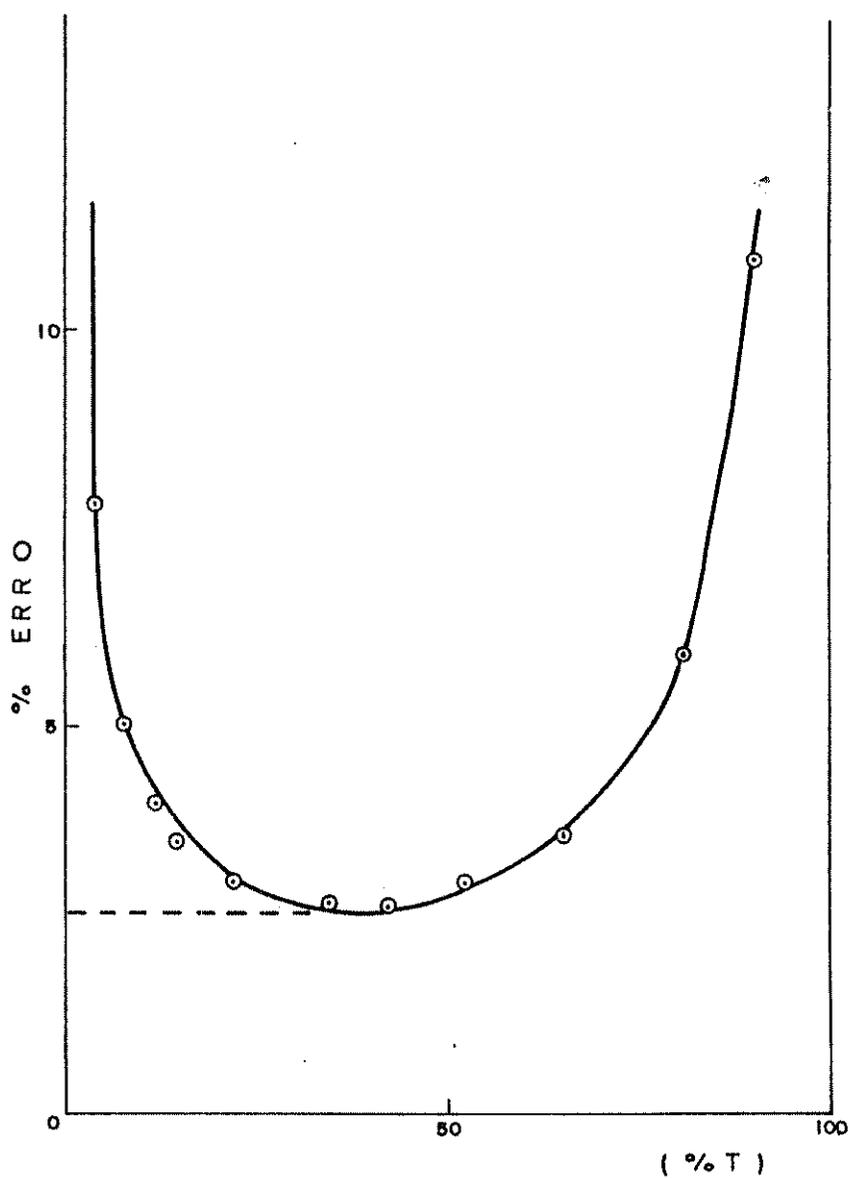


Fig. 14 - Curva de Ayres para o erro fotométrico do método.

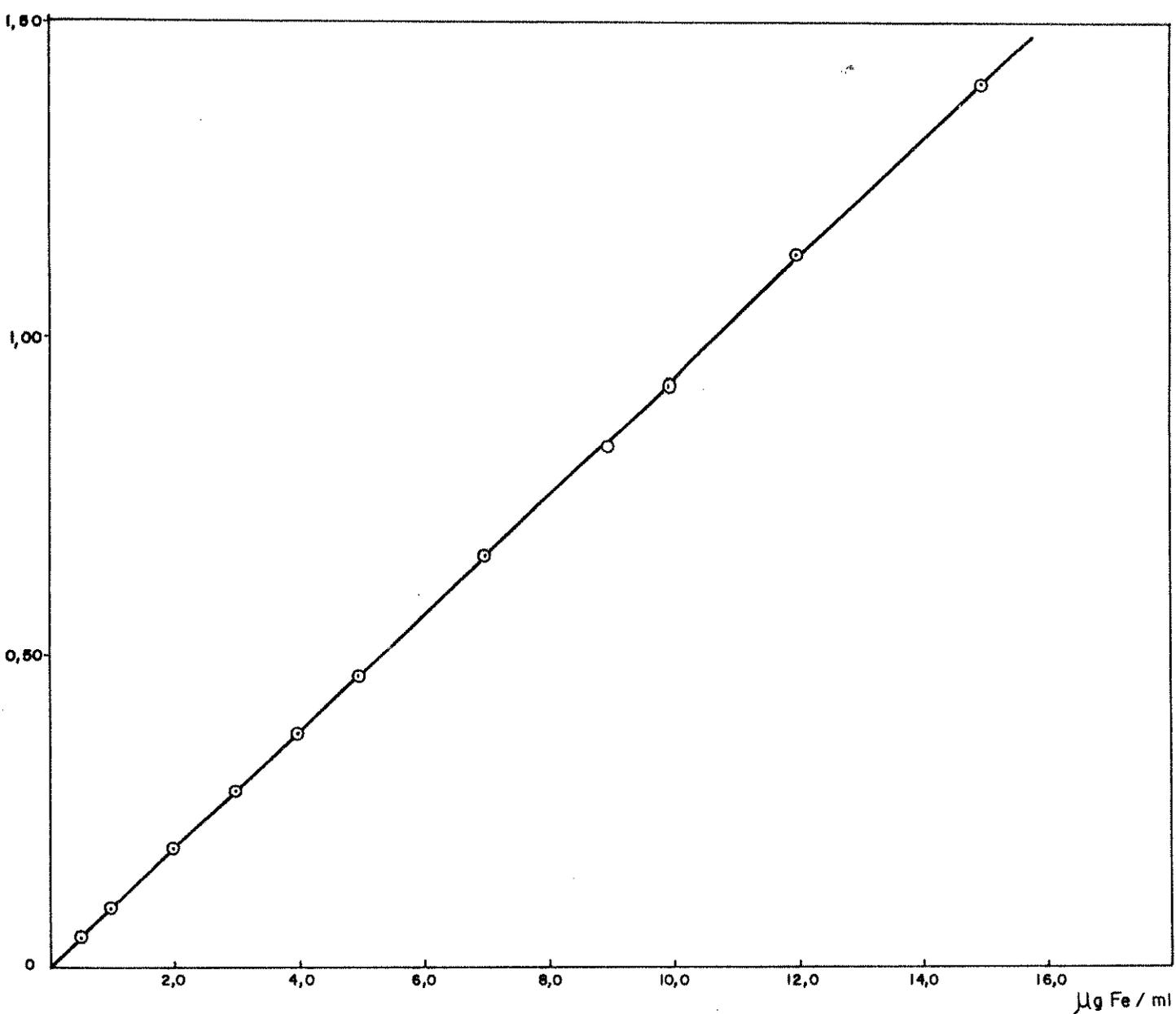


Fig. 15 - Curva de calibração para determinação de Fe(III). Extração com N-p-BTIA 0,01 M em Tolueno.

Fase aquosa; pH = 3-4;  $\lambda = 440 \text{ nm}$ .

o meio no qual foi realizado o método, ou sua estabilidade

TABELA XXVI

Absortividades molares referentes a diversos complexos de Fe(III)

Reagente	$\lambda_{\text{máx}}$	$\epsilon$
KSCN	480	$8,5 \times 10^3$
1,10-fenantrolina	512	$11 \times 10^3$
bipiridina	522	$8,7 \times 10^3$
ácido 5-sulfosalicílico	425	$5,8 \times 10^3$
ferron	610	$4,0 \times 10^3$
HTTA/xileno	510	$4,9 \times 10^3$
ácido tioglicólico	540	$4,0 \times 10^3$
$\text{NaN}_3$	460	$3,6 \times 10^3$
Alaranjado de xilenol	550	$26,6 \times 10^3$
N-p-Cl-FPHA	410	$4,0 \times 10^3$
N-CFHA	440	$8,0 \times 10^3$
N-p-BTHA *	440	$5,2 \times 10^3$

\* Nesse trabalho.

#### IV.2.4.2.1 - Procedimento Proposto para Determinação Espectrofotométrica de Fe(III) com N-p-BTHA

Colocar uma alíquota da solução de Fe(III), contendo 12,5 a 250  $\mu\text{g}$  do metal, em funil de separação, e ajustar o

pH em 3-4 com ácido clorídrico ou hidróxido de amônio. Em seguida, juntar 5 ml de uma solução 0,01 M de N-p-BTHA em tolueno, agitar por 3 minutos; separar as fases. A fase orgânica deve ser transferida para um balão volumétrico de 25 ml, após o que deve-se diluir a solução até a marca, com tolueno. A medida da absorvância deve ser feita em 440 nm contra um branco do reagente em tolueno. A curva apresentada na Figura 15 foi construída com esse procedimento. Essa solução permanece estável por mais de 3 dias, conforme mostra a Tabela XXVII.

TABELA XXVII .

Estabilidade do complexo Fe(III)/N-p-BTHA em função do tempo

Tempo (hora)	Absorvância (A)
1	0,375
6	0,371
12	0,373
18	0,374
36	0,376
48	0,372
54	0,370
72	0,367

#### IV.2.4.2.2 - Estudo Estatístico do Método Proposto (25)

Tomaram-se oito amostras de igual composição e seguiu-

se o procedimento antes, recomendado. Com 100  $\mu\text{g}$  de  $\text{Fe(III)}$ , efetuaram-se as medidas de absorvância em 440 nm contra um branco contendo o reagente em tolueno. Os resultados estão na Tabela XXVIII e nos cálculos que se seguem à mesma.

O termo  $X_i$  representa os valores da absorvância de cada solução em 440 nm;  $(X_i - \bar{X})$  representa as diferenças que existem entre cada valor de  $X$  e a média aritmética,  $\bar{X}$ , de todos eles; e por  $(X_i - \bar{X})^2$ , os quadrados destas diferenças.

TABELA XXVIII

Dados relativos ao estudo analítico do método

$X_i$	$(X_i - \bar{X}) \cdot 10^3$	$(X_i - \bar{X})^2 \cdot 10^6$
0,378	-4	16
0,379	-3	9
0,386	4	16
0,381	-1	1
0,385	3	9
0,384	2	4
0,381	-1	1
0,379	-3	9
$\bar{X} = 0,382$	$\Sigma (X_i - \bar{X})^2 = 65 \times 10^{-6}$	

A estimativa do desvio padrão  $s$  é dada pela expressão:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} = \pm \sqrt{\frac{65 \cdot 10^{-6}}{7}} = \pm 0,003$$

O desvio padrão relativo é dado por:

$$s_r = \frac{s}{\bar{X}} = \frac{0,003}{0,382} \times 100 = s_r = 0,8\%$$

O desvio padrão da média  $s_{\bar{X}}$  é dado por:

$$s_{\bar{X}} = \pm \frac{s}{\sqrt{8}} = \pm \frac{0,003}{\sqrt{8}} = \pm 0,001$$

Para  $n = 8$ ;  $\bar{X} \pm 0,003$ ; ou seja  $(0,382 \pm 0,003)$

#### IV.2.4.2.3 - Estudo da Extração do Sistema em Função do Volume da Fase Aquosa.

A extração de 100  $\mu\text{g}$  de Fe(III), a partir de solução aquosa, com volumes variando de 5, 10, 50 e 100 ml nas condições especificadas anteriormente, indicou que uma variação de 20 vezes no volume da fase aquosa não afetou a quantidade de ferro recuperada pelo presente método, conforme está explicitado na Tabela XXIX.

TABELA XXIX

Variação do volume da fase aquosa na extração de 100  $\mu\text{g}$  de ferro nas condições apresentadas no item IV.2.4.2.1

Volume fase aquosa (ml)	Absorbância (A)
5	0,375
10	0,368
25	0,360
50	0,369
100	0,356

#### IV.2.4.2.4 - Estudo de Interferentes na Determinação de Ferro(III)

Para estudar as interferências de diversos íons sobre a absorvância do complexo de ferro, usou-se o procedimento proposto no item IV.2.4.2.1. As soluções dos interferentes foram preparadas de acordo com Price (131).

Geralmente, as interferências nesses sistemas podem resultar das seguintes causas; assim categorizadas:

- a) o íon estranho pode reagir com o reagente;
- b) o íon estranho pode reagir com o ferro;
- c) o íon estranho pode reagir com um constituinte do meio da reação.

O maior número de interferências resulta da primeira categoria. Muitos íons formam complexos fortemente coloridos;

quando não removem o reagente, destruindo o complexo já formado, ou originando 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 ferro também interferem. A última categoria inclui metais que reagem com o íon cloreto, sendo também um componente do sistema.

No sistema em discussão, testaram-se vários interferentes. Para o estudo, tomou-se o limite de tolerância, arbitrariamente, como sendo a quantidade do íon estranho necessário para ocasionar um erro de mais ou menos 2,5% do sinal analítico, do íon extraído, quando registrado na ausência do interferente. A Tabela XXX, mostra os metais estudados e os seus limites de tolerância.

TABELA XXX

Estudo da interferência de diversos íons na determinação do Fe(III)/N-p-BTHA, em tolueno.  $C_{\text{Fe(III)}} = 100 \text{ } \mu\text{g.}$   $C_{\text{N-p-BTHA}} = 6 \times 10\text{M}^{-3}$ .  $\lambda_{\text{máx}} = 440 \text{ nm;}$   
F.org = 25 ml

Íon	Forma	Quantidade (mg)	Absorbância (A)
-	-	-	0,365*
Co <sup>2+</sup>	nitrato	12,5	0,373
Ni <sup>2+</sup>	nitrato	12,5	0,357
Mn <sup>2+</sup>	nitrato	12,5	0,362
Cr <sup>3+</sup>	nitrato	2,0	0,356
Al <sup>3+</sup>	nitrato	10,0	0,361
Ca <sup>2+</sup>	nitrato	10,0	0,359
Mg <sup>2+</sup>	nitrato	15,0	0,363
Cu <sup>2+</sup>	nitrato	12,5	0,360
Zn <sup>2+</sup>	nitrato	12,5	0,362
Sr <sup>2+</sup>	nitrato	15,0	0,358
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,8	0,364

\*Sinal na ausência de interferentes.

IV.2.4.2.5 - Aplicação do Método pa  
ra Determinação de  
Fe(III)

Verificando os resultados na Tabela XXX de interferências, observa-se que vários metais não interferem, podendo-se, assim, determinar ferro na presença dos mesmos.

Resolveu-se, desta forma, testar o método em amostras padrão de cimento comum Portland nº 46 e calcário dolomítico nº 48, adquiridos no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) da Universidade de São Paulo (USP), cujos resultados estão con-  
tidos na Tabela XXX.

As amostras foram preparadas da seguinte maneira:

Secaram-se os materiais em pesa-filtro durante 2 horas na temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$ . Tomaram-se as amostras em béqueres, aos quais foram adicionadas algumas gotas de água deionizada para umedecer os materiais, 40 ml de HCl 1:1 e 1 ml de  $\text{HClO}_4$  concentrado. Aqueceram-se as misturas até o desprendimento de todo fumo branco. Deixou-se esfriar e adicionaram-se 10 ml de HCl 1:1. Aqueceu-se novamente durante alguns minutos. Deixou-se esfriar e filtrou-se para eliminar a sílica; os filtra-  
dos foram lavados com água quente e depois transportados para balões de 250 ml e completou-se os volumes com água deionizada. Tomaram-se 3 alíquotas de 25 ml, com pipeta volumétrica calibrada, para funis de separação de 125 ml. Adicionaram-se 0,5 ml de tartarato de potássio a 5% e ajustou-se o pH em tor-  
no de 3 com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 M. Juntaram-se 5 ml do N-p-BTHA 0,006 M em tolueno; agitou-se por 3 minutos. A fase

orgânica de cada alíquota foi transferida para balões volumétricos de 25 ml e elevados com tolueno. As leituras foram feitas em 440 nm contra um branco em tolueno.

TABELA XXXI

Resultados da determinação de ferro nas amostras padrão de cimento Portland e calcário dolomítico - conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$

Nº	Amostras (IPT)	Valor Certificado	Valor obtido pelo método	Erro Relativo
46	Cimento Portland	2,34	2,28	2,0%
48	Calcário Dolomítico	0,17	0,168	1,2%

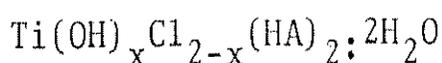
#### IV.2.5 - Estudo dos Sistemas Ti(IV)/N-o-CTHA e Ti(IV)/N-o-CTHA/SCN em Tolueno

Dos 5 cátions aqui estudados, o Ti(IV) foi o que mostrou maior diferença de comportamento tanto em relação à acidez do meio quanto à interação do complexo com a radiação eletromagnética. Por questões práticas, dividiu-se o estudo desse sistema em duas partes: sistema binário e sistema ternário.

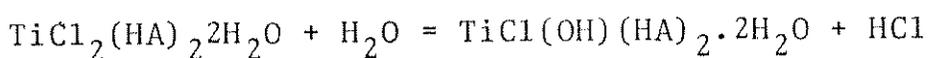
##### IV.2.5.1 - Sistema Binário Ti(IV)/N-o-CTHA - Natureza e Composição

Fadeeva e Zmievskaia (64) estudaram a composição de complexos de titânio com solução de ácidos minerais fortes, utilizando os ácidos hidroxâmicos: salicilhidroxâmico e benzohidro

xâmico. Eles sugeriram que os compostos formados podem ser representados pela fórmula geral  $Ti(OH)_x(H_iR)_nL_y$  onde L designa o ânion do ácido mineral e  $H_iR$  o ácido hidroxâmico (HA). Entretanto, os coeficientes x e y variam com a acidez e composição iônica da solução. Os complexos de titânio com tais ácidos hidroxâmicos foram isolados na forma de precipitado. Mostraram, ainda, que em meio fracamente ácido (sem considerar a faixa do pH, a natureza do ácido mineral e do (ácido hidroxâmico), o titânio forma um complexo com a seguinte composição:



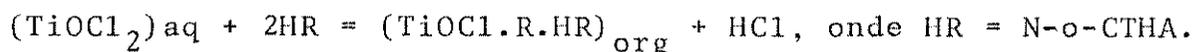
Além de íons cloretos encontrados no complexo formado com BHA, no sistema com SHA, existe uma mistura de complexo  $TiCl_2(SHA)_2 \cdot 2H_2O$  e  $Ti(OH)Cl(SHA)_2 \cdot 2H_2O$ . No último caso, admittiram que haja precipitação somente do composto  $TiCl_2(SHA)_2 \cdot 2H_2O$  e que resultados mais baixos, com relação ao íon cloreto, sejam devido a perdas durante a lavagem do precipitado.



