

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

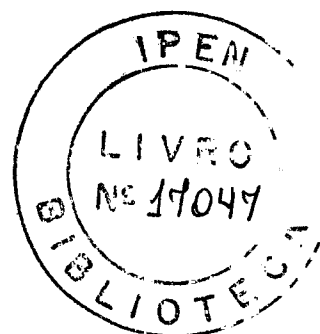
POTENCIALIDADES ANALÍTICAS DOS SISTEMAS  $UO_2^{++}/N_3^-$  E  $UO_2^{++}/SCN^-$ .  
ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E NOVAS IDEIAS PARA TRATAMENTO DE DADOS  
EXPERIMENTAIS

GILBERTO ORIVALDO CHIERICE  
Tese de Doutorado

Orientador:

Prof. Dr. Eduardo Almeida Neves

SÃO PAULO  
1979



Aos meus pais  
pela oportunidade

À minha esposa Anatalina e  
meus filhos Gilberto e Giana  
pelo estímulo, compreensão e ajuda

- AGRADECIMENTOS -

- Ao Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves pela orientação segura e participação fraternal e ativa nesse trabalho.
- Ao Prof. Dr. Paschoal Senise pelas facilidades concedidas que tornaram possível a execução da tese.
- Aos amigos Mazo, Wagner, Douglas, Eliza, Regina e Gêria pelo apoio, colaboração e ajuda nesse trabalho.
- Aos Professores Drs. Ivo Giolito, Tibor Rabokay e Geraldo Vicentini pelo estímulo e colaboração.
- Aos Professores Drs. Roberto Tokoro e Ivano Gutz pela ajuda efetiva no início desse trabalho.
- Ao Dr. Alvaro, Dona Isabel, Maria Inês, Dr. Armando e esposa, Léo, Isabel, Amado e esposa, pelas facilidades oferecidas durante a redação desse trabalho.
- Aos amigos Zacheu, Morena e Bulhões, pelo incentivo e discussões.
- Ao Dr. Alcidio Abrão, Dra. Ludmila Ferdergrum, Luiz A. O. Bueno e demais amigos do I.E.A., pelo auxílio e colaboração no início desse trabalho.
- Aos amigos Julio, Trajano, **Alber** e José Roberto que indiretamente colaboraram nesse trabalho.
- Aos amigos funcionários do Instituto de Física e Química de São Carlos, Instituto de Química - USP, pela colaboração e facilidades.

- Ao CNPq pela bolsa concedida.
- Ao Lauro T. Coêrım do Instituto de Física e Quımica de São Carlos - USP, pela datilografia dos originaıs.
- A Ele pela paz, saũde e prosperidade.
- E a todos aqueles, que nesse instante deixei de citar, minha Eterna Gratidão.
- Dow Chemical, pelo suporte financeiro na impressão

- ÍNDICE -

PARTE I - INTRODUÇÃO .....	1
I.1. Considerações Gerais Sobre a Bibliografia do Urânio	1
I.2. Reação Uranilo/Azoteto .....	3
I.3. Reação Uranilo/Tiocianato .....	5
I.4. Justificativa do Presente Trabalho .....	7
PARTE II - CONSIDERAÇÕES SOBRE O CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO. NOVAS CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO	9
II.1. Grau de Complexação e Medidas das Constantes Estequiométricas por Métodos Potenciométricos .....	10
II.2. Determinação de $F_0(X)$ por Potenciometria e Polarografia .....	14
II.3. Método Polarográfico para o Estudo de Formação de Complexos .....	16
II.4. Cálculo do Número Médio de Ligantes por Métodos Potenciométricos e Polarográficos .....	17
II.5. Tratamento Gráfico de $F_0(X)$ pelo Método de LEDEN ..	21
II.6. Aplicação Crítica do Método Gráfico de LEDEN .....	22
II.7. Constantes de Equilíbrio: Significado Real e Exatidão .....	26
II.8. Cálculos das Incertezas .....	29
II.9. Desenvolvimento do Método Matricial com Base em Peso Adequado às Equações Simultâneas .....	32
II.9.1. <i>Faixas de Variação de <math>F_0(X)</math></i> .....	33