Estudos realizados com vários ácidos hidroxâmicos, na extração de titânio em vários solventes, têm demonstrado que a composição dos complexos formados nesse sistema varia com a concentração do ácido clorídrico e que a eficiência da extração aumenta com a concentração do íon cloreto (69).

Com base nos trabalhos (26, 68, 69), pode-se mostrar que a composição mais provável dos complexos extraídos é 1:1:2, com relação ao Ti(IV),  $Cl^-$  e HR. De acordo com esse argumen-

to, pode-se escrever a reação de formação da espécie extraída:



Na fase orgânica, a molécula de HR estaria associada ao complexo através do oxigênio do grupo titanilo (68).

Com o propósito de determinar a relação entre o titânio e o N-o-CTHA, no complexo extraído, fez-se uso, neste trabalho, do método da variação contínua e do método da razão das tangentes descrita no item 1.5.

Com respeito ao método da variação contínua, tomaram-se soluções equimolares de titânio e de N-o-CTHA, de concentração  $5 \times 10^{-4}$  M, numa acidez da fase aquosa 9 M em HCl. A absorção foi medida em 390 nm. A curva apresentada, na Figura 16, mostra uma relação entre o metal e o ligante de 1:2. Essa relação foi confirmada pelo método das tangentes, com duas séries de soluções. Numa delas, a concentração do reagente ( $1 \times 10^{-4}$  M) foi variada na presença de um excesso constante de titânio ( $1 \times 10^{-3}$  M). A absorbância da fase orgânica, em tolueno, foi medida em 390 nm e a razão das tangentes ( $a_1 = 5,73$  e  $a_2 = 13,08$ ) indica uma relação do metal para o reagente de 1:2 no complexo extraído. Essa relação pode ser constatada na Figura 17.

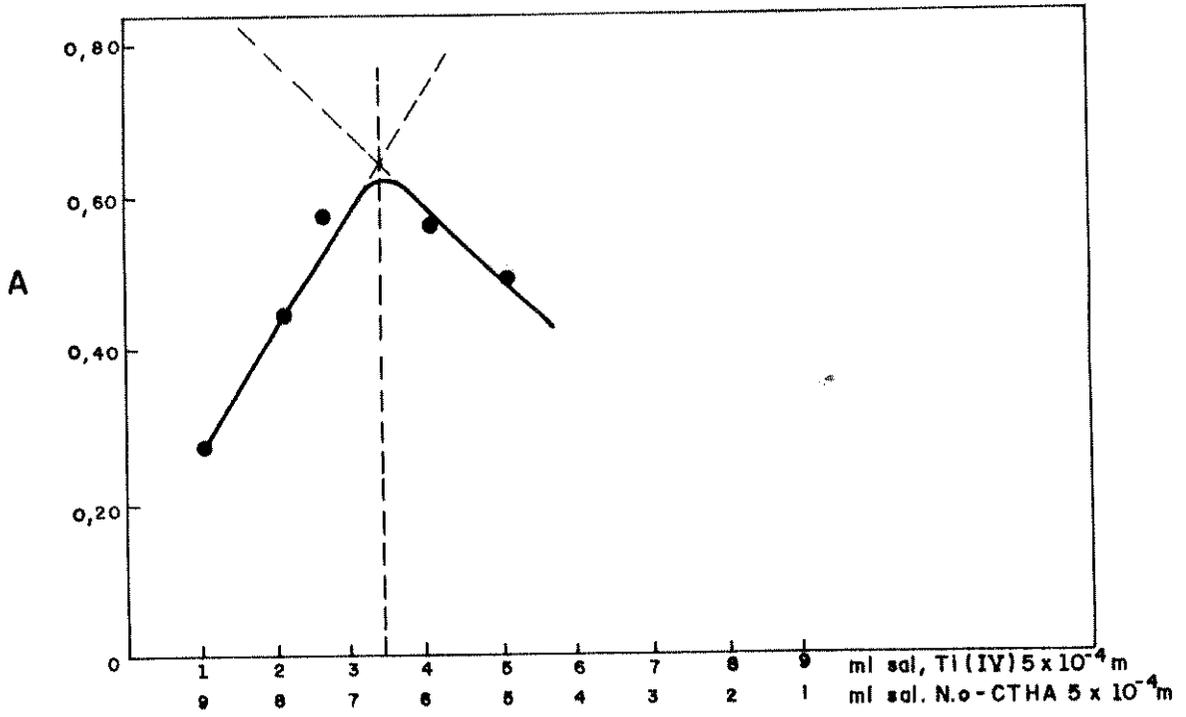


Fig. 16 - Método da variação contínua para determinar a composição do complexo Ti(IV)/N-o-CTHA

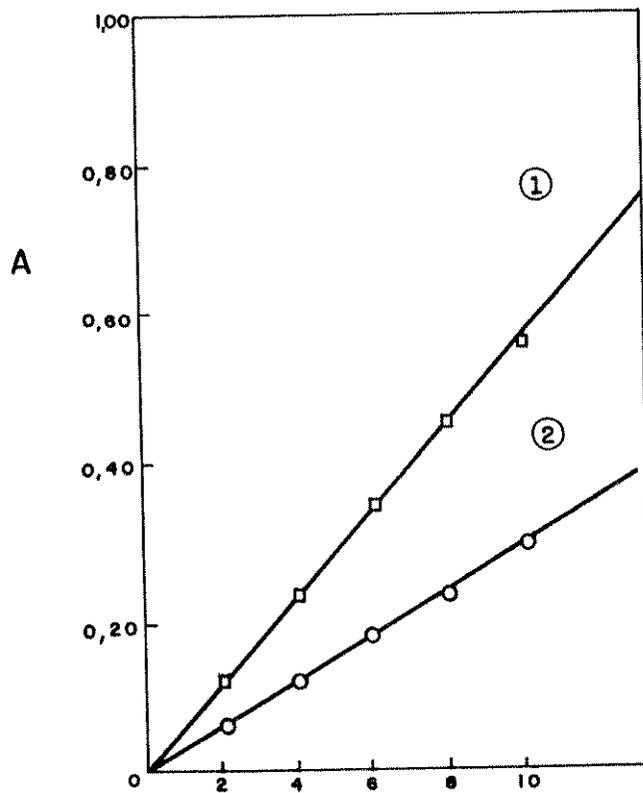


Fig. 17 - Método da razão das tangentes para determinar a composição do complexo Ti(IV)/N-o-CTHA  
 1 - Titânio  $1 \times 10^{-3} M$  - Reagente  $1 \times 10^{-4} M$   
 2 - Titânio  $1 \times 10^{-4} M$  - Reagente  $1 \times 10^{-3} M$

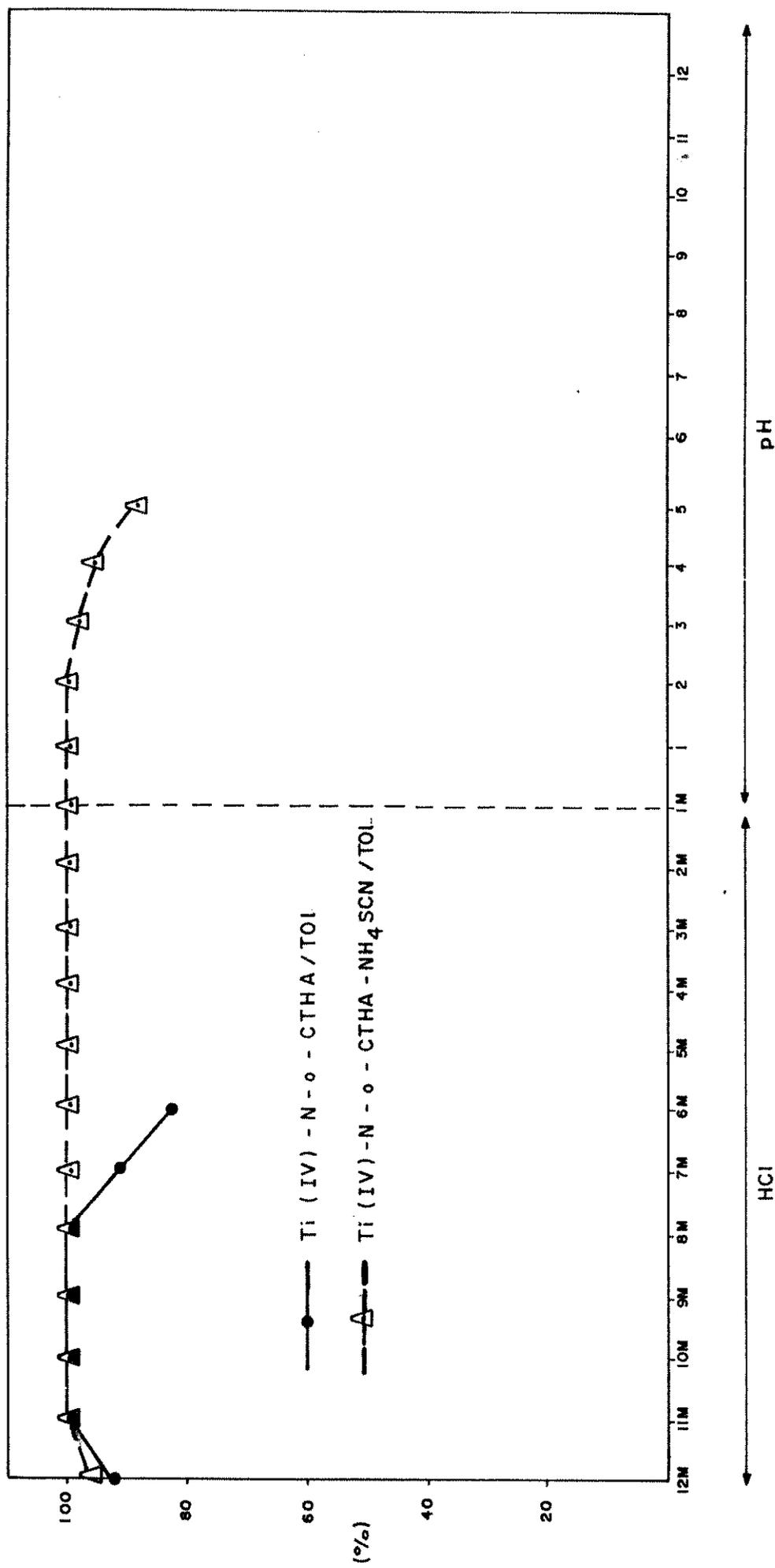


Fig. 18 - Curva de extração do Ti(IV) com N - Cinamoil-o-tolilhidroxilamina em função da acidez do meio - 10 ml de fase aquosa contendo 100 µg Ti(IV) e depois, mais 1 ml de NH<sub>4</sub>SCN a 40% foram extraídas respectivamente com 5 ml de solução 0,01 N do re agente em tolueno com 10 minutos de agitação.

## IV.2.5.1.1 - Curva de Extração

A Tabela XXXII mostra os dados a partir dos quais foi construída a curva de extração, na Figura 18, do sistema.

TABELA XXXII

Extração do sistema Ti(IV)/N-o-CTHA, em função da acidez da fase aquosa. Solvente: tolueno. Fase aquosa: 10 ml contendo 100  $\mu\text{g}$  de Ti(IV). Fase orgânica: 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente, em tolueno. Tempo de agitação: 10 minutos

HCl (M)	%E	D
12	93	26
11	100	$\infty$
10	100	$\infty$
9	100	$\infty$
8	100	$\infty$
7	92	23
6	83	10

A análise dos dados constantes da Tabela XXXII e Figura 18 mencionadas mostra que a extração quantitativa do Ti(IV)/N-o-CTHA, em tolueno, exige acidez excessivamente elevada, maior que 6 M. Isso indica que mesmo em concentração elevada de  $\text{H}^+$ , onde há predominância da forma molecular do reagente orgânico, ainda assim existe a competição do metal pelo ligante, dando lugar à formação do complexo. Quanto às características espectrofotométricas (Figura 2), verificou-se que apesar da

existência do complexo amarelo claro, com absorção no UV, o mesmo não mostra banda de absorção suficientemente intensa. Por essa razão, escolheu-se, arbitrariamente, o comprimento de onda de 390 nm, onde a absorção do reagente é desprezível para o estudo quantitativo do sistema.

Também se realizou o estudo da relação metal/ligante e o do tempo de agitação. Quanto ao primeiro, os dados da Tabela XXXIII mostram que uma razão de 1:40 atende as exigências de formação quantitativa do complexo nas condições estabelecidas. Em relação ao tempo de agitação, verifica-se, nos dados da Tabela XXXIV, que o comportamento do sistema não difere dos demais, estudados em semelhantes condições experimentais, nesta oportunidade.

TABELA XXXIII

Relação metal/ligante do sistema Ti(IV)/N-o-CTHA, em tolueno (efeito da concentração do reagente):  $C_{\text{Ti(IV)}} = 25 \mu\text{g}$  e  $|\text{H}^+| = 9 \text{ M}$

N-o-CTHA (M)	(Metal)/(Ligante)	Absorbância (A)
$1 \times 10^{-3}$	1:10	0,193
$2 \times 10^{-3}$	1:15	0,265
$3 \times 10^{-3}$	1:25	0,304
$4 \times 10^{-3}$	1:40	0,321
$6 \times 10^{-3}$	1:60	0,326
$8 \times 10^{-3}$	1:80	0,330
$1 \times 10^{-2}$	1:100	0,328

TABELA XXXIV

Extração do sistema Ti(IV)/N-o-CTHA, em função do tempo de agitação das fases. Solvente tolueno:  $C_{\text{Ti(IV)}} = 25 \mu\text{g}$ ;  $|\text{H}^+| = 9\text{M}$

Tempo de agitação (minutos)	Absorbância (A)
0,5	0,309
1	0,314
2	0,321
3	0,318
5	0,314
7	0,319

#### IV.2.5.1.2 - Estudo Espectrofotométrico

O complexo amarelo-claro formado obedece à Lei de Beer de zero a  $4 \mu\text{g/ml}$  em  $390 \text{ nm}$ . A sensibilidade definida por Sandell, coeficiente de absorvidade molar, intervalo de concentração ótimo de Ringbom e coeficiente de correlação da curva de calibração são  $0,0032 \mu\text{g Ti/cm}^2$ ;  $1,5 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $0,7$  a  $2,3 \mu\text{gTi/ml}$  e  $0,9996$ , respectivamente.

O coeficiente de absorvidade molar, para o sistema binário Ti(IV)/N-o-CTHA, calculado com os dados da curva de calibração da Figura 20, apresentou um valor de  $15,4 \times 10^3$ .

Esse valor pode ser comparado com outros da Tabela XXXV, considerados seletivos, reunidos a partir de Afgham (2), e Bag (26), sem ressaltar as dificuldades de cada método.

TABELA XXXV

Coeficiente de absorvidade molar de complexos binários de titânio

Reagente	$\lambda_{\text{máx}}$	$\epsilon$
Alaranjado de xilenol	560	$12,0 \times 10^3$
Tiron	410	$15,9 \times 10^3$
Ácido salicílico + $\text{H}_2\text{SO}_4$	425	$3,45 \times 10^3$
Ácido cromotrópico	410	$11,5 \times 10^3$
$\text{H}_2\text{O}_2$ + $\text{H}_2\text{SO}_4$	410	$0,72 \times 10^3$
Benzoilfenilhidroxilamina	380	$6,7 \times 10^3$
Ácido cinamohidroxâmico	390	$5,03 \times 10^3$
Ácido salicilohidroxâmico	390	$6,1 \times 10^3$
N-p-Cl-fenilpivalohidroxâmico*	380	$5,3 \times 10^3$
N-o-cinamoilfenilhidroxilamina**	390	$15,4 \times 10^3$

\* Referência (24), p. 95

\*\*Nesse trabalho

A Tabela XXXVI mostra os dados a partir dos quais foi calculada a absorvidade molar e construídas as curvas de Ringbom (Figura 19) e de calibração (Figura 20).

TABELA XXXVI

Valores de absorvância referentes ao sistema Ti(IV)/N-o-CTHA, em diferentes concentrações. Solvente: tolueno  $\lambda_{\text{máx}} = 390 \text{ nm}$

$\mu\text{gTi/ml}$	Absorvância (A)	100 - %T
0,5	0,153	29,6
1,0	0,306	50,6
2,0	0,620	76,0
3,0	0,918	87,9
4,0	1,190	93,5
5,0	1,510	96,9
6,0	1,750	98,2
8,0	2,070	99,8

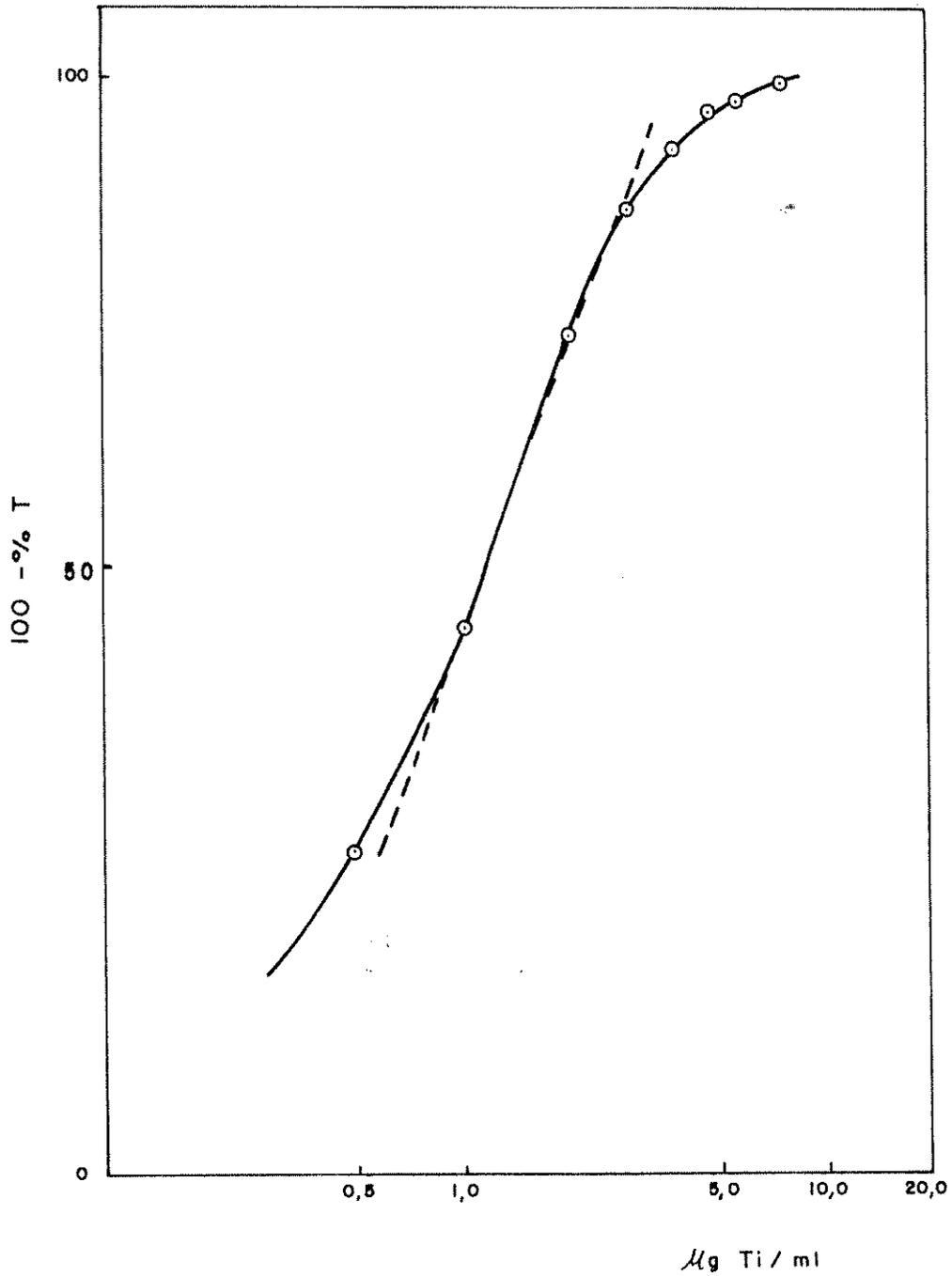


Fig. 19 - Curva de Ringbom para definir o intervalo ótimo da concentração de Ti(IV).

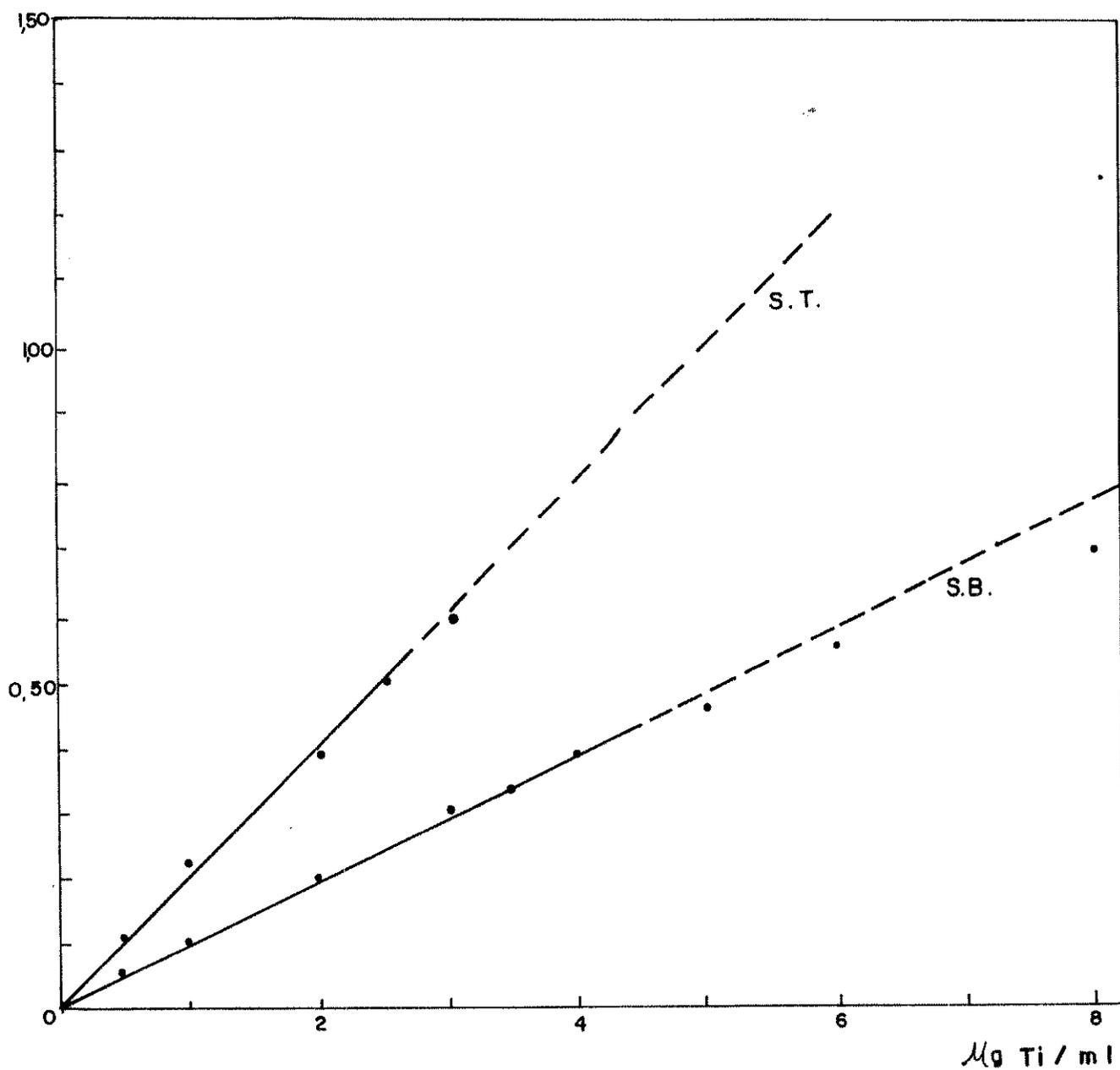


Fig. 20 - Curva de calibração para a extração de Ti(IV) com N-o-CTHA em tolueno nos sistemas binário (S.B.) e ternário (S.T.).

IV.2.5.1.3 - Procedimento Proposto  
para a Determinação Es-  
pectrofotométrica de  
Ti(IV), com N-o-CTHA

Tomar uma alíquota de solução de Ti(IV), contendo 17,5 - 57,5  $\mu\text{g}$  do metal, em um funil de separação. Adicionar ácido clorídrico 10 M suficiente para deixar a solução aquosa 9 M com relação ao ácido. Juntar 5 ml de solução 0,01 M de N-o-CTHA, em tolueno. Agitar por 2 minutos. Transferir a fase orgânica para balão volumétrico de 25 ml e completar o volume com o mesmo solvente usado na extração. Efetuar as medidas de absorbância em 390 nm contra um branco do reagente em tolueno. A cor do complexo permanece invariável pelo menos 3 dias, conforme os dados da Tabela XXXVII.

A curva de calibração apresentada na Tabela XXXVI e Figura 20 foi determinada por esse procedimento. Os dados usados para construção da curva de Ringbom também constam na Tabela XXXVI.

TABELA XXXVII

Estabilidade do complexo Ti(IV)/N-o-CTHA em função do tempo

Tempo (hora)	Absorbância (A)
1	0,278
6	0,283
12	0,286
24	0,285
36	0,288
56	0,289
72	0,295

#### IV.2.5.1.4 - Interferência de Diver- sos Íons na Determina- ção de Ti(IV)/N-o-CTHA

A uma solução fixa do Ti(IV), foram adicionadas quanti-  
dades crescentes de outros metais. Procederam-se as extrações  
e subseqüentes medidas de absorbâncias. A Tabela XXXVIII mos-  
tra o comportamento do sinal analítico na presença dos interfe-  
rentes.

TABELA XXXVIII

Estudo da interferência de diversos íons na determinação de Ti(IV). Sistema Ti(IV)/N-o-CTHA, em tolueno,  $C_{\text{Ti(IV)}} = 25 \mu\text{g}$ ,  $C_{\text{N-o-CTHA}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $|\text{H}^+| = 9 \text{ M}$ ;  $\lambda_{\text{máx}} = 390 \text{ nm}$ . F.org. = 25 ml

Íon	Forma	Quantidade (mg)	Absorbância (A)
-	-	-	0,320*
Fe <sup>3+</sup>	nitrato	2,0	0,313
Al <sup>3+</sup>	nitrato	1,5	0,324
Cu <sup>2+</sup>	nitrato	5,0	0,329
Zn <sup>2+</sup>	nitrato	10,0	0,327
Co <sup>2+</sup>	nitrato	5,0	0,313
Ni <sup>2+</sup>	nitrato	3,0	0,325
Cr <sup>3+</sup>	nitrato	2,0	0,327
Mn <sup>2+</sup>	nitrato	5,0	0,325
Pb <sup>2+</sup>	nitrato	1,0	0,322
Sb <sup>2+</sup>	nitrato	0,1	0,328
Ca <sup>2+</sup>	cloreto	12,0	0,315
Cd <sup>2+</sup>	cloreto	10,0	0,318
K <sup>+</sup>	cloreto	15,0	0,318
Hg <sup>2+</sup>	cloreto	10,0	0,314
Sr <sup>2+</sup>	cloreto	15,0	0,326
V(V)	interfere em todas as quantidades		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,0	0,316
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,0	0,321
tartarato	ácido tartárico	15,0	0,322

\* Sinal na ausência de interferentes.

IV.2.5.2 - Sistema Ternário Ti(IV)/N-o-CTHA/SCN  
- Natureza e Composição

A literatura registra que, na precipitação e na extração de certos elementos de transição, com ácido hidroxâmico a partir de soluções fortemente ácidas, isto é, acima de 5 M, os complexos formados contêm, na sua estrutura o ânion do ácido correspondente, como, por exemplo,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{SCN}^-$  (65, 69-71, 73, 90, 98, 118, 119, 122, 127), formando sistemas ternários. Nessas condições os complexos obtidos apresentam as seguintes composições:  $\text{MeR}_n \text{L}_y$  (69, 118, 122),  $|\text{MeR}_n| \text{L}_y$  e  $|\text{MeR}_n \text{L}_m| \text{L}_{(y-m)}$  (65, 73), onde R representa o HA e o L, o ânion do ácido. Foi verificado, também, que a introdução do íon SCN, por exemplo, nos hidroxamatos, faz variar substancialmente as propriedades do sistema (12, 35, 145). Estas observações levaram ao desenvolvimento de métodos de extração do titânio e sua determinação espectrofotométrica dentro de uma melhor sensibilidade analítica do complexo Me-HA-SCN (40, 61, 45). Vale ainda acrescentar que a formação e extração de complexo com íon tiocianato depende da concentração de equilíbrio entre o próprio tiocianato e o HA. Aumentando-se a concentração do primeiro, há um deslocamento do HA do complexo, bem como um visível aumento da faixa de extração do complexo em função da acidez (64). Fadeeva e Zmievsckaya (64) chamam atenção para o aproveitamento dessas propriedades para fins de extração/separação seletiva de complexos mistos.

## IV.2.5.2.1 - Curva de Extração

Para construir a curva de extração do sistema ternário, adotaram-se as mesmas condições do sistema binário com o acréscimo de mais um componente -  $\text{SCN}^-$ . Os resultados acham-se apresentados na Tabela XXXIX e Figura 18.

TABELA XXXIX

Extração do sistema Ti(IV)/N-o-CTHA/SCN, em função da acidez da fase aquosa. Solvente: tolueno. Fase aquosa: 10 ml contendo 100  $\mu\text{g}$  de Ti(IV). Fase orgânica: 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente, em tolueno. Tempo de agitação: 10 minutos

pH	HCl	%E	D
-	12	95	38
-	11	100	$\infty$
-	10	100	$\infty$
-	09	100	$\infty$
-	08	100	$\infty$
-	07	100	$\infty$
-	06	100	$\infty$
-	05	100	$\infty$
-	04	100	$\infty$
-	03	100	$\infty$
-	02	100	$\infty$
-	01	100	$\infty$
01	-	100	$\infty$
02	-	100	$\infty$
03	-	98	98
04	-	96	48
05	-	89	16

Tendo em vista que, nos estudos preliminares, os comple

xos de titânio com ácidos hidroxâmicos não mostraram bandas de absorção suficientemente intensa na região do visível, procurou-se aproveitar as observações acima discutidas, objetivando introduzir um segundo ligante, no caso o  $\text{SCN}^-$ , na esfera de coordenação do  $\text{Ti(IV)/N-o-CTHA}$ , transformando-o em sistema ternário do tipo  $\text{Ti(IV)/N-o-CTHA/SCN}$ . O estudo foi feito também em relação ao vanádio(V).

A introdução do tiocianato na estrutura do  $\text{Ti(IV)/N-o-CTHA}$  não trouxe maiores vantagens em termos de produção de bandas de absorção. Todavia, em 390 nm, por exemplo, para a mesma concentração do metal e do reagente orgânico, a presença do tiocianato fez variar de 0,23 para 0,54 a absorbância do sistema. A Tabela XL mostra os valores de absorbância em função da concentração do tiocianato. A análise dessa Tabela mostra que a absorbância permanece inalterada somente após 0,421 molar de tiocianato, o que corresponde a uma relação metal/ligante da ordem de  $10^5$ .

TABELA XL

Estudo do tiocianato no sistema Ti(IV)/N-o-CTHA/SCN, em tolueno (efeito da concentração do tiocianato):  $C_{\text{Ti(IV)}} = 20 \mu\text{g e}$   
 $[\text{HCl}] = 8 \text{ M}; V_{\text{org}} = 25 \text{ ml}; C_{\text{HR}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$

NH <sub>4</sub> SCN 5,26 M		Absorbância
ml	M	(A)
0,25	0,063	0,370
0,50	0,105	0,435
0,75	0,158	0,488
1,00	0,210	0,526
1,50	0,316	0,695
2,00	0,421	0,753
3,00	0,631	0,750

Os dados referentes à extração do sistema, em função do tempo, constam da Tabela XLI, onde se percebe a semelhança de comportamento desse sistema com outros anteriormente estudados.

TABELA XLI

Extração do sistema Ti(IV)/N-o-CTHA/SCN, em função do tempo de agitação das fases. Solvente: tolueno.  $C_{\text{Ti(IV)}} = 20 \mu\text{g}; [\text{HCl}] = 8 \text{ M}$

Tempo de agitação (minutos)	Absorbância (A)
1	0,508
2	0,523
3	0,528
5	0,526
7	0,529

IV.2.5.2.2 - Estudo Espectrofotométrico

O complexo em questão apresenta coloração amarelo-ouro, todavia, não mostra também um máximo de absorção definida na região do visível, favorável ao estudo quantitativo do mesmo. Sendo assim, decidiu-se realizar esse estudo em 390 nm, onde a absorção do ligante é considerada desprezível. Os resultados das medidas constam da Tabela XLII.

A absortividade molar, sensibilidade, segundo Sandell, coeficiente de correlação e intervalo de concentração ótimo da curva de Ringbom são  $3,07 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , 0,0015  $\mu\text{g}$  de Ti/ $\text{cm}^2$ , 0,9905 e 0,45 a 1,2  $\mu\text{gTi/ml}$  respectivamente. A coloração do complexo permanece estável por, pelo menos, três dias.

Os valores anteriormente citados foram calculados com base na curva de calibração e curva de Ringbom das Figuras 20 e 21 construídas com os dados da Tabela XLII.