II.9.2. <i>Variação das Concentrações do Ligante</i> .....	33
II.9.3. <i>Nivelamento de Equações Simultâneas</i> .....	34
II.9.4. <i>Soma das Equações Simultâneas</i> .....	35
II.10. Base Matemática para o Nivelamento de Equações Simultâneas .....	36
II.11. Proposta de Linearização de Curva para Extrapolar Constantes de Equilíbrio .....	39
II.12. Considerações Gerais sobre Processos Competitivos	46
II.13. Obtenção de Dados de $\bar{n}$ por Processo Competitivo em Sistema do tipo $X^-/HX$ .....	48
II.14. Aplicação do Processo Competitivo para Estudo do Sistema $UO_2^{++}/SCN^-$ .....	55
II.15. Integração da Função $\bar{n}$ para Obter $F_0(X)$ .....	60
PARTE III - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A POLAROGRAFIA DO CATION URÂNIO. RESULTADOS REFERENTES AOS SISTEMAS $UO_2^{++}/N_3^-$ E $UO_2^{++}/SCN^-$ .....	64
III.1. Polarografia de Urânio em Meio Não Complexante ....	65
III.2. Polarografia do Urânio (VI) em Meio Complexante ...	68
III.3. Polarografia do Urânio em Meio Complexante de Azoteto .....	70
III.4. Observações sobre o Comportamento de $UO_2^{++}$ em Eletrólito Suporte de Tiocianato .....	77

PARTE IV - APROVEITAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS POTENCIOMÉTRICOS E POLAROGRAFICOS PARA ESTUDOS NOS SISTEMAS $UO_2^{++}/N_3^-$ E $UO_2^+/N_3^-$ .....	83
IV.1. Medidas Potenciométricas de $\bar{n}$ no Sistema $UO_2^{++}/N_3^-$ ..	84
IV.2. Primeira Etapa de Cálculo de $\beta_1$ , $\beta_2$ e $\beta_3$ em Primeira Aproximação .....	88
IV.3. Cálculo de $\beta_4$ , $\beta_5$ , $\beta_6$ em Primeira Aproximação por Solução Matricial .....	92
IV.4. Cálculo de $\beta_4$ , $\beta_5$ e $\beta_6$ em Primeira Aproximação por Linearização de $F_4(X)$ .....	95
IV.5. Refinamento de $\beta_1$ , $\beta_2$ e $\beta_3$ .....	98
IV.6. Refinamento dos Valores de $\beta_4$ , $\beta_5$ e $\beta_6$ .....	103
IV.7. Apreciação Final sobre as Medidas .....	106
IV.8. Determinação do Número de Complexos Pelo Método Gráfico. Titulações Potenciométricas .....	113
IV.9. Hidrólise do Cation Uranilo .....	114
IV.10. Hidrólise no Sistema $UO_2^{++}/N_3^-$ .....	118
IV.11. Formação de Complexos de $UO_2^+$ com $N_3^-$ .....	121
IV.12. Estudo Potenciométrico do Sistema $UO_2^{++}/SCN^-$ .....	134
PARTE V - ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DOS SISTEMAS $UO_2^{++}/N_3^-$ E $UO_2^{++}/SCN^-$ .....	144
V.1. Estudos Preliminares e Bases para a Determinação Analítica do Ion Uranilo em Azoteto .....	145

V.2. Equação para um Sistema de Muitos Componentes e Método Gráfico de Análise .....	148
V.3. Análise das Medidas Espectrofotométricas no Sistema $UO_2^{++}/N_3^-$ .....	152
V.4. Tratamento dos Dados Espectrofotométricos no Sistema $UO_2^{++}/SCN^-$ .....	165
VI. PARTE EXPERIMENTAL .....	176
VI.1. Aparelhos Utilizados .....	177
1.1. Polarógrafos .....	
1.2. Eletrodo Gotêjante de Mercúrio (EGM) .....	
1.3. Potenciômetros .....	
1.4. Espectrofotômetros .....	178
1.5. Célula Polarográfica (ou Potenciométrica) .....	
1.6. Eletrodo de Vidro .....	179
VI.2. Reagentes e Solução .....	179
2.1. Perclorato de Sódio .....	
2.2. Azoteto de Sódio .....	180
2.3. Perclorato de Uranilo .....	181
2.4. Tiocianato de Mercúrio .....	
VI.3. Processos de Medidas .....	181
3.1. Medidas Potenciométricas do Sistema $UO_2^{++}/SCN^-$ ...	
3.2. Medidas Espectrofotométricas .....	182
3.3. Medidas Precisas de $E_{1/2}$ .....	
3.4. Medidas de pH .....	183
PARTE VII - CONCLUSÕES .....	185

VII.1. Exame da Literatura .....	186
VII.2. Sobre Processos de Estudos de Equilíbrio .....	
VII.3. Medidas Polarográficas .....	187
VII.4. Equilíbrios nos Diversos Sistemas .....	188
VII.5. Estudos Espectrofotométricos .....	189
 PARTE VIII- PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS .....	 191
VIII.1. Método Analítico para Urânio .....	192
VIII.2. Outras Utilizações do Eletrodo Indicador de $\text{SCN}^-$ . Novas Aplicações de Processo Competitivo .....	 192
 RESUMO .....	 196
ABSTRACT .....	197
GLOSSÁRIO .....	198
APÊNDICES .....	201
Apêndice I .....	202
Apêndice II .....	204
Apêndice III .....	206
Apêndice IV .....	208
Apêndice V .....	210
Apêndice VI .....	212
Apêndice VII .....	214
Apêndice VIII .....	215
Apêndice IX .....	217
Apêndice X .....	219
 BIBLIOGRAFIA .....	 221

## **PARTE I - INTRODUÇÃO**

# I. INTRODUÇÃO

## I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A BIBLIOGRAFIA DO URÂNIO

Dentro das linhas de pesquisa desenvolvidas na área de Química Analítica deste Instituto de Química, os equilíbrios de formação de complexos tem sido objeto de vários estudos.

Destacam-se os trabalhos realizados com pseudo-halógenos como  $N_3^-$  (azoteto),  $SCN^-$  (tiocianato) e  $CS_2N_3^-$  (1,2,3,4-tiazol-5-tiolato), com eventuais aplicações analíticas<sup>(1-18)</sup>.

Cabe desde já ressaltar as idéias de KOLTHOFF, de que a Química Analítica deve ir muito além de uma simples elaboração de receita, e que o conhecimento teórico é muito importante, bem como a elucidação dos fenômenos que levam eventualmente à aplicação analítica. Assim, dentro dessas idéias, coerentes com o espírito que deve gerar a pesquisa na Universidade, os trabalhos realizados nesta Área da Química Analítica, fogem a certo pragmatismo que visa a aplicação imediata. Daí a eventualidade da aplicação analítica mencionada acima.

Durante a pesquisa química sem um objetivo imediato, surgem oportunidades para o pesquisador não só exercer e desenvolver sua imaginação criadora e tornar-se

finalmente um artífice, capaz de transferir para outras áreas de pesquisas, a essência dessa criatividade.

O autor desta Tese já trabalhou anteriormente com Química Inorgânica e Analítica do urânio, em termos de aplicação imediata para purificação desse elemento, na preparação de urânio nuclearmente puro.

Ao bater às portas do Instituto de Química para iniciar o seu trabalho de tese, houve interesse em enquadrar esta experiência prévia dentro da linha de trabalho, com pseudo-haletos, e a sua possível interação com cátions uranilo, ( $UO_2^{++}$ ).

A química do urânio, quer considerada sob o ponto de vista Inorgânico ou Analítico, é de considerável importância, por ser material estratégico, ligado à tecnologia nuclear.

A literatura geral sobre o urânio é realmente vasta e fugiria aos objetivos deste trabalho, tentar reunir aqui o que se conhece sobre o assunto, mesmo quanto a certos aspectos específicos. De qualquer modo, cabe mencionar a existência de resenhas bibliográficas, textos de Química Inorgânica e Analítica, textos esses de caráter mais resumido, e alguns livros específicos, os quais são depositários precisos da literatura Química sobre o urânio.

Sob esse aspecto cabe mencionar os textos e resenhas de CORDFUNKE<sup>(19)</sup> sobre aspectos mais gerais da química do urânio com numerosas bibliografias sobre os mais variados assuntos; CLEMENT<sup>(20)</sup> da parte analítica; DE MENT, KATZ, RABINOWITCH e

BROWN<sup>(21-24)</sup> sobre a parte inorgânica. Outros livros, especializados, não necessariamente menos importantes, mas não disponíveis localmente, devem ser citados, como os de CHERNIAEV<sup>(25)</sup> e COMYNS<sup>(26)</sup>, entre outros.