TABELA XLII

Valores de absorbância referentes ao sistema Ti (IV)/N-o-CTHA/SCN, em diferentes concentrações metálicas. Solvente: tolueno  
 $\lambda_{\text{máx}} = 390 \text{ nm}$

$\mu\text{gTi/ml}$	Absorbância (A)	100-%T
0,2	0,140	27,5
0,5	0,350	55,3
1,0	0,685	79,3
1,5	1,030	90,7
2,0	1,320	95,2
2,5	1,710	98,3
3,0	1,850	98,6

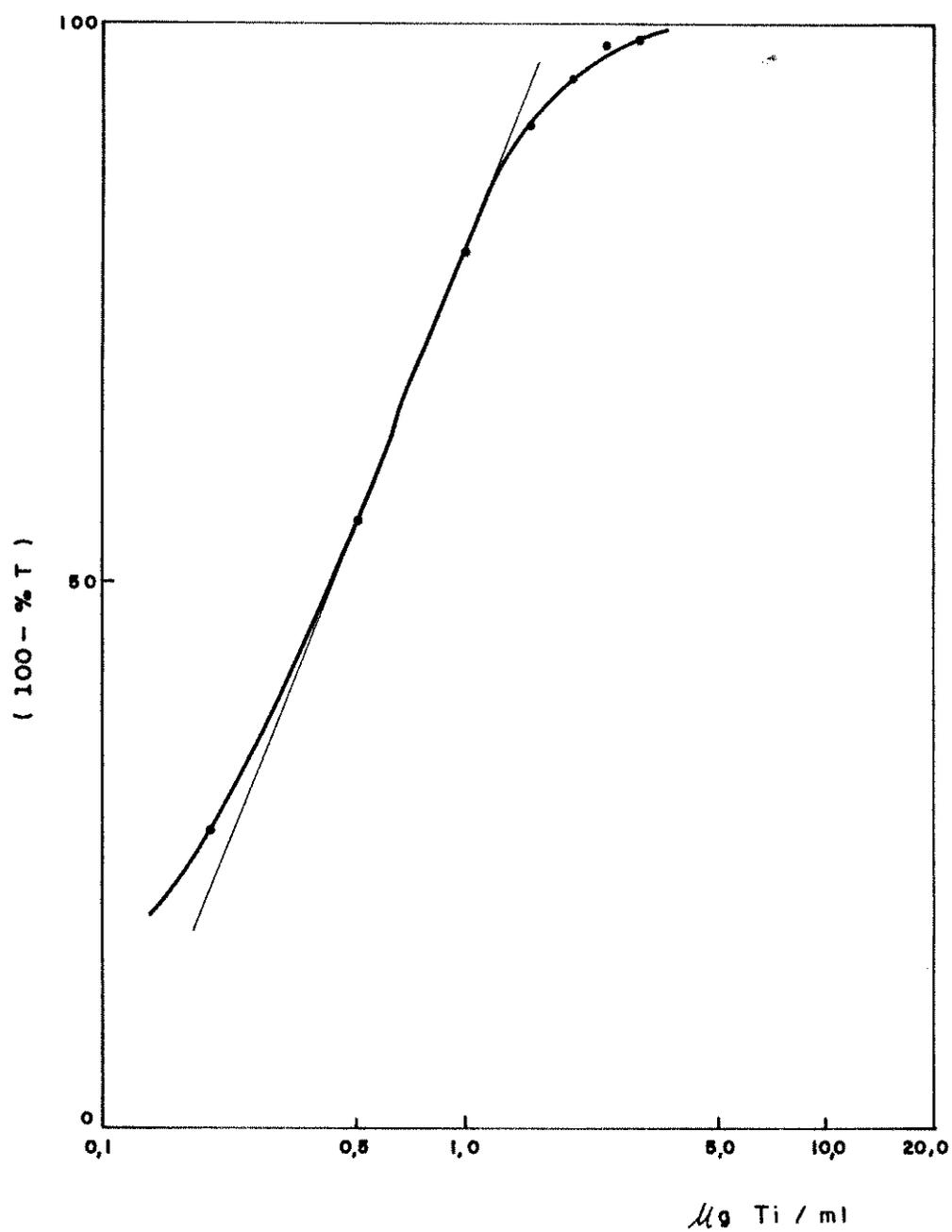


Fig. 21 - Curva de Ringbom para definir o intervalo ótimo da concentração de Ti(IV) no sistema ternário.

O valor de  $\epsilon = 3,07 \times 10^4$  calculado para o sistema ternário Ti(IV)/N-o-CTHA/SCN, em tolueno, apresentado na Tabela XLIII, indica maior sensibilidade do que os existentes na literatura (2, 11, 26, 68, 137, 145), sem contudo levar em conta as dificuldades de cada método.

A Tabela XLIII faz a comparação da absorvidade molar encontrada com a de outros sistemas ternários de titânio em diferentes ligantes.

TABELA XLIII

Valores de absorvidade molar de complexos ternários de Ti(IV)

Reagente	$\lambda_{\text{máx}}$	$\epsilon$
Tribromopirogalol + diantipirilmetano	400	$1,55 \times 10^4$
Indoferron + cátion 1,3-difenil-guanidino	600	$1,80 \times 10^4$
N-benzoil - fenilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	352	$1,67 \times 10^4$
PAN + $\text{H}_2\text{O}_2$	565	$1,68 \times 10^4$
Xilenolorange + $\text{H}_2\text{O}$	530	$1,48 \times 10^4$
N-acetilsaliciloil-N-fenilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	390	$1,90 \times 10^4$
N-m-tolil-p-metoxi-benzoilfenilhidroxilamina + KSCN	360	$2,34 \times 10^4$
N-clorofenil-3,4,5-trimetoxi-cinamoil-N-fenilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	390	$2,70 \times 10^4$
N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$ *	390	$3,07 \times 10^4$

\* Nesse trabalho

IV.2.5.2.3 - Estudo Estatístico do  
Método de Determinação

Foram tomadas oito amostras de igual composição, seguindo-se o procedimento já indicado. Em cada amostra, a quantidade de Ti(IV) foi de 12,5 µg, fazendo-se as leituras contra um branco, contendo apenas átomos do reagente em tolueno. Os resultados constam da Tabela XLIV e dos cálculos que se seguem a essa Tabela. Os valores de absorvância de cada solução, em 390 nm, acham-se representados por  $X_i$ ,  $(X_i - \bar{X})$  representa a diferença entre cada valor da absorvância medida e a média aritmética,  $\bar{X}$ .

TABELA XLIV

Tratamento estatístico do sistema Ti(IV)/N-b-CTHA/SCN

$X_i$	$(X_i - \bar{X}) 10^3$	$(X_i - \bar{X})^2 10^6$
0,351	-3	09
0,348	-6	36
0,352	-2	04
0,354	0	00
0,359	5	25
0,360	6	36
0,355	1	1
0,352	-2	04
$\bar{X} = 0,354 \quad \Sigma(X - \bar{X}) = 0,025 \quad \Sigma(X_i - \bar{X})^2 = 115 \times 10^{-6}$		

Desvio padrão de uma simples determinação:

$$s = \pm \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \pm \sqrt{\frac{115 \times 10^{-6}}{7}} = \pm 0,004$$

Desvio padrão relativo:  $\frac{0,004}{0,354} \times 100 = 1,13\%$

Desvio padrão da média  $s_{\bar{X}}$  é dado por:

$$s_{\bar{X}} = \pm \frac{5}{\sqrt{8}} = \pm \frac{0,004}{\sqrt{8}} = \pm 0,001$$

Para  $n = 8$ ;  $\bar{X} \pm 0,004$ ; isto é,  $(0,354 \pm 0,004)$

#### IV.2.6 - Extração nos Sistemas V(V)/N-o-CTHA e V(V)/N-o-CTHA/SCN em Clorofórmio

##### IV.2.6.1 - Sistema Binário - Natureza e Composição

A composição do complexo formado entre vanádio(V) e o N-o-CTHA, extraído em clorofórmio, obedece à relação 1:2. Todos os trabalhos consultados são unânimes quanto à essa relação, não se podendo dizer o mesmo quanto ao sistema ternário.

O estudo do V(V)/N-o-CTHA, desenvolvido nesse trabalho, mostra uma banda de absorção característica na região do visível, conforme pode ser observado na Figura 1, favorável, portanto, a aplicações quantitativas. O cálculo, para determinação da relação metal/ligante do complexo extraído, foi realiza

do pelo método da variação contínua a partir de soluções equimolares de concentrações  $1 \times 10^{-3}$  M do metal e ligante, numa acidez de fase aquosa 3 M em HCl.

A curva apresentada na Figura 22 mostra a existência de uma relação entre o metal e o ligante de 1:2. Essa relação foi confirmada pelo método da razão das tangentes através de duas séries de soluções. Em uma delas, a concentração do reagente ( $5 \times 10^{-4}$  M) foi variada na presença de um excesso constante de vanádio ( $1 \times 10^{-2}$  M); noutra série, a concentração do vanádio ( $5 \times 10^{-4}$  M), foi, também, variada com o reagente mantido constante em excesso ( $1 \times 10^{-2}$  M). A absorbância da fase orgânica em  $\text{CHCl}_3$  foi medida em 510 nm. Razão das tangentes ( $a_1 = 11,047$  e  $a_2 = 5,076$ ) indica uma relação do metal para a tangente de 1:2 no complexo extraído, conforme pode ser observado na Figura 23.

#### IV.2.6.1.1 - Curva de Extração em Tolueno e Clorofórmio

Para obtenção das curvas de extração do sistema, tomaram-se 50  $\mu\text{g}$  do V(V). A partir de então, variou-se a acidez com solução de ácido clorídrico ou amônia, conforme os dados apresentados na Tabela XLV, bem como na Figura 24. Em seguida, adicionaram-se 5 ml do reagente 0,01 M em tolueno ou clorofórmio; agitou-se por 10 minutos e separaram-se as fases. Após o tratamento adequado, avaliou-se o metal em ambas as fases pelo método com o PAR (descrito no item III.2.8.2).

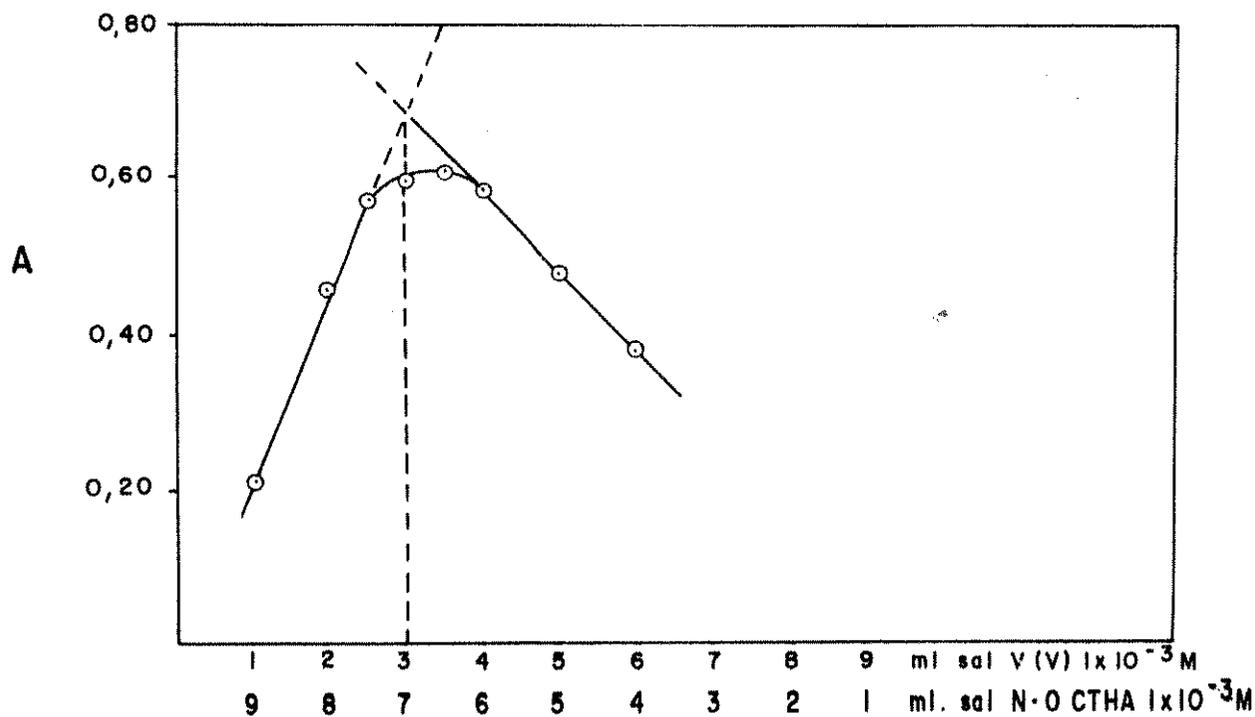


Fig. 22 - Método da variação contínua para determinar a composição do complexo V(V)/N-o-CTHA

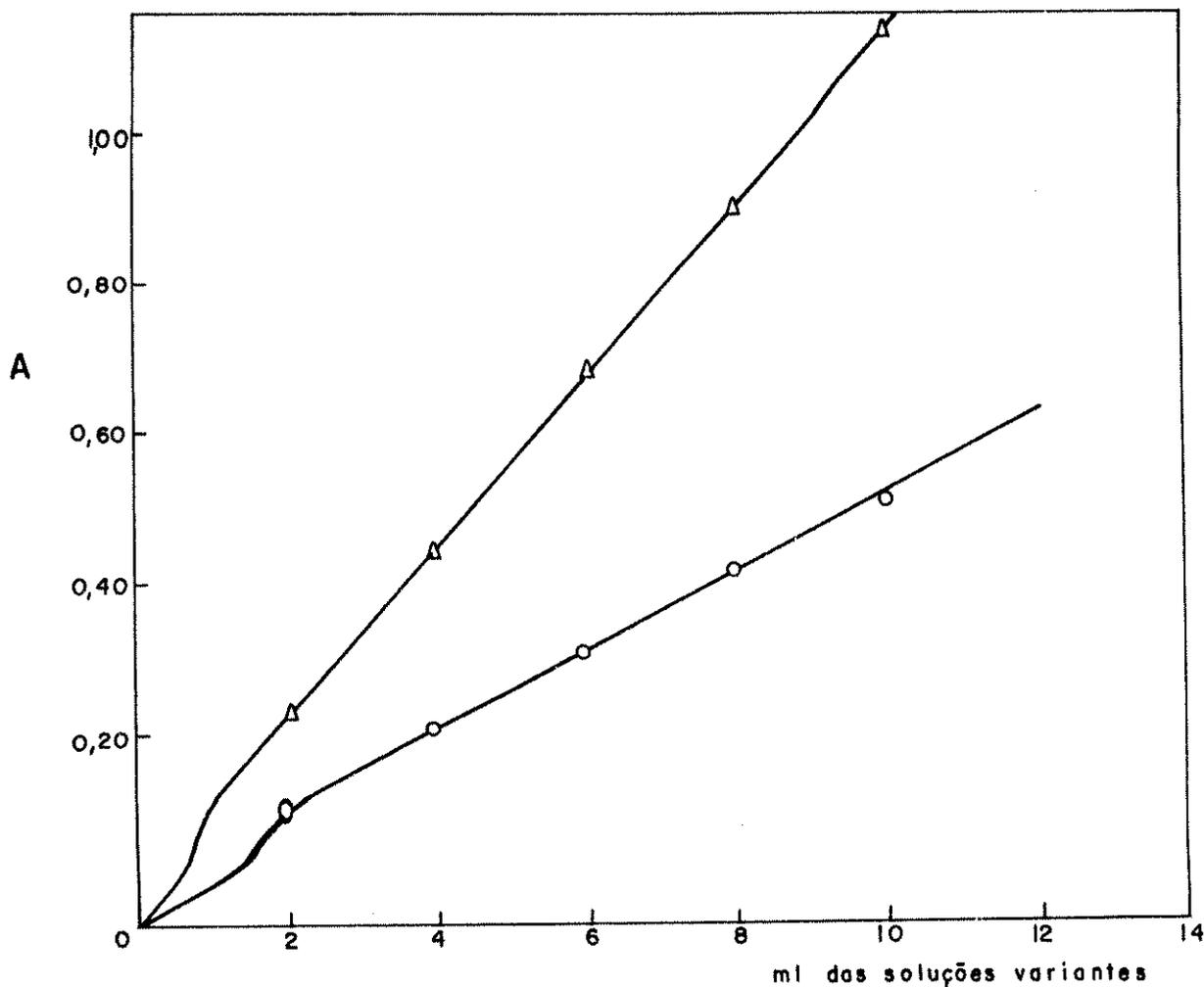


Fig. 23 - Método da razão das tangentes para determinar a composição do complexo V(V)/N-o-CTHA.  
 1 - Vanádio  $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  - reagente  $0,5 \times 10^{-3} \text{ M}$   
 2 - Vanádio  $0,5 \times 10^{-2} \text{ M}$  - reagente  $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$

TABELA XLV

Extração do sistema V(V)/N-o-CTHA, em função da acidez da fase aquosa. Solventes: tolueno e clorofórmio. Fase aquosa: 10 ml contendo  $\mu\text{g}$  de V(V). Fase orgânica: 5 ml de uma solução 0,01 M do reagente, em tolueno e clorofórmio. Tempo de agitação: 10 minutos

Acidez		Em tolueno		Em clorofórmio	
pH	HCl (M)	%E	D	%E	D
-	10	21	0,5	-	-
-	8	33	1,0	-	-
-	7	-	-	88	15
-	6	63	3,0	97	65
-	5	100	$\infty$	100	$\infty$
-	4	100	$\infty$	100	$\infty$
-	3	100	$\infty$	100	$\infty$
-	2	100	$\infty$	100	$\infty$
-	1	100	$\infty$	100	$\infty$
1	-	100	$\infty$	100	$\infty$
2	-	100	$\infty$	100	$\infty$
3	-	100	$\infty$	100	$\infty$
4	-	100	$\infty$	100	$\infty$
5	-	100	$\infty$	100	$\infty$
6	-	40	1,3	76	6,3
8	-	18	0,4	68	4,3

A Tabela XLVI, mostra o resultado da extração de 50  $\mu\text{g}$  de vanádio com quantidades diferentes do reagente em clorofórmio. A fase aquosa foi então mantida numa acidez 3 M em ácido

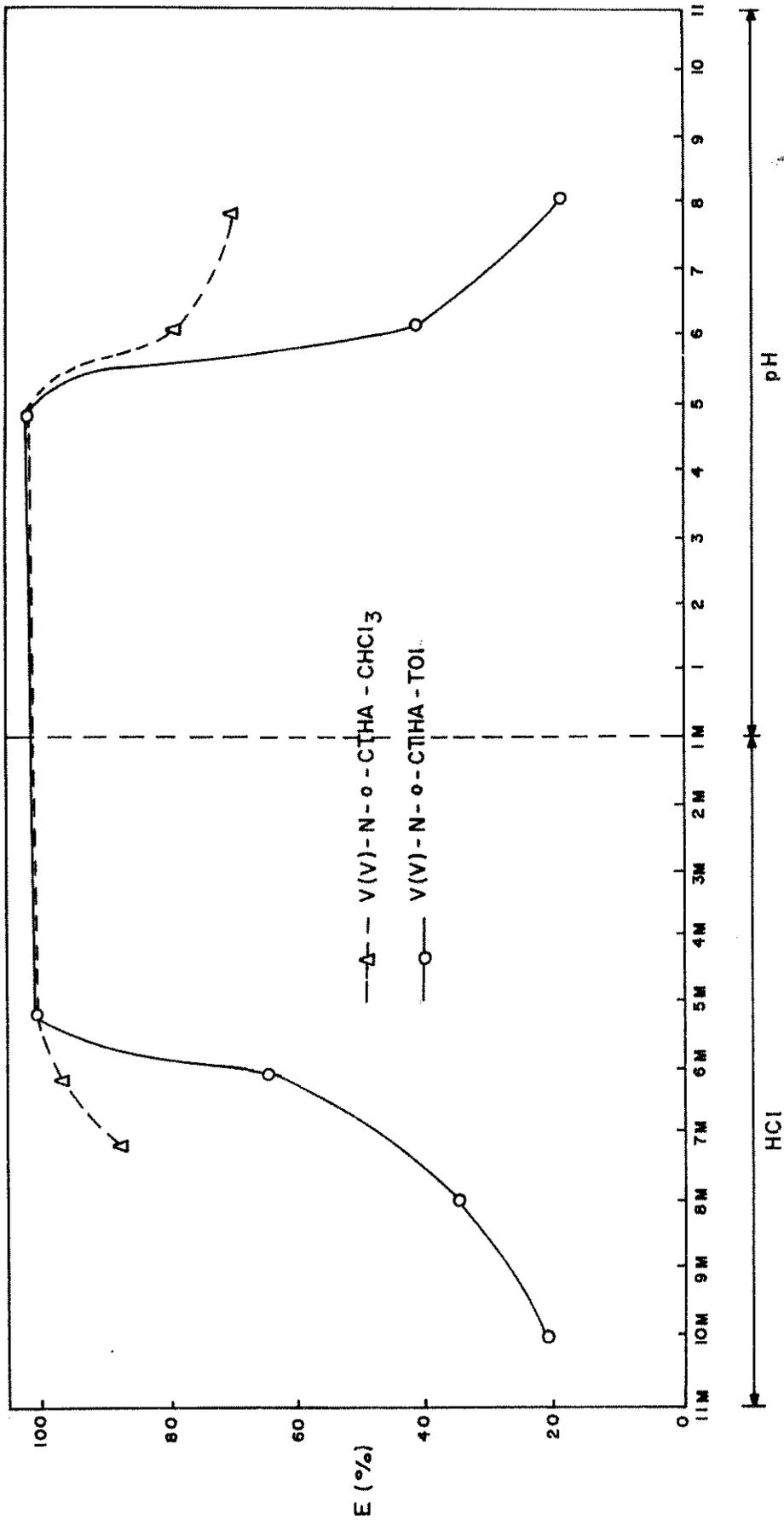


Fig. 24 - Curva de extração do V(V) com N-Cinamoil-o-tolilhidroxilamina em função da acidez do meio - 10 ml da fase aquosa contendo 50  $\mu$ g de V(V) foram extraídos com 5 ml de solução 0.01 N do reagente em clorofórmio ou tolueno com 10 minutos de agitação.

clorídrico.