No congresso especializado em Química de Coordenação<sup>(27)</sup> foram feitas várias apresentações sobre a química de coordenação de urânio, o que mostra um interesse permanente pelo assunto.

## I.2. REAÇÃO URANILO/AZOTETO

A literatura química traz uns poucos estudos incompletos sobre comportamento do cátion uranilo em soluções contendo azoteto<sup>(28-32)</sup>.

A primeira determinação de uranilo usando azoteto como complexante, foi estudada por FEINSTEIN<sup>(31)</sup> por espectrofotometria na região do espectro visível, o qual fez as suas determinações em vários meios, tais como aquoso, água-acetona, água-acetona-acetato de etila, chegando a bons resultados com relação a sensibilidade e estabilidade de côr.

SHERIFF et al<sup>(28)</sup> também estudaram a determinação de uranilo com azoteto por meio de métodos espectrofotométricos e observaram alguns fatores como a temperatura, diferentes ácidos, solventes orgânicos e o efeito de alguns interferentes. Nesse mesmo trabalho, pelo método da razão molar, determinaram a constante de formação do primeiro complexo ura-

nilo/azotêto. Em um outro trabalho<sup>(29)</sup>, pelo método da variação contínua, determinaram a constante de formação do primeiro complexo. Medidas condutométricas sugeriram três complexos sucessivos e, finalmente, em um terceiro trabalho<sup>(30)</sup> determinaram as três constantes de formação sucessivas dos complexos.

NAIR et al<sup>(32)</sup>, utilizando método espectrofotométrico, também estudaram o comportamento do íon urânio em meio de azotêto, determinando as constantes de estabilidade em meio de  $\text{NaClO}_4$  0.3 M ( $K_1$ ) e a constante em meio ácido ( $K_1\text{H}^+$ ).

NEVES<sup>(33)</sup> também fez estudos polarográficos preliminares com urânio em eletrólito suporte de azoteto de sódio.

O azoteto foi utilizado como agente complexante para extração de urânio em vários solventes<sup>(34)</sup>. Sabe-se também, sobre os estudos em desenvolvimento no Instituto de Energia Atômica, envolvendo a extração de complexos de urânio com azoteto<sup>(35)</sup>.

COMYNS<sup>(26)</sup> fez uma resenha da natureza e da estrutura dos complexos de urânio, mas não mencionou nenhum trabalho relacionado com azoteto. É interessante observar que todos os dados bibliográficos sobre os complexos de azoteto/urânio são da década passada, e que atualmente não há nenhuma citação sobre o assunto.

### I.3. REAÇÃO URANILO/TIOCIANATO

Ao contrário do íon azoteto, os complexos formados pelo íon uranilo com o íon tiocianato, já apresenta extensiva aplicação na separação e determinação em ligas e minerais de urânio<sup>(36)</sup>. Por esse motivo, os estudos da formação de complexos uranilo/tiocianato apresentam uma bibliografia bastante ampla, sobre o ponto de vista analítico e inorgânico.

Estudos bastante detalhados sobre o cátion uranilo com tiocianato, foram feitos por AHRLAND<sup>(37-39)</sup>, utilizando método potenciométrico e método espectrofotométrico.

Em seu primeiro trabalho<sup>(37)</sup> foram estudados fenômenos de hidrólise, e a constante de dissociação do primeiro complexo, bem como foi sugerida a existência de complexos polinucleares. Nos dois últimos trabalhos<sup>(38,39)</sup>, AHRLAND conclui pela não formação de espécies binucleares ou polinucleares, bem como determinou as constantes de formação de três complexos sucessivos.

BANERJEA<sup>(40)</sup> utilizando a técnica de resina de troca iônica, determinou também as constantes de formação desses três complexos sucessivos, mas em discordância nos valores numéricos com aqueles encontrados por AHRLAND<sup>(39)</sup>.

DAVIES et al<sup>(41)</sup>, estudaram o comportamento do íon uranilo em vários complexantes, e calcularam para o tiocianato, a primeira constante de formação. Também discordam dos valores anteriormente obtidos.

O sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ , foi utilizado por ZIEGLER<sup>(34)</sup> em método de extração com solvente.

POLASEK<sup>(42)</sup>, estudou os complexos de uranilo/tiocianato por método potenciométrico e de eletroforese em papel. Concluiu pela existência de apenas dois complexos sucessivos, e mostrou que o método potenciométrico apresenta melhores resultados do que os da eletroforese.