TABELA XLVI

Relação metal/ligante do sistema V(V)/N-o-CTHA, em clorofórmio (efeito da concentração do reagente)  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g}$  e  $|\text{HCl}| = 3 \text{ M}$

N-o-CTHA (M)	(Metal)/(Ligante)	Absorbância (A)
$1 \times 10^{-3}$	1:5	0,223
$2 \times 10^{-3}$	1:10	0,238
$4 \times 10^{-3}$	1:20	0,240
$6 \times 10^{-3}$	1:30	0,234
$8 \times 10^{-3}$	1:40	0,242
$1 \times 10^{-2}$	1:50	0,240

A extração do sistema, em função do tempo, encontra-se mostrada na Tabela XLVII.

TABELA XLVII

Extração do sistema V(V)/N-o-CTHA, em função do tempo de agitação das fases. Solvente: clorofórmio;  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g}$ ;  $|\text{HCl}| = 3 \text{ M}$

Tempo de agitação (minutos)	Absorbância (A)
0,5	0,223
1	0,242
3	0,238
5	0,240
7	0,241

## IV.2.6.1.2 - Estudo Espectrofotométrico do Sistema

Construídas as curvas de extrações com os dados da Tabela XLV, optou-se por continuar elegendo o clorofórmio como solvente extrator. Tal decisão pode ser justificada em face da extração com esse solvente apresentar maior sensibilidade. Em outras palavras, para a mesma quantidade de vanádio(V), verificaram-se as absorbâncias 0,108 e 0,086 em clorofórmio e tolueno, respectivamente (Figura 1).

O complexo vermelho-vinho de vanádio(V), extraído em clorofórmio, obedece à Lei Beer no intervalo de concentração de zero a 10  $\mu\text{gV(V)/ml}$  em 510 nm em ácido clorídrico 3 M. A sensibilidade do método, de acordo com Sandell, é de 0,008  $\mu\text{gV(V)/cm}^2$ ; o coeficiente de absorvidade molar é de  $6,4 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; o coeficiente de correlação da curva de calibração é de 0,9999; e o intervalo de concentração ótimo de Ringbom vai de 2,0 a 7,0  $\mu\text{gV(V)/ml}$ .

Os dados acima mencionados foram calculados com base na curva de calibração da Figura 25 e curva de Ringbom da Figura 26 (construída com os dados da Tabela XLVIII).

A Tabela XLIX compara a absorvidade molar do V(V)/N-o-CTHA e demais complexos em ligantes diferentes.

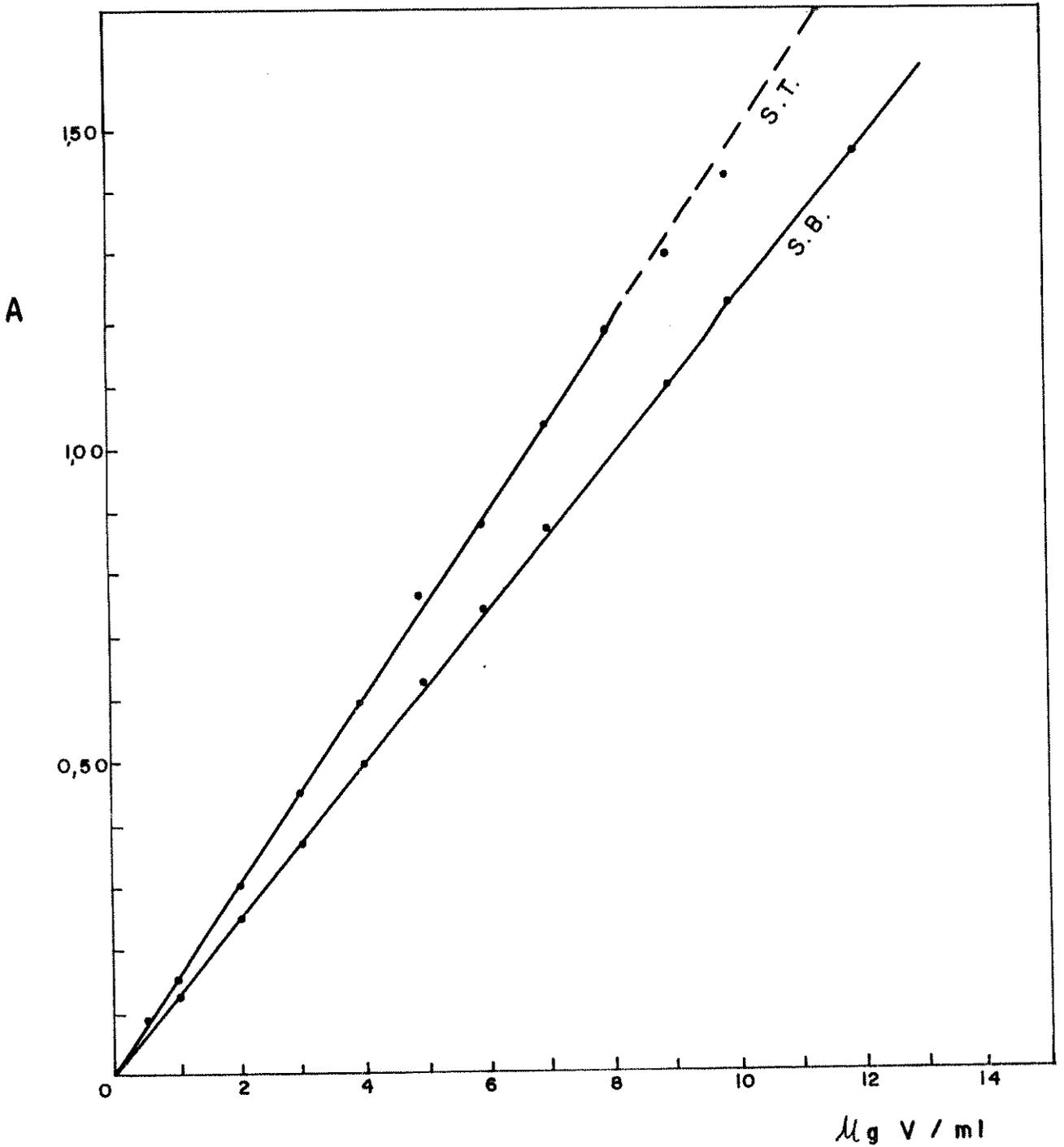


Fig. 25 - Curva de calibração para extração de V(V) com N-o-CTHA/ $\text{CHCl}_3$  nos sistemas binário (S.B.) e ternário (S.T.).

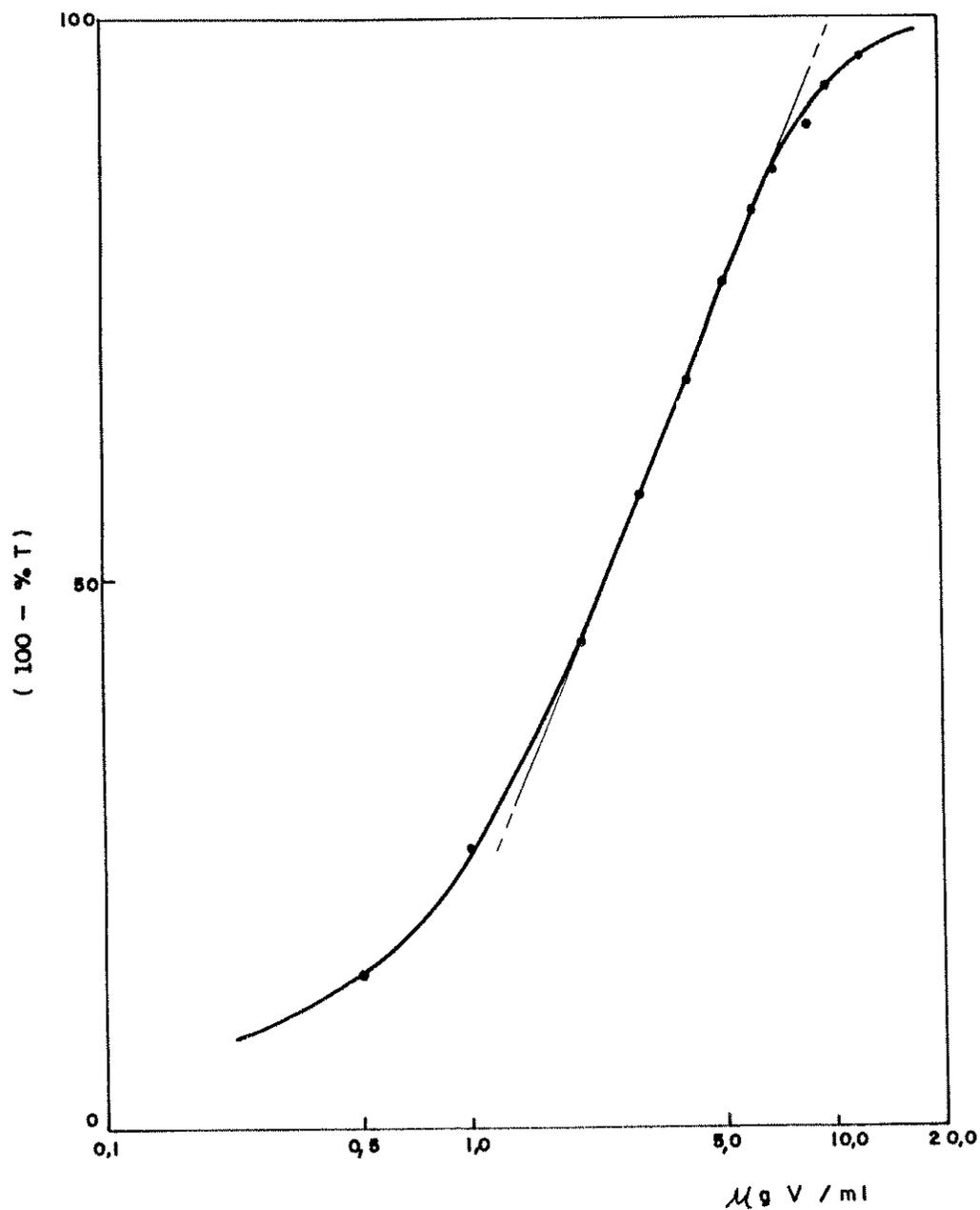


Fig. 26 - Curva de Ringbom para definir o intervalo ótimo da concentração de vanádio(V) no sistema binário.

TABELA XLVIII

Valores de absorvância referentes ao sistema V(V)/N-o-CTHA, em diferentes concentrações metálicas. Solvente: clorofórmio.  
 $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 510 \text{ nm}$

$\mu\text{gV/ml}$	Absorvância (A)	100-%T
0,5	6,6	14,0
1,0	12,7	25,4
2,0	24,9	43,6
3,0	37,0	57,3
4,0	49,3	67,8
5,0	62,0	76,0
6,0	73,6	82,6
7,0	87,0	86,5
9,0	110,0	90,2
10,0	122,4	94,0
12,0	146,0	96,5

TABELA XLIX

Valores de absorvidade molar de complexos binários de V(V)

Reagente	$\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ (nm)	$\epsilon$
8-hidroxiquinolina/ $\text{CHCl}_3$	550	$3,0 \times 10^3$
Ácido tungstafosfovanádico	400	$1,4 \times 10^3$
N-benzoilfenilhidroxilamina	525	$5,1 \times 10^3$
Ácido benzohidroxâmico	450	$4,0 \times 10^3$
Ácido-p-metoxibenzotiohidroxâmico	372	$10,6 \times 10^3$
PAR	550	$3,6 \times 10^3$
Formaldoxima	403	$6,6 \times 10^3$
3.3-diaminobenzidina	470	$3,3 \times 10^3$
$\text{H}_2\text{O}_2$	460	$0,28 \times 10^3$
N-p-Cl-FPHA*	480	$4,5 \times 10^3$
N-o-CTHA **	510	$6,4 \times 10^3$

\*Referência (24), p. 128

\*\*Nesse trabalho.

IV.2.6.1.3 - Procedimento Proposto  
para Determinação Es-  
pectrofotométrica de  
Vanádio(V) no Sistema  
Binário

Tomar uma alíquota de solução de vanádio(V) contendo 50-175  $\mu\text{g}$  do metal em um funil de separação de 60 ml. Adicionar ácido clorídrico 10 M em quantidade suficiente para deixar a solução aquosa 3 M em relação ao ácido. Logo em seguida, colocar 5 ml de uma solução 0,01 M de N-o-CTHA em  $\text{CHCl}_3$ . Agitar por 2 minutos e separar as fases, transferindo a orgânica para um balão volumétrico de 25 ml. Completar o volume com o mesmo solvente usado na extração. Na seqüência, efetuar as medidas de absorbância em 510 nm contra um branco do reagente em clorofórmio. O complexo fornece leituras constantes por 24 horas. A curva de calibração da Figura 25 foi obtida por esse procedimento.

IV.2.6.1.4 - Estudo da Extração do  
Sistema em Função do  
Volume da Fase Aquosa

A extração de 50  $\mu\text{g}$  de vanádio(V), a partir de solução aquosa com volumes de 5 ml, 10 ml, 50 ml e 100 ml, nas condições especificadas no item IV.2.6.1.4, praticamente não afeta a quantidade de vanádio recuperado pelo presente método. Os re

sultados estão apresentados na Tabela L.

TABELA L

Variação do volume da fase aquosa na extração de 50 µg de V(V) nas condições apresentadas no item IV.2.6.1.4

Volume da fase aquosa (ml)	Absorbância (A)
5	0,267
10	0,268
25	0,261
50	0,263
100	0,260

IV.2.6.1.5 - Interferência de Diversos Ions na Determinação de V(V)/N-o-CTHA

Com o procedimento acima proposto, efetuou-se o estudo de interferências de diversos íons na extração e determinação de vanádio(V). Para tanto, foi tomada uma quantidade fixa de vanádio à qual se adicionaram quantidades crescentes do íon interferente até que fosse observada uma perturbação do sinal analítico. A Tabela LI mostra a recuperação do sinal analítico.

co na ausência e presença do interferente, bem como os limites de tolerância dos mesmos.

TABELA LI

Estudo da interferência de diversos íons na determinação de V(V). Sistema V(V)/N-o-CTHA, em clorofórmio;  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g}$ ,  $C_{N-o-CTHA} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ .  $[\text{HCl}] = 3 \text{ M}$ .  $\lambda_{\text{máx}} = 510 \text{ nm}$ . Fase orgânica = 25 ml

Íon	Forma	Quantidade (mg)	Absorbância (A)
-	-	-	0,252*
Ni <sup>2+</sup>	nitrato	15	0,254
Co <sup>2+</sup>	nitrato	15	0,256
Cu <sup>2+</sup>	nitrato	5	0,255
Pb <sup>2+</sup>	nitrato	15	0,252
Fe <sup>3+</sup>	nitrato	5	0,259
Cr <sup>3+</sup>	cloreto	30	0,253
Mn <sup>2+</sup>	cloreto	40	0,250
Al <sup>3+</sup>	cloreto	30	0,251
Mo <sup>6+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	1	0,251
Ti <sup>4+</sup>	TiO <sub>2</sub>	0,3	0,256
W <sup>6+</sup>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	3,0	0,250
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	0,255
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ácido oxálico	20	0,251
Tart <sup>-</sup>	ácido tartárico	5	0,257
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30	0,254
F <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> F	20	0,249
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NaCH <sub>3</sub> COO	25	0,253

\* Sinal na ausência de interferente

#### IV.2.6.2 - Sistema Ternário V(V)/N-o-CTHA / SCN - Natureza e Composição

Diferentemente do sistema binário, os trabalhos constantes da literatura relativos a complexos ternários, em grande parte, são conflitantes entre si quanto à proporção entre o íon metálico e os dois ligantes (13, 19, 123). Por esta razão, decidiu-se acatar as conclusões a que chegou Paul e Bag (32, 123) na realização de estudos, objetivando aumentar a sensibilidade do método de determinação, através da introdução de  $\text{SCN}^-$  na estrutura do complexo. Bag e outros (33, 34) chamam a atenção para a necessidade de se adicionar o tiocianato após a formação do complexo binário, na tentativa de se evitar a redução de vanádio(V) a vanádio(IV) em meio clorídrico. Também pode ocorrer redução de  $\text{VO}_2^+$  para  $\text{VO}^{2+}$  por excesso de íons cloretos provenientes do aumento da concentração do ácido clorídrico. Alguns autores mostraram que a redução do vanádio ocorre em sistemas onde a concentração do ácido clorídrico está acima de 5 M (60, 129, 150).

##### IV.2.6.2.1 - Estudo Espectrofotométrico do Sistema

Os espectros de absorção, em ambos os solventes, apresentaram um deslocamento de comprimento de onda máximo de 60 nm, aproximadamente. Optou-se pela extração do complexo ternário em clorofórmio, para o estudo subsequente, em virtude desse solvente apresentar maior sensibilidade, como pode ser verificado nas Figuras 3 e 4.

A prática indicou que o complexo ternário apresenta maior estabilidade de coloração quando preparado utilizando-se 5 ml de solução de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  na concentração de 2%. Após a adição do tiocianato de amônio ao sistema, esse foi agitado durante 5 minutos. Separaram-se as fases, secando-se a orgânica em sulfato de sódio anidro; diluiu-se a solução para balão de 25 ml com clorofórmio. Esperou-se uma hora para poder medir a absorvância. Após esse tempo, observou-se que as leituras permaneceram estáveis por pelo menos 8 horas.

O complexo ternário verde-azulado obedece à Lei de Beer, no intervalo de concentração de zero a 8  $\mu\text{g/ml}$  de V(V), em 570 nm. O coeficiente de absorvância molar, o índice de sensibilidade segundo Sandell, o intervalo ótimo de concentração de Ringbom e o coeficiente de correlação da curva de calibração são, respectivamente, de  $7,6 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ; 0,007  $\mu\text{g V(V)/cm}^2$ ; 1,5 a 6,0  $\mu\text{gV(V)/ml}$ ; e 0,995.

Os dados acima mencionados foram calculados com base na curva de calibração da Figura 25 e na curva de Ringbom (Figura 27). Tanto uma como outra foram construídas com os dados da Tabela LII, como se segue:

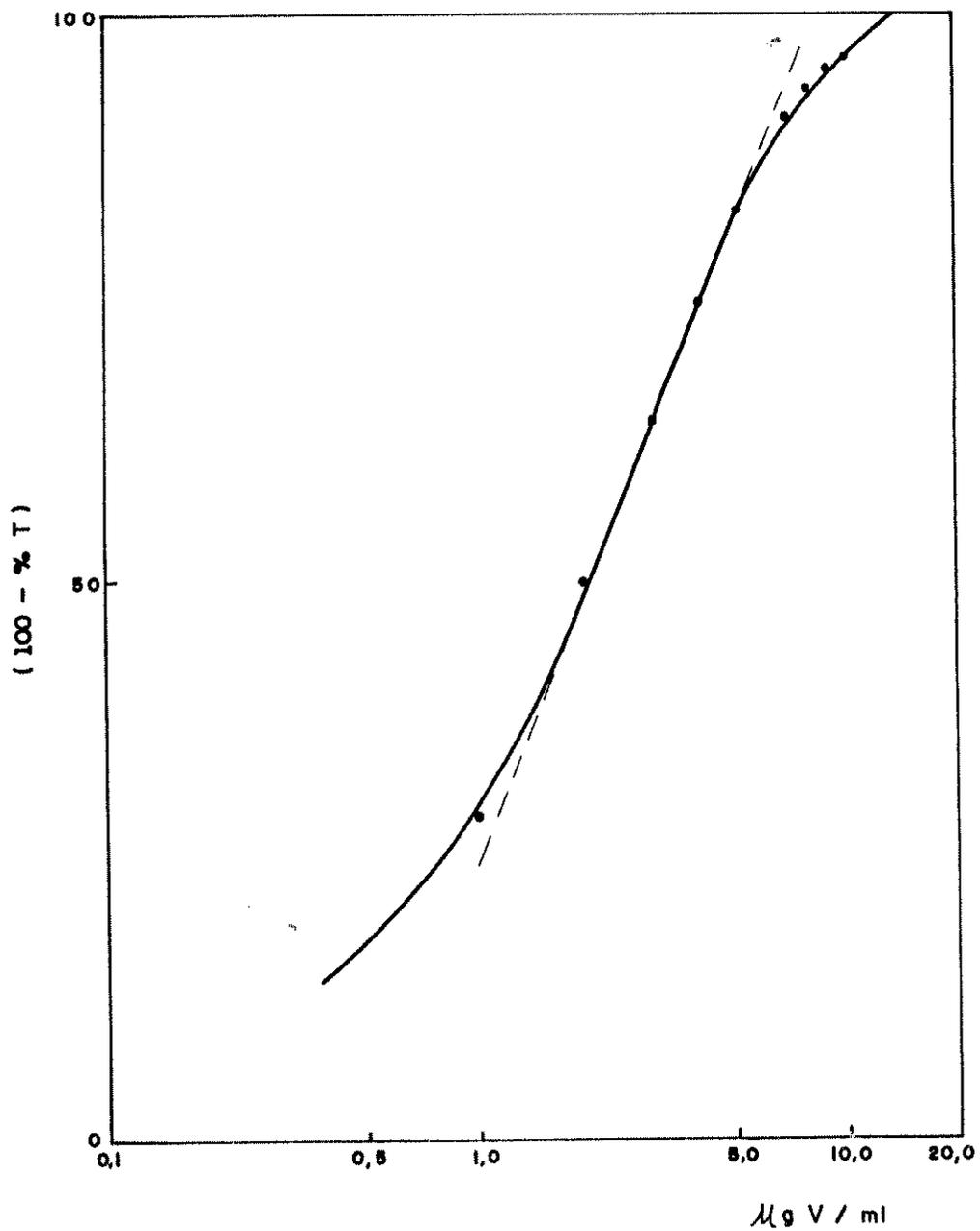


Fig. 27 - Curva de Ringbom para definir o intervalo ótimo da concentração de vanádio(V) no sistema ternário.

TABELA LII

Valores de absorvância referentes ao sistema V(V)/N-ó-CTHA/SCN, em diferentes concentrações metálicas. Solvente: clorofórmio.

$$\lambda_{\text{máx}} = 570 \text{ nm}$$

$\mu\text{gV/ml}$	Absorvância (A)	$100-\%T$
0,5	8,6	18,0
1,0	15,0	29,1
2,0	30,0	49,9
3,0	44,5	64,1
4,0	59,0	74,3
5,0	76,0	82,6
6,0	87,7	86,7
7,0	103,0	90,7
8,0	118,0	93,3
9,0	130,0	95,0
10,0	142,0	96,2

O coeficiente de absorvidade molar calculado para o sistema ternário é comparável aos valores existentes na literatura Tabela LIII, sem contudo levar em consideração as dificuldades de cada método, bem como o meio e o solvente utilizado na extração.

TABELA LIII

Coeficientes de absorvidade molar de complexos ternário de V(V)

Reagente	$\lambda_{\text{máx}}$	$\epsilon$	Ref.
Cinamoil-fenilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	590	$7,5 \times 10^3$	(19)
N-p-metilbenzoil-N-p-metilfenilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	560	$6,4 \times 10^3$	(30)
N-p-metoxibenzoil-N-p-metilfenilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	570	$7,2 \times 10^3$	(31)
N-antranilohidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	630	$6,7 \times 10^3$	(32)
N-m-clorofenil-2-tenoilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	580	$7,0 \times 10^3$	(33)
N-cinamoilfenilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	580	$7,0 \times 10^3$	(34)
N-cinamoil-N-p-methylphenilhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	560	$6,9 \times 10^3$	(123)
N-cinamoil-o-tolhidroxilamina + $\text{NH}_4\text{SCN}$	570	$7,6 \times 10^3$	(*)

\* Nesse trabalho

#### IV.2.6.2.2 - Procedimento Proposto para a Determinação Espectrofotométrica de Vanádio(V) no Sistema Ternário

Para realização dessa determinação, utilizou-se procedimento similar à obtenção do complexo binário (descrito no item IV.2.6.1.4), sendo o mesmo acrescido da adição do tiocianato de amônio. Os dados da Tabela LII mostram os resultados obtidos.

IV.2.6.2.3 - Estudo Estatístico pa  
ra V(V) no Sistema  
Ternário

Alguns parâmetros estatísticos foram estudados, efetuando-se oito extrações com 50  $\mu\text{g}$  de vanádio. Utilizou-se o procedimento descrito anteriormente.

Após a separação das fases, a orgânica foi elevada para 25 ml e as medidas de absorvância foram feitas em  $\lambda_{\text{máx}} = 570 \text{ nm}$ . Os dados estão apresentados na Tabela LIV.

TABELA LIV

Tratamento estatístico do sistema V(V)/N-o-CTHA/SCN

$X_i$	$(X_i - \bar{X}) \cdot 10^3$	$(X_i - \bar{X})^2 \cdot 10^6$
0,300	5	25
0,299	4	16
0,290	-5	25
0,293	-2	4
0,292	-3	9
0,299	4	16
0,294	-1	1
0,293	-2	4
$\bar{X} = 0,295$	$\Sigma(X_i - \bar{X}) = 0,026$	$\Sigma(X_i - \bar{X})^2 = 100 \times 10^{-6}$

Desvio padrão de uma simples determinação:

$$s = \pm \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \pm \sqrt{\frac{100 \times 10^{-6}}{7}} = \pm 0,004$$

Desvio padrão relativo  $\frac{0,004}{0,354} \times 100 = 1,13\%$

Desvio padrão da média  $\bar{x}$  é dado por

$$s_{\bar{x}} = \pm \frac{s_{\bar{x}}}{\sqrt{8}} = \pm \frac{0,004}{\sqrt{8}} = \pm 0,001$$

Para  $n = 8$ ;  $\bar{X} \pm 0,004$ ; isto é,  $(0,354 \pm 0,004)$

#### IV.2.7 - Montagem das Curvas de Extração

Conforme ficou demonstrado no decorrer dessa discussão, os diversos sistemas aqui estudados mostram diferentes comportamentos na extração em função da acidez. Assim, por exemplo, o Ti(IV)/N-o-CTHA exige meio excessivamente ácido para sua extração quantitativa, a qual ocorre em concentração de HCl maior do que 6 M. Para o sistema Co(II)/N-o-CTHA, a acidez para extração quantitativa situa-se em zona totalmente alcalina, mostrando ser de 8 a 10 a faixa de pH ideal. Entretanto, para os outros sistemas, os mesmos situam-se em zonas intermediárias. Para melhor análise comparativa do comportamento dos diferentes sistemas, a Figura 28 procura reunir todas as curvas de extração levantadas em tolueno.

Analisando as curvas de extração da Figura 28, observa-se que os metais Ti(IV), V(V) e Co(II), em sistemas binários,

são extraídos quantitativamente com N-o-CTHA em tolueno na faixa de acidez de 8 a 11 M, 5 M a pH 2 e pH 8,5 a 9,5, respectivamente. Com base nessas curvas, nota-se que os metais Ti(IV) e V(V) podem ser separados, principalmente, dos metais de transição que são extraídos com os ácidos hidroxâmicos em meio alcalino, a exemplo do cobalto e cobre. Para o Ti(IV), em sistema ternário (o sistema binário na presença do íon tiocianato), a curva indica um deslocamento da extração quantitativa na faixa de acidez de 11 M a pH 2, permitindo maior flexibilidade de separação em relação a outros metais.

Ainda na mesma Figura, o Fe(III) e o Cu(II) podem ser extraídos no sistema binário formado com N-p-BTHA em tolueno, na faixa de pH de 1 a 6 e 7 a 10, respectivamente. Nessa faixa de pH, observa-se que o ferro pode ser separado quantitativamente do cobre.

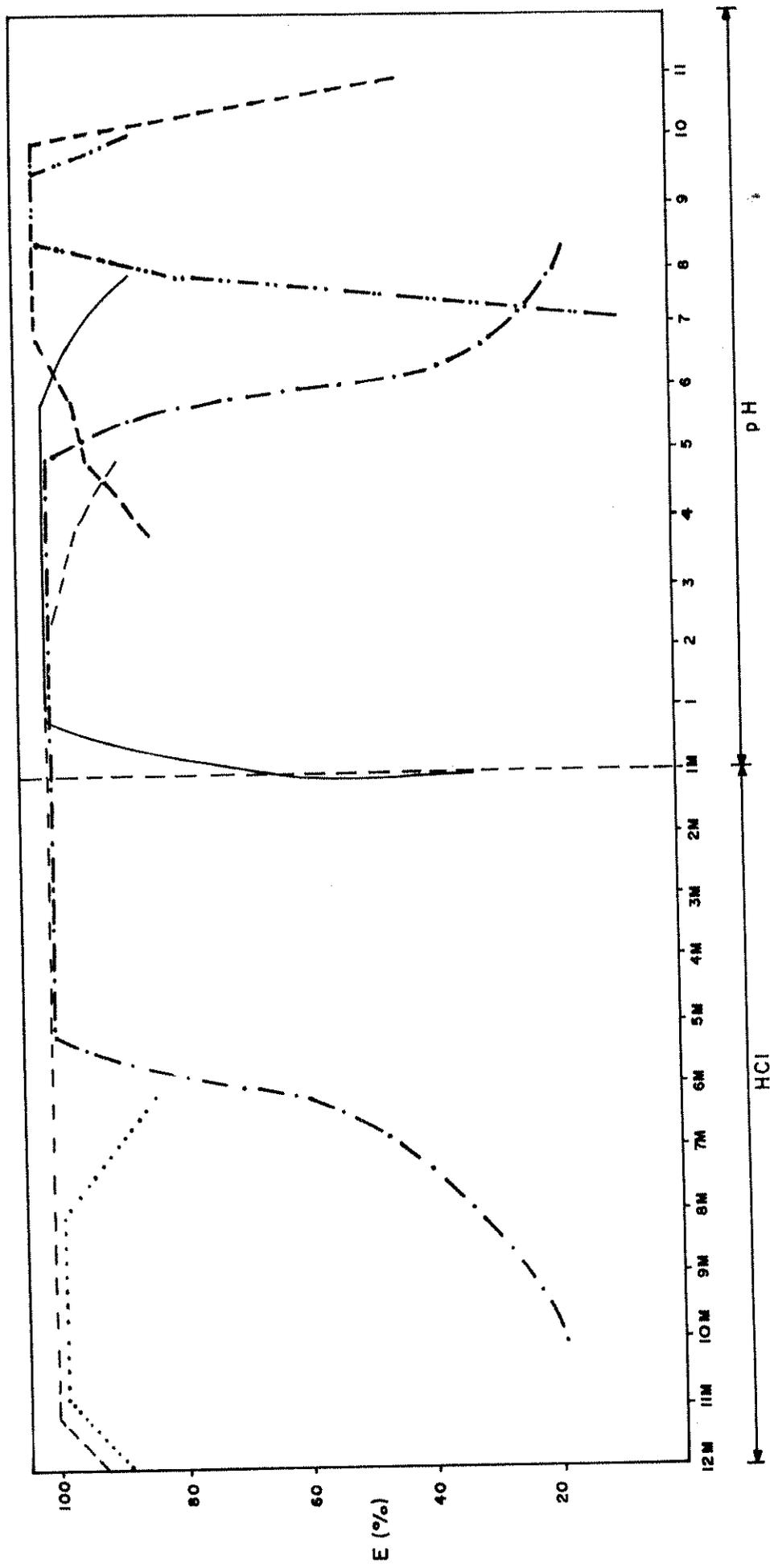


Fig. 28 - Curvas de extração dos sistemas Ti(IV)/N-o-CTHA, Ti(IV)/N-o-CTHA/SCN; V(V)/N-o-CTHA, Fe(III)/N-p-BTHA, Cu(II)/N-p-BTHA e Co(II)/N-o-CTHA, em tolueno.  $C_{Ti(IV)} = 100 \mu\text{g}$ ;  $C_{V(V)} = 50 \mu\text{g}$ ;  $C_{Fe(III)} = 100 \mu\text{g}$ ;  $C_{Cu(II)} = 100 \mu\text{g}$  e  $C_{Co(II)} = 75 \mu\text{g}$ .

- ..... Ti(IV) - N - o - CTHA
- Ti(IV) - N - o - CTHA - NH<sub>4</sub> SCN
- V(V) - N - o - CTHA
- Fe(III) - N - p - BTHA
- Cu(II) - N - p - BTHA
- Co(II) - N - o - CTHA

## C O N C L U S Õ E S

O presente trabalho permitiu chegar às seguintes conclusões:

Os reagentes N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina e N-benzoil-p-tolilhidroxilamina, como derivados de ácidos hidroxâmicos, podem ser aproveitados eficientemente nos trabalhos de separação e determinação analíticas dos íons: Co(II), Cu(II), Fe(III), Ti(IV) e V(V).

Os complexos de Fe(III) e V(V), com a N-benzoil-p-tolilhidroxilamina e a N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina mostram intensas bandas de absorção características na região do visível, com máximo em 440 nm e 510 nm, respectivamente, propícias à elaboração do método espectrofotométrico de análise de tais elementos.

A presença do tiocianato, formando o complexo ternário Ti(IV/N-o-CTHA/SCN, produz um deslocamento hipercrômico em relação ao complexo binário, com aumento da sensibilidade na determinação do titânio. Enquanto isso, o referido reagente forma o complexo ternário V(V)/N-o-CTHA/SCN, com deslocamento batocrômico e hipercrômico em relação ao complexo binário.

O clorofórmio revelou ser o melhor solvente na extração do complexo V(V)/N-o-CTHA, enquanto que, para a extração do complexo Fe(III)/N-p-BTHA, o melhor solvente foi o tolueno.

A combinação da extração por solvente com a espectrofotometria de absorção atômica pode ser eficazmente empregada para a determinação dos complexos Co(II)/N-o-CTHA e Cu(II)/N-p-BTHA em obediência à Lei de Beer na faixa de concentração de zero a 3  $\mu\text{g/ml}$ , para todos os casos.