YEE et al<sup>(43)</sup>, estudaram a complexação do íon uranilo pelo método das soluções correspondentes. Fizeram esses estudos a 436 nm e chegaram a resultados bastante diferentes dos obtidos pelos outros pesquisadores do assunto, HUCLEUX<sup>(44)</sup>, estudou por método espectrofotométrico o sistema uranilo/tiocianato, discutindo sobre a estabilidade de complexos formados e sugerindo método analítico de determinação de uranilo com tiocianato, na presença de íons fêrricos.

MARKOV et al<sup>(45)</sup> investigaram os complexos uranilo/tiocianato em soluções de alta viscosidade devido a altas concentrações salinas. Sintetizaram várias espécies complexas com número de coordenação menor que seis para o uranilo. Esses autores utilizaram técnicas condutométricas e termogravimétricas.

Vários métodos analíticos tem sido propostos<sup>(46-48)</sup> utilizando a reação  $UO_2^{++}/SCN^-$  em diferentes meios e em várias condições.

#### I.4. JUSTIFICATIVA DO PRESENTE TRABALHO

Devido ao grande interesse do elemento urânio na tecnologia nuclear, há um evidente interesse no Brasil para que se desenvolvam estudos no sentido de se adaptar novos métodos analíticos para detecção, e determinação quantitativa em processos de separação e purificação desse elemento.

Os processos de usinagem de ligas, mineração, recuperação e reprocessamento, são carentes de métodos analíticos que se adaptem às condições locais, pois segredos industriais existem, e muitos processos são divulgados com detalhes insuficientes.

Os métodos utilizados para o estudo do comportamento do íon uranilo frente ao azoteto são bastante carentes de informações bibliográficas, visto que além de serem escassas os dados nelas contidos, são também incompletos, e os possíveis fenômenos de hidrólise não são levados em consideração.

Tem-se comprovado que o íon azoteto é um complexante mais forte que o tiocianato, sendo suas soluções de grande estabilidade química, o que confere considerável estabilidade de cor às soluções aquosas de seus complexos metálicos. Essas características do íon azoteto são bem superiores às do tiocianato, o que torna evidente sua potencialidade em aplicações analíticas. A literatura, entretanto, se refere muito mais às aplicações do íon tiocianato do que do azoteto.

Os estudos espectrofotométricos, polarográficos e potenciométricos da reação uranilo/azoteto, parece-nos ser os

passos mais importantes para o estudo das aplicações analíticas desse sistema. O exame da literatura mostra serem tais estudos ainda incompletos e de natureza preliminar. Justifica-se assim, um estudo potenciométrico e polarográfico para o sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ .

Por outro lado, em estudos preliminares, observou-se que os complexos  $UO_2^{++}/N_3^-$  apresentavam características bastante favoráveis para estudo espectrofotométrico na região do ultra-violeta. Essa potencialidade, não se sabe explicar porque, permanece ainda inexplorada, não obstante a absortividade molar na região do ultra-violeta ser muito maior do que na região do visível.

No presente trabalho investigou-se as características polarográficas do cátion urânio em eletrólito suporte de azoteto; fizeram-se estudos potenciométricos das reações urânio/azoteto, e chegou-se às constantes de formação de seis complexos sucessivos.

As absortividades molares dos seis complexos foram determinadas no ultra-violeta (310 nm) através de artifícios de cálculos.

Os estudos no sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$  foram bem mais completos, porém contraditórios entre si em muitos aspectos. No entanto, o estudo desse sistema, proporcionou dados para comparações com o sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ . Assim, estudaram-se os complexos sucessivos formados, em número de quatro, e dispondo-se de suas constantes de estabilidade, foi possível chegar às absortividades molares dos complexos na região do ultra-violeta.

Nesses estudos de equilíbrio comprovou-se que o sistema  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{SCN}^-$  pode constituir um excelente eletrodo indicador para a determinação das concentrações do tiocianato de equilíbrio, criando condições experimentais muito favoráveis aos estudos de equilíbrio de tiocianato complexos, por método competitivo, dentro da técnica potenciométrica, o que foi desenvolvido no presente trabalho.