O tempo de agitação para os complexos Co(II)/N-o-CTHA, Cu(II)/N-p-BTHA, Fe(III)/N-p-BTHA, Ti(IV)/N-o-CTHA e V(V)/N-o-CTHA, quando extraídos em clorofórmio ou em tolueno, não excede a 3 minutos, portanto caracterizando a rapidez do método.

Os coeficientes de absorvidade molar  $5,2 \times 10^3$ ,  $6,4 \times 10^3$  e  $15,4 \times 10^3$  para os respectivos complexos binários de Fe(III), V(V) e Ti(IV) são superiores a de alguns coeficientes determinados com outros ácidos hidroxâmicos na região do visível. Para os complexos ternários de Ti(IV) e V(V), o comportamento não difere significativamente dos de outros análogos existentes na literatura, mas registra um aumento considerável nos seus coeficientes de absorvidade molar.

Na extração de Fe(III) e V(V), pode-se variar o volume em até 20 vezes em relação à fase aquosa sem alterar a quantidade do metal extraído, evidenciando um fator de enriquecimento significativo do método.

## SEQUÊNCIA DO ESTUDO

Para estudos futuros, propõe-se continuár a exploração dos ácidos hidroxâmicos N-cinamoil-o-tolilhidroxilamina e o N-cinamoil-p-tolilhidroxilamina em várias situações:

Aproveitamento desses ligantes para o estudo de outros cátions por espectrofotometria de absorção atômica e molecular.

Realizar estudos para os mesmos cátions, utilizados no presente trabalho, em outros solventes.

Desenvolvimento de métodos que permitam aumentar sensibilidade e seletividade na determinação de alguns metais (exemplo V(V), Ti(IV), Mo(VI), W(VI), e outros em sistemas ternários.

Usá-los na extração de metais como Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, e outros, não formadores de complexos coloridos na fase orgânica, mas que, pela adição de um terceiro complexante, venham a mostrar bandas de absorção na região do visível favorável ao desenvolvimento de nova sistemática de determinação.

Esses ligantes podem ainda ser aproveitados para a determinação simultânea de metais que formam complexos coloridos (espectro de absorção no visível com os máximos suficientemente afastados) como nos sistemas Fe-Ti, Fe-Mo, Fe-W e Mo-W.

Tentar obter métodos de análise seletivos com os mesmos reagentes para alguns metais, fazendo uso de vários tipos

de ácidos. Ex.:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e outros.

Pretende-se, ainda, fazer uso desses reagentes direcionados para análise de associação de minerais existentes no Estado do Rio Grande do Norte, tais como a scheelita, molibdenita, tantalita, pirita e calcopirita, entre outros.

## 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, 9 (1976) 113-124.
- 2 - AFGHAN, B.K., MARRYAT, R.G. and RYAN, D.E. "N-Benzoyl—N—Phenylhydroxilamine and the Determination of Titanium". Anal. Chim. Acta, 41 (1968) 131-138.
- 3 - AGRAWAL, Y.K., "Hidroxamic Acids and their Metal Complexes". Russian Chem. Rev., 48 (1979) 948-963.
- 4 - AGRAWAL Y.K., "Gravimetric Determination of Cadmium With N-Phenylbenzohydroxamic Acid". Talanta, 20 (1973) 1213-1215.
- 5 - AGRAWAL, Y.K. and PATEL, S.A. "Rapid Extraction and Spectrophotometric Determination of Niobium with N-p-Chlorophenyl-Benzohydroxamic Acid", Bull. Soc. Chim. Belg., 89 (1980) 9.
- 6 - \_\_\_\_\_. "Rapid Extraction and Spectrophotometric Determination of Lead(II) with N-p-Chlorophenylbenzohydroxamic Acid". Bull. Soc. Chim. Belg. 88 (1979) 1027-1031.
- 7 - \_\_\_\_\_. "Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Vanadium(V) Using N-p-Tolyl-2,4 - Dimethoxybenzohydroxamic Acid (p-TDMBHA). Bull. Soc. Chim. Belg. 88 (1979) 1033-1040.
- 8 - AGRAWAL Y.K. and JAIN, R.K., "Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Titanium with p-Chloro-Substituted Cinnamohydroxamic Acids". Bull. Soc. Chim. Belg., 90 (1981) 437-443.
- 9 - AGRAWAL, Y.K. and SHARMA, T.P. "Studies on Hydroxamic Acids". Part VII. Preparation, Properties and Analyti-

- cal Application of Thorium(IV) N-m-Tolyl-m-Nitrobenzohydroxamate". J. Indian Chem. Soc. 54 (1977) 771-773.
- 10 - AGRAWAL, Y.K., "Thermal Analysis of Rare Earth Complexes of N-Phenylbenzohydroxamate". Thermochimica Acta; 38 (1980) 153-155.
- 11 - AGRAWAL, Y.K. and JOHN, K.T., "Extraction and Spectrophotometric Determination of Titanium (IV)", Analyst, 110 (1985) 57-59.
- 12 - AGRAWAL, Y.K. and PATEL, S.A. "Extraction and Spectrophotometric Determination of Zirconium with N-o-Chlorophenylbenzohydroxamic Acid and Morin". Bull. Soc. Chim. Belg., 90 (1981) 1039-1044.
- 13 - AGRAWAL, Y.K. and JOHN, K.T., "Mixed Ligand Complexes of Vanadium (V): Extraction with some new Hydroxamic Acids and Application in Steel, Rock and Environmental". Anal. Letters, 19 (1986) 1177-1189.
- 14 - ALIMARIN, I.P. and YUNG-SCHAING, T.; "Separation and determination of scandium using N-benzoyl-phenylhydroxylamine". Talanta, 8 (1961) 317-321.
- 15 - \_\_\_\_\_. "Determination of Zirconium using N-benzoylphenylhydroxylamine". Talanta, 9 (1962) 9-13.
- 16 - ALIMARIN, I.P., SUDAKOV, F.P. and COLOVKIN B.G., "Application of N-Benzoylphenylhydroxylamine in Analytical Chemistry", Russian Chem. Rev., 31 (1962) 989-1003.
- 17 - ALIMARIN, I.P., SMOLINA, E.V., SOKOLOVA, I.V. and FIRSOVA, T.V., "Extraction of the N-Benzoylphenylhydroxylamines of some trivalent Elements". J. Anal. Chem. U.S.S.R., 25 (1970) 1966-1969.
- 18 - AL-JARRAH, R.H., AL-KARAGHOULI, A.R., AL-ASSAF, S.A. and SHAMON, N.H. "Solvent Extraction of uranium and some Other Metal Ions with 2-N-Butyl-2-Ethyl Octanohydroxamic Acid". J. Inorg. Nucl. Chem., 43 (1981) 2971-2973.
- 19 - ASSEFA, M. and CHANDRAVANSI, B.S., "Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Vanadium(V) as a Mixed Ligand Complex with N-phenylcinnamohydroxamic

- Acid and Thiocyanate", Mikrochim Acta Wien, I, (1983) 255-262.
- 20 - AYRES, G.H., "Evaluation of Accuracy in Photometric Analysis". Anal. Chem., 20 (1949) 652-657.
- 21 - BACCAN, N. Síntese de Derivados do Ácido N-Pivalohidroxâmico. Aplicações Analíticas do Ácido N-p-Cl-Fenilpivalohidroxâmico como Reagente Colorimétrico na Extração por Solvente e seu Emprego na Determinação Espectrofotométrica de Vanádio, Titânio e Ferro. Tese de Doutorado, IQ, 1981, p.33.
- 22 - \_\_\_\_\_. ibid. p.34.
- 23 - \_\_\_\_\_. ibid. p.53.
- 24 - \_\_\_\_\_. ibid. p.106.
- 25 - BACCAN, N., ANDRADE, J.C., GODINHO, O.E.S. e BARONE, J.S. "Química Analítica Quantitativa Elementar", Ed. Revista e Ampliada, Edgar Blücher, São Paulo, 1985. Cap. 1a.
- 26 - BAG, S.P. and KHASTAGIR, A.K. "Ti(IV) Complexes with cinnamohydroxamic Acid & its Extractive & Spectrophotometric Determination in Trace Amounts". Indian J. Chem., 15A (1977) 233-235.
- 27 - \_\_\_\_\_. "Titanium(IV) Complexes of Aryl-Hydroxamic Acids at Different Acidities-A Comparative Study". J. Indian Chem. Soc., 54 (1977) 254-257.
- 28 - \_\_\_\_\_. Spectrophotometric Investigation of Ti(IV) Complexes of N-Cinnamoyl Phenyl Hydroxamic" J. Indian Chem. Soc., 54 (1977) 611-614.
- 29 - \_\_\_\_\_. Spectrophotometric Investigation of Ti(IV) Complexes with Benzohydroxamic Acid" J. Indian Chem. Soc., 55 (1978) 74-78.
- 30 - BAG, S.P. and SAHA, S. "Separation & Determination of Vanadium(V)-N-p-Methylbenzoyl-N-p-Methylphenylhydroxylamine-Thiocyanate Complex: A Ternary System", Indian J. Chem., 19A (1980) 358-361.

- 31 - \_\_\_\_\_. "Solvent Extraction Studies of Vanadium(V) in Presence of N-p-Methoxybenzoyl-N-p-Methylphenylhydroxylamine and Thiocyanate", J. Indian Chem. Soc., 57 (1980) 564-566.
- 32 - \_\_\_\_\_. "Solvent Extraction Studies on Mixed-ligand Complex Formation of Vanadium(V) with N-Cinnamoyl-N-p-Methylphenylhydroxylamine and Thiocyanate Ion", J. Indian Chem. Soc., 58 (1981) 744-747.
- 33 - BAG, S.P., CHATTERJEE, A.B., CHAKRABARTI, A.K. and CHAKRABORTY, P.R.". Ternary Extraction and Photometric Estimation of Vanadium(V) with N-Cinnamoyl-N-Phenylhydroxylamine (N-CPHAmine) and Thiocyanate in Chloroform", J. Indian Chem. Soc., 59 (1982) 630-631.
- 34 - \_\_\_\_\_. "Complexes Formation of Vanadium(V) with N-AHA: Extractive Photometric Methods of Determination of Trace Vanadium in Geological Materials and Alloy and Extraction Constants". J. Indian Chem. Soc., 60 (1983) 226-230.
- 35 - \_\_\_\_\_. "Extraction of Vanadium(V) Chelates with N-Benzohydroxamic Acid (BHA) and Ammonium Thiocyanate and its Application in Steel and Rock Analysis". Talanta, 29 (1982) 526-528.
- 36 - BAILEY, D., DOWSON, W.M., HARRISON, R. and WEST, T. S. "Studies in Qualitative Inorganic Analysis. IV. A test for the Detection of Tin-IV". Mikrochim. Acta, (1958) 137-139.
- 37 - BAMBERGER, E., "Versuche zur Darstellung von B-phenylhydroxylamin-o-methylather". Ber., 52 (1919) 1111-1123.
- 38 - BASS, B.C. and Yoe, J.H., "Hydroxamic acids as colorimetric reagents". Talanta, 13 (1966) 735-744.
- 39 - BETTERIDGE, D. and HALLAM, H.E., "Modern Analytical Methods". The Chemical Society, London, 1972, p.43.
- 40 - BHOWAL, S.K., "Sensitive Test for detection of Vanadium (V) and Titanium(IV) in the presence of each Other". Indian J. Chem. Ed., 4 (1974) 27. Chemical Abstracts, 81 (1974), Abstr. 145119c.

- 41 - BHURA, D.C. and POWAR, P.K., "N-Arylhydroxamic Acids as Spectrophotometric Reagent for Titanium(IV): N-Phenyl-3-Styrylacrylhydroxamic Acid". Analisis, 8 (1980) 106-109.
- 42 - BHURA, D.C. and TANDON, S.G., "Preparation and Properties of N-arylhydroxamic acids", J. Chem. Eng. Data, 14(2) (1969) 278-279.
- 43 - BIRUS, M. KUJUNDZIC, N. and PRIBANIC, M., "The Reactivity of Different iron(III) Species in the Formation of Monoacethydroxamatoiron(III) Complex". Inorg. Chim. Acta, 55 (1980) 65-69.
- 44 - BLAHA, J. and MELOAN, C.E., "Thermodynamic values and Rate of Exchange Constants of the Adducts Surrounding Extracted Metal Chelates". Anal. Letters, 14(A1) (1981) 7-19.
- 45 - BRAHMA, S.K. and CHAKRABURTY, A.K., "Studies of Rare Earths with Salicylhydroxamic Acid". J. Indian Chem. Soc., 58 (1981) 615-617.
- 46 - BROWN, D.A., CHIDAMBARAM, M.V. and GLENNON, J.D., "Design of Metal Chelates with Biological Activity. 2. Solution Properties of Iron(III) Glynehydroxamate". Inorg. Chem., 19 (1980) 3260-3264.
- 47 - BUDEVSKY, O. and JOHNOVA, L., "Colorimetric Determination of Vanadium(V) with 4-(2-Pyridylazo) PAR". Talanta, 12 (1965) 291-295.
- 48 - CHRISTIAN, C.D., "Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980 p. 376.
- 49 - CAPITAIN-VALLVEY, L.F., GAZQUEZ, D. and SALINAS, F., "Studies on the Thermal Decomposition of Some Metal complexes of 5,5' - Methylenebisalicylhydroxamic Acid. Thermochim. Acta, 56 (1982) 15-23.
- 50 - CARDWELL, T.J. and MAGEE, R.J., "Determination of Magnesium with N-Benzoylphenylhydroxylamine". Microchem. J., 13(3) (1968) 467-470.

- 51 - DAS, J. and SHOME, S.C., "Gravimetric Determination of Beryllium with N-BTHA". Anal. Chim. Acta, 24 (1961) 37-40.
- 52 - \_\_\_\_\_. "Gravimetric determination of Uranium(IV) with N-BPHA". Anal. Chim. Acta, 27 (1962) 58-62.
- 53 - \_\_\_\_\_. "Determination of Indium and Gallium with N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine". Anal. Chim. Acta, 27 (1962) 545-550.
- 54 - \_\_\_\_\_. "Determination of Lanthanum with N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine". Anal. Chim. Acta, 32 (1965) 52-56.
- 55 - \_\_\_\_\_. "Gravimetric determination and Separation of Thorium with N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine by Direct Weighing". Anal. Chim. Acta, 33 (1965) 462-464.
- 56 - \_\_\_\_\_. "Gravimetric and Spectrophotometric Determination of Mercury with N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine". Anal. Chim. Acta, 35 (1966) 345-350.
- 57 - \_\_\_\_\_. "Gravimetric Determination of Bismuth with N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine". Anal. Chim. Acta, 40 (1968) 338-340.
- 58 - \_\_\_\_\_. "Direct Gravimetric Determination of Magnesium with N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine". Anal. Chim. Acta, 60 (1972) 439-441.
- 59 - DE, A.K., KHOPKAR, S.M. and CHALMERS, R.A. "Solvent Extraction of Metals". Van Nostrand Reinhold, London, 1970, p.4.
- 60 - 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, 86 (1961) 106-110.
- 61 - DUTT, N.K. and SESHADRI, T. "Spectrophotometric Determinations of Titanium & Niobium with N-Cinnamoyl-N-Phenylhydroxylamine & Titanium with N-Benzoyl N-p-Tolyhydroxylamine". Indian J. Chem., 6 (1968) 741.

- 62 - DYRSSEN, D., "Studies on the Extraction of Metal Complexes. XXXII. N-Phenylbenzohydroxamic Acid. Acta Chem. Scand., 10 (1956) 353-359.
- 63 - EPSTEIN, L.M. and STRAUB, D.K. "Mössbauer Spectra of Some Ferric Hydroxamates". Inorg. Chem., 8 (1969) 453-457.
- 64 - FADEEVA, V.I. and ZMIEVSKAYA, O.R. "Extraction of Mixed-Ligand Complexes of Titanium-Containing Hydroxamic Acids" J. Anal. Chem. U.S.S.R., 38 (1983) 1351-1367.
- 65 - FOUCHÉ, K.F., Le ROUX, H.J. and PHILLIPS, F., "Complex Formation of Zr(IV) and Hf(IV) with Hydroxamic Acids in Acidic Solutions". J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 1949-1962.
- 66 - GAL, I.J. and NIKOLIC, R.M., "The Method of Continuous Variations Applied to the Extraction of Metal Ions with Mixed Solvents". J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 563-569.
- 67 - GALLAI, Z.A., NIFONTOVA, N.V., LITVAK, N.B. and SHEINA, N.M. "Use of N-Cinnamoyl-Phenylhydroxylamine for the Amperometric Titration of Niobium", J. Anal. Chem. U.S.S.R., 25 (1970) 1152-1155.
- 68 - GHOLSE, S.B. and KHARAT, R.B., "Solvent Extraction Studies of a Mixed Ligand Complex of Titanium with N-m-Tolyl-p-Methoxy-Benzohydroxamic Acid and Thiocyanate", J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 1681-1682.
- 69 - \_\_\_\_\_. "Extraction and Spectrophotometric Determination of Titanium(IV) with N-m-Tolyl-p-Methoxybenzohydroxamic Acid". J. Indian Chem. Soc., 55 (1978) 894-896.
- 70 - \_\_\_\_\_. "Extraction Studies of Niobium(V) with N-m-Tolyl-p-Methoxybenzohydroxamic Acid (TMBHA)". J. Indian Chem. Soc., 55(5) (1978) 455-457.
- 71 - \_\_\_\_\_. "Studies on Mixed Ligands Complexes of Mo(VI) & W(VI) with N-m-Tolyl-p-Methoxybenzohydroxamic Acid & Thiocyanate". Indian J. Chem., 20A (1981) 423-424.