PARTE II - CONSIDERAÇÕES SOBRE O CÁLCULO DE CONSTANTES DE  
EQUILÍBRIO. NOVAS CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO.

## II.1. GRAU DE COMPLEXAÇÃO E MEDIDAS DAS CONSTANTES ESTEQUIOMÉTRICAS POR MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

A determinação das constantes de equilíbrio termodinâmicas, quando temos várias espécies em equilíbrio em soluções implica em resolver equações com várias incógnitas. As dificuldades aumentam, principalmente, se os valores das constantes dos complexos formados, forem pequenos ou apresentarem relações desfavoráveis de constantes sucessivas. O fato de que esses complexos requerem altas concentrações de ligantes, normalmente iônicos, dificultam as extrapolações ou correções dos coeficientes de atividade, para a obtenção de constantes de equilíbrio em força iônica zero.

Cabe ainda considerar que as constantes termodinâmicas, nessas condições "ideais" não representa o verdadeiro equilíbrio de formação das espécies complexadas, que só se daria em elevadas concentrações do ligante e portanto, em condições de elevada força iônica. SILLEN<sup>(49)</sup> menciona em revisão sobre o assunto, que BODLANDER foi quem pela primeira vez sugeriu a solução para esse problema, com o emprego do meio iônico constante, mantido com um eletrólito inerte, cujos íons

não participassem na reação de complexação. Com os conceitos de LEWIS et al<sup>(50)</sup> sobre o efeito da força iônica e com o coeficiente de atividade, toda a sistemática do estudo de complexos ficaria facilitada com a adoção de um meio de força iônica constante. Tal fato porém não ocorreu. Passaram décadas para que o uso dessas idéias de utilização de meio de força iônica constante pudesse ser utilizado. Muitos bons autores negligenciaram tal aspecto, como se pode observar nos trabalhos de KOLTHOFF e LINGANE<sup>(51)</sup>, que chegaram a equação para determinar a constante de dissociação de complexos. Outros utilizaram força iônica constante, mas eletrólito de suporte inadequado. Tal ocorreu, por exemplo, com DE FORD e HUME<sup>(52-53)</sup> quando apresentaram método polarográfico para o estudo de complexos sucessivos, aplicando-os ao sistema Cd(II)/SCN<sup>-</sup> com força iônica 2,0 M, mantida constante com nitrato. O mesmo estudo, feito por SENISE e NEVES<sup>(3)</sup> em meio de perclorato, revelou estar esse sistema significativamente afetado por íons nitrato, chegando-se posteriormente à identificação de espécies mistas<sup>(14)</sup>.

Discussões pormenorizadas, estão bem apresentadas no texto de ROSSOTTI e ROSSOTTI<sup>(54)</sup>.

O poder de complexação ou grau de complexação pode ser avaliado pela função de LEDEN<sup>(54-57)</sup>:

$$F_o(X) = \frac{C_M}{[M^{n+}]} \quad \text{Eq. II.1}$$

Onde  $C_M$  é a concentração analítica do metal e  $[M^{n+}]$  e a con-

centração de equilíbrio do metal complexado.  $F_0(X)$  representa o poder complexante de um ligante qualquer para um íon metálico, pois representa a diminuição relativa da concentração, ou atividade inicial do referido íon metálico, pela presença de certas concentrações do ligante. Portanto o grau de complexação é uma função da concentração de equilíbrio do ligante em sistemas mononucleares, independentemente da concentração analítica  $C_M$ . Em sistemas polinucleares  $C_M$  influi no valor de  $F_0(X)$ , para uma concentração fixa do ligante. Para sistemas que envolvem cátions do mesmo elemento em diferentes estados de oxidação,  $M^{m+}$  e  $M^{n+}$  a relação inicial  $C_{M(ox)}/C_{M(red)}$ , torna-se após a complexação em  $[M^{m+}]/[M^{n+}]$ . O grau de complexação neste caso, obtido de medidas polarográficas e potenciométricas tem a forma<sup>(58)</sup>:

$$F_0(X)_{ox,red} = \frac{F_0(X)_{ox}}{F_0(X)_{red}} \quad \text{Eq. II.2}$$

ou ainda

$$F_0(X)_{ox,red} = \frac{C_{M(ox)}[M^{n+}]}{C_{M(red)}[M^{m+}]} \quad \text{Eq. II.3}$$

Dependendo da maior ou menor afinidade do ligante por um estado de oxidação, o  $F_0(X)$  pode assumir valores menores, iguais ou maiores que a unidade, mas nunca valores negativos. Quando envolve apenas um estado de oxidação esse valor é sempre maior que a unidade, quando há complexação.