- 72 - GIGOR'EVA, M.F., SLESAR, N.I. and TSERKOVNITSKAYA, I.A., "Extraction - Photometric Determination of Vanadium in its Various Oxidation States by Means of Hydroxamic Acids". J. Anal. Chem. U.S.S.R., 34 (1979) 1685-1688.
- 73 - HALA, J., "The Solvent Extraction of Hafnium(IV) and Zirconium(IV) by N-Benzoyl-N-Phenyl-Hydroxylamine and 2-Thenoyltrifluoroacetone from Strongly Acidic Solutions". J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 187-198.
- 74 - HARVEY, A.E. and MANNING, D.L., "Spectrophotometric Methods of Establishing Empirical Formulas of Colored Complexes in Solution". J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 4488-4493.
- 75 - HEINZ, B. et al. "Organicum-Practical Handbook of Organic Chemistry", Addison-Wesley Publis, Reading, 1973, p. 446-447.
- 76 - HIRAN, B.L., JOSHI, S.N. & BACORE, G.V. "Synergistic Effect in Solvent Extraction of Ni(II) with Benzohydroxamic acid". Indian J. Chem., 14A (1976) 71-72.
- 77 - HOLZBECHER, Z. et al. "Handbook of Inorganic Reagents in Inorganic Analysis". John Wiley and Sons, Inc., New York. 1976, p. 203.
- 78 - HUHEEY, J.E., Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row Publishers, New York, 1972. p. 214.
- 79 - \_\_\_\_\_. ibid p.225.
- 80 - \_\_\_\_\_. ibid p.331.
- 81 - 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.
- 82 - JEFFERY, P.G. and KERR, G.O. "The Determination of Vanadium in Silicate Rocks and Minerals with N-Benzoyl-o-tolyhydroxylamine". Analyst, 92 (1967) 763-765.
- 83 - JOB, P. "Recherches sur la Formation de Complexes Mineraux en Solution et sur Leur Stabilité". Ann. Chim., (France) 9 (1928) 113-203.

- 84 - JONES, G.B. and WATKINSON, J.H., "Spectrophotometric Determination of Vanadium in Plant Materials". Anal. Chem., 31 (1959) 1344-1347.
- 85 - KAIMAL, V.R.M. and SHOME, S.C. "Separation of Titanium from other Elements with N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine". Anal. Chim. Acta, 27 (1962) 298-300.
- 86 - \_\_\_\_\_. "Gravimetric Determination and Separation of Titanium with N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine by Direct Weighing". Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 286-288.
- 87 - \_\_\_\_\_. "Gravimetric Determination of Tungsten(VI) with N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine". Anal. Chim. Acta, 31 (1964) 268-271.
- 88 - KHARSAN, R.S., PATEL, K.S. and MISHRA, R.K., "Extractive Photometric Determination of Vanadium(V) as Thiocyanate and Azido Mixed Ligand Complexes with N-Hydroxy-N-p-Chlorophenyl-N'-(2-Methyl-4-Chlorophenyl) Benzamidine Hydrochloride". Talanta, 26 (1979) 254-256.
- 89 - KOEHL, S.M. and WENZKE, H.H., "The Dielectric Properties of Acetylenic Compounds. VIII. Propionyl chlorides and Some Other Acid Chlorides", J. Am. Chem. Soc., 59 (1937) 1418-1420.
- 90 - KOEVA, M.; JORDANOVA, N. and S.T. MAREVA., "Mechanism of Tin(IV) Extraction with N-Benzoyl-N-Phenyl-Hydroxylamine from Hydrochloric Acid Solutions. Anal. Chim. Acta, 90(10) (1981) 1039-1044.
- 91 - KOLTHOFF, I.M. and ELVING, P.J., "Treatise on Analytical Chemistry, part II, vol. 5, Interscience, 1963, p.29.
- 92 - KUEHN, P.R. HOWARD O.H. and WEBER, C.W., "Rapid Spectrophotometric Determination of Vanadium and Molybdenum in Uranium Materials". Anal. Chem. 33 (1961) 740-744.
- 93 - KULUMBEGASHVILI, V.A. and OSTROUMOV, E.A., "Use of N-Cinamoylphenylhydroxylamine in Analytical Chemistry Communication 6. Precipitation and Separation of Gallium. J. Anal. Chem. U.S.S.R., 27 (1972) 1751-1754.

- 94 - \_\_\_\_\_. "Use of N-Cinnamoylphenylhydroxylamine in Analytical Chemistry. Communication 9. Precipitation of Titanium, Zirconium and Gallium and their Separation from Metals of the Third Analytical Group" J. Anal. Chem. U.S.S.R., 29 (1974) 222-226.
- 95 - LAHIRI, S., BAG, S.P., "Gravimetric Determination of Cd(II) with N-Benzoylphenylhydroxylamine". Indian J. Chem., 12 (1974) 1317-1318.
- 96 - LANGMYHR, F.J. and HONGSLO, T. "Separation and Gravimetric Determination of Niobium, Tantalum and Titanium by Precipitation with N-BTHA". Anal. Chim. Acta, 22 (1960) 301-305.
- 97 - LAPATNICK, L.N., HAZEL, J.F. and MACNABB, W.N. Thermal Analysis of Some Metal Benzohydroxamates. Anal. Chim. Acta, 36 (1966) 366-371.
- 98 - LYLE, S.J. and SHENDRIKAR, A.D. "A Separation of Protactinium from Neutron - Irradiated Thorium" Talanta, 13 (1966) 140-142.
- 99 - MAJUMDAR, A.K. and MUKHERJEE, A.K. "Separation of Niobium and Tantalum with N-BPHA". Anal. Chim. Acta, 19 (1958) 23-26.
- 100 - \_\_\_\_\_. "Direct Estimation of Niobium by N-BTHA". Anal. Chim. Acta, 21 (1959) 245-247.
- 101 - \_\_\_\_\_. "Separation of Niobium and Tantalum from Zirconium with Salicylhydroxamic Acid". Anal. Chim. Acta, 22 (1960) 25-26.
- 102 - \_\_\_\_\_. "Determination of Niobium and Tantalum with cinnamohydroxamic acid and N-cinnamoyl-N-phenylhydroxylamine", Anal. Chim. Acta, 22 (1960) 514-519.
- 103 - \_\_\_\_\_. "Separation of Niobium and Tantalum by N-BTHA", Anal. Chim. Acta 24 (1961) 497-498.
- 104 - \_\_\_\_\_. "Estimation of Niobium and Tantalum in Presence of Various Ions and in Steel by N-Benzoyl-N-Phenyl-Hydroxylamine. Z. Anal. Chem., 189 (1962) 339-343.

- 105 - MAJUMDAR, A.K. and DAS, G. "Spectrophotometric Determination of vanadium with N-benzoyl-o-tolylhydroxylamine". Anal. Chim. Acta, 31 (1964) 147-152.
- 106 - MAJUMDAR, A.K. "N-benzoylphenylhydroxylamine and its Analogues" Pergamon Press, Oxford, 1972.
- 107 - MARCZENKO, Z. "Spectrofotometric Determination of Elements", John Willey & Sons, Inc., New York, 1976, p. 19
- 108 - \_\_\_\_\_. ibid. p.77.
- 109 - MATHIAS, F., "Les Acides Hydroxamiques". Bull. Soc. Chim. France 1953, Dq-22.
- 110 - MAZUROVA, A.A. and GINDIN, L.M. "Extraction of Hydrochloric Acid by Tri-n-Octylamine". Russian J. Inorg. Chem., 10 (1965) 1389-1392.
- 111 - MELOAN, C.E. and BRANDT W.W. "The Association of water Molecules with the Extracted Benzohydroxamic Acid Chelates of Uranium(VI) and Iron(III)". J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962) 1645-1650.
- 112 - MILLER, D.O. and YOE, J.H. "Spectrophotometric Determination of Mn(II) with Benzohydroxamic Acid". Talanta, 7 (1960) 107-116.
- 113 - \_\_\_\_\_. "Spectrophotometric Determination of Manganese in Human Plasma and Red Cells with Benzohydroxamic Acid". Anal. Chim. Acta, 26 (1962), 224-229.
- 114 - MORRISON, G. and FREISER, H. "Solvent Extraction in Analytical Chemistry". John Wiley & Sons, Inc., 1957, p.4-6.
- 115 - \_\_\_\_\_. ibid. p.10-12.
- 116 - MOSHIER, R.W. and SCHWARBERG, E. "Tantalum Determination in Presence of Niobium by Precipitation with N-BPHTA", Anal. Chem., 29 (1957) 947-951.
- 117 - MUSANTE, C., "Su Alcuni Sali di Acidi Idrossammicidosamento de Cu, Co e Ni com L'ácido Benzidrossammico". Gazz. Chim. ital., 78 (1948) 536-551.

- 118 - OSTROUMOV, E.A. and KULUMBEGASHVILI, V.A., "Use of N-Cinnamoylphenylhydroxylamine in Analytical Chemistry. Communication 1. Precipitation of Titanium and its Separation from Iron, Aluminium and Chromium". J. Anal. Chem. U.S.S.R., 26 (1971) 76-81.
- 119 - \_\_\_\_\_. "Use of N-Cinnamoylphenylhydroxylamine in Analytical Chemistry. Precipitation of Zirconium and its Separation from Iron, Aluminium and Chromium" J. Anal. Chem. U.S.S.R., 26 (1971) 996-1000.
- 120 - \_\_\_\_\_. "Use of N-Cinnamoylphenylhydroxylamine in analytical chemistry. Communication 3. Coprecipitation of Titanium and Zirconium and their Separation from Iron, Aluminium and Chromium". J. Anal. Chem. U.S.S.R. 26 (1971) 1174-1177.
- 121 - \_\_\_\_\_. "N-Cinnamoylphenylhydroxylamine in Analytical Chemistry. Communication 5. Separation of Titanium and Zirconium from Gallium and Indium". J. Anal. Chem. U.S.S.R., 27 (1972) 1751-1754.
- 122 - PANDIT, S.K. and GOPINATHAN, C., "N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine & Cyclohexanol Derivatives of Ti(IV)". Indian J. Chem., 14A (1976) 132-139.
- 123 - PAUL, K. and GUPTA, V.K., "Extraction Photometric Determination of Vanadium(V) with N-m-Chlorophenyl-2-Theno-Hydroxamic Acid in Presence of Thiocyanate", J. Indian Chem. Soc., 58 (1981) 440-442.
- 124 - PILIPENKO, A.T., SHPAK, E.A. and SAMCHUK, A.I. "Amperometric Titration of Titanium Zirconium and Hafnium with N-Cinnamoylphenylhydroxylamine" Sov. Prog. Chem., 40(3) (1974) 42-44.
- 125 - \_\_\_\_\_. "Solubility of N-Cinnamoylphenylhydroxylamine in Water and Inorganic Solvents". Sov. Prog. Chem. 41 (7) (1975) 57-60.
- 126 - \_\_\_\_\_. "Complexing of Titanium with Cinnamoylphenylhydroxylamine and Phenylfluorine", Sov. Prog. Chem., 42 (10) (1976) 63-66.

- 127 - \_\_\_\_\_. "Complexes Formation of Titanium(IV) with Benzoylphenylhydroxylamine in a Hydrochloric Acid Medium". Sov. Prog. Chem., 42(2) (1976) 183-188.
- 128 - \_\_\_\_\_. "Nature of Polarographic Waves of N-Cinnamoylphenylhydroxylamine and its Complexes with, Copper, Lead and Indium in Nonaqueous Solvents". Sov. Prog. Chem., 42(9) (1977) 76-79.
- 129 - PILKINGTON, E.S. and WILSON, W. "The Spectrophotometric Determination of Vanadium in Ilmennite". Anal. Chim. Acta, 47 (1969) 461-468.
- 130 - POLUEKTOV, N.S., LAUER, R.S. and MISHCHENKO, V.T., "Rare Earth Complexes with N-Phenylbenzohydroxamic Acid and Some Organic Bases". J. Anal. Chem. U.S.S.R., 24 (1969) 1348-1351.
- 131 - PRICE, W.J., "Analytical Atomic Absorption Spectrophotometry". Heyden & Son, London 1972, p. 83.
- 132 - PRIHODA, J. and HÁLA, J. "Solvent Extraction of Hafnium (IV). XXII. Extraction by N-Benzoyl-N-Phenyl Hydroxylamine from Water-Dimethyl Sulfoxide and Water-Dimethyl Formamide Solution", J. Radioanal. Chem., 30 (1976) 343-352.
- 133 - PRIYADARSHINI, U. and TANDON, S.G., "Spectrophotometric Determination of Vanadium(V) With N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine". Anal. Chem., 33 (1961) 435-438.
- 134 - \_\_\_\_\_. "Rapid Extraction and Spectrophotometric Determination of Vanadium with Cinnamoyl-N-Phenylhydroxylamine". Analyst, 86 (1961) 544-547.
- 135 - \_\_\_\_\_. "Preparation and Properties of some N-Arylhydroxamic Acids", J. Chem. Eng. Data, 12 (1967) 143.
- 136 - RAUL, M.K. and MELOAN, C.E., "Water and Organic Solvent Adducts on Metal Chelates". Anal. Letters, 14(A7) (1981) 519-529.
- 137 - PUSCHEL, B. and LASSNER, E. "Spektralphotometrische Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Titan Mit 1-(2-Pyridilazo)-2 naphthol(PAN). Mikrochim. Acta, 5 (1967) 977-983.

- 138 - RINGBOM, A. "Uber Die Genauigkeit Der Colorimetrischen Analysenmethoden". Z. Anal. Chem. 115 (1938) 332-343.
- 139 - ROWLAND, R. and MELOAN C.E., "Cinnamo<sup>-</sup> and 2-Furohydroxamic Acid Chelates". Anal. Chem., 42 (1970) 1261-1264.
- 140 - RYAN, D.E., "The Colorimetric Determination of Vanadium with N-BTHA". Analyst, 85 (1960) 569-574.
- 141 - RYAN, D.E. and LUTWICK, G.D., "N-Benzoylphenylhydroxylamine as a Reagent for Tin" Can. J. Chem., 31 (1953) 9-12.
- 142 - RYAN, D.E., "The Determination of Zirconium with N-BPHA". Can. J. Chem., 38 (1968) 2488-2492.
- 143 - SANDELL, E.B. and ONISHI, H. "Photometric Determinations of Traces of Metals. General Aspects". John Wiley Publisher, New York, 1978, p.926.
- 144 - SANDELL, E.B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals" Interscience Publisher, New York, 1974, p.420.
- 145 - SAVARIAR, C.P. and JOSEPH, J., "Acetylsalicyloyl-N-Phenylhydroxylamine as an Analytical Reagent for Titanium (IV)", Anal. Chim. Acta, 47 (1969) 347-353.
- 146 - SCHWARZENBACH, G. and IRVING, Complexometric Titration; Methuen e Co. Interscience New York, 1960, p.78.
- 147 - SHEINA, H.M., GALLAI, S.A., SCHWEDENE, H.W. and DITTRICH, N.W., "Untersuchung der Komplexbildung der Scandiums mit N-Cinnamoylphenylhydroxylamine mit der Methode der Amperometrischen Titration", Anal. Letters, 7 (1974) 125-132.
- 148 - SHOME, S.C. "Gravimetric Determination of Copper, Iron, Aluminium and Titanium with N-BTHA". Analyst, 75 (1950) 27-32.
- 149 - SHPAK, A.V. and SHAPAK, E.A. Extraction Photometric Determination of Benzohydroxamic Acid and its Complex with Vanadium(V)" J. Anal. Chem. U.S.S.R., 36 (1981) 1755-1760.

- 150 - SHUKLA, J.P. and TANDON, S.G., "Spectrophotometric Studies on Complexes of Vanadium(V) with some N-Arylhydroxamic Acids". J. Indian Chem. Soc., 49 (1977) 83-88.
- 151 - SIDWICK, N.V. "The Organic Chemistry of Nitrogen", Clarendon Press, Oxford, 1937, p.197.
- 152 - SINHA, S.K. and SHOME, S.C. "Gravimetric Determination of Thorium and Cerium with N-BTHA". Anal. Chem. Acta, 21 (1959) 415-417.
- 153 - \_\_\_\_\_. "Gravimetric Determination of Cobalt and Nickel and their Separations from Copper with N-BPHA". Anal. Chim. Acta, 21 (1959) 459-462.
- 154 - \_\_\_\_\_. "Gravimetric Determination of Molybdenum and its Separation from other Metals With N-BTHA. Anal. Chim. Acta, 24 (1961) 33-36.
- 155 - SOGANI, N.C. Univ. of Rajasthan, Jaipur, India, Sadtler Research Laboratories, Standard IR, Vol.6, 1967 Spectros 5275K e 5276K.
- 156 - STARY, J. "The Solvent Extraction of Metal Chelates", Pergamon Press, London, 1964, p.37.
- 157 - TANDON, S.G. and BHATTACHARYYA, S.C. "Use N-2-Thiophene carbonyl-N-phenylhydroxylamine as Reagent for Vanadium. Anal. Chem., 33 (1961) 1267-1270.
- 158 - \_\_\_\_\_. "Preparation and Properties of some N-Arylhydroxamic Acids", J. Chem. Eng. Data, 7 (1963) 553.
- 159 - VERNON, F. and KHORASSANI, J.H. "Solvent Extraction of Metals with Hydroxamic Acid". Talanta, 25 (1978) 410-412.
- 160 - VOGEL, A.I., "A Text Book of Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Company, New York, 1968, p. 176.
- 161 - YALE, H.L., "The Hydroxamic Acids", Chem. Rev. 33 (1943), 209.
- 162 - YOE, J.H. and JONES. A.L., "Colorimetric Determination of Iron with Disodium 1-2-Dihydroxy-benzene-3,5-disulfonate". Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16 (1944) 111-115.

- 163 - 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., 27 (1955) 1392-1395.
- 164 - ZHAROVSKII, F.G. and SUKHOMLIN, R.I., "Successive Extraction-Photometric Determination of Iron(III), Vanadium (V), and Uranium(VI) as Their Cinnamoylphenylhydroxylamines", J. Anal. Chem. U.S.S.R., 21 (1966) 48-52.
- 165 - ZOLOTOV, YU, A. BODNYA, V.A. and ZAGRUZINA, A.N., "Application of Extraction Methods for the Determination of Small Amounts of Metals". CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 14 (1982) 93-174.
- 166 - ZOLOTOV, YU A., "Extraction of Chelate Compounds". Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, Mich. p. XIV.
- 167 - \_\_\_\_\_. ibid. p.7.
- 168 - \_\_\_\_\_. ibid. p.67.
- 169 - \_\_\_\_\_. ibid. p.74.
- 170 - \_\_\_\_\_. ibid. p.132.