A relação do grau de complexação com as constantes de equilíbrio vem do valor de  $C_M$  e das concentrações dos com-

plexos calculadas pelas constantes de formação,  $\beta_i$ , como se verá a seguir:

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}; \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}; \dots \beta_j = \frac{[ML_j]}{[M][L]^j} \quad \text{Eq. II.4}$$

onde  $[M]$  é a concentração em mol/l de um cátion de uma carga genérica, e  $[L]$  concentração em mol/l do agente complexante\* referentes as seguintes equações globais:



A concentração  $C_M$  do metal, é relacionada pelas concentrações de equilíbrio por:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] \dots [ML_j] \quad \text{Eq. II.8}$$

Das Eq. II.4 e II.8, tem-se:

$$C_M = M + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 \dots \beta_j[M][L]^j \quad \text{Eq. II.9}$$

Relacionando-se as Eq. II.1 e II.9, obtem-se:

$$F_o(X) = \frac{C_M}{[M^{n+}]} = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 \dots \beta_j[L]^j \quad \text{Eq. II.10a}$$

---

\* Omitiram-se as cargas por simplificação.

ou ainda

$$F_0(X) = 1 + \sum_{i=1}^j \beta_i [L]^i \quad \text{Eq. II.10b}$$

## II.2. DETERMINAÇÃO DE $F_0(X)$ POR POTENCIOMETRIA E POLAROGRAFIA

A potenciometria é uma técnica bastante utilizada para o cálculo das funções  $F_0(X)$  visando a determinação das constantes de equilíbrio. A instrumentação utilizada consiste de uma célula galvânica que continha um eletrodo indicador reversível, cujo potencial se relaciona diretamente com a atividade ou concentração dos íons do sistema  $M^{n+}/M$  em questão, através da equação de Nernst; e um eletrodo de referência, ligado ao eletrodo indicador por uma junção de eletrólito (ponte salina).

O método de LEDEN<sup>(56,57)</sup> é aplicável para estudo de complexos onde se mantém a força iônica constante. Dentro dos erros experimentais o potencial do eletrodo indicador varia com a concentração do íon metálico em estudo, de acordo com a equação de Nernst. O potencial na ausência do agente complexante para o sistema  $M^{n+}/M$  a 25 °C é dado por<sup>(59)</sup>:

$$E_s = E_s^0 + E_j - E_{ref} + \frac{0,05916}{n_e} \log C_M \gamma_{M^{n+}} \quad \text{Eq. II.11}$$

O  $E_j$  e  $\gamma_{M^{n+}}$  são constantes para força iônica e funções de eletrólitos bem definidas e juntamente com  $E_{ref}$ , constituem o potencial formal do sistema.

Portanto

$$E_S^{0'} = E_S^0 + E_j - E_{ref} + \frac{0,05916}{n_e} \log \gamma_{M^{n+}} \quad \text{Eq. II.12}$$

Substituindo na Equação II.9, tem-se:

$$E_S = E_S^{0'} + \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log C_M \quad \text{Eq. II.13}$$

Na presença do complexante:

$$E_C = E_S^{0'} + \frac{0,05916}{n_e} \log [M^{n+}] \quad \text{Eq. II.14a}$$

ou ainda

$$E_C = E_C^{0'} + \frac{0,05916}{n_e} \log C_M \quad \text{Eq. II.14b}$$

Relacionando-se a Eq. II.13 com a Eq. II.14a, e depois com a Eq. II.1, tem-se:

$$E_C = E_S^{0'} = \frac{0,05916}{n_e} \log \frac{C_M}{[M^{n+}]} = \frac{0,05916}{n_e} \log F_0(X) \quad \text{Eq. II.15}$$

portanto

$$F_0(X) = \text{antilog} \left( \frac{-\Delta E_{c,s}^{0'} n_e}{0,05916} \right) \quad \text{Eq. II.16}$$

Quando o sistema envolve o metal em dois estados de oxidação  $M^{m+}$  e  $M^{n+}$  temos:

$$F_0(X)_{(ox,red)} = \text{antilog} \left[ \frac{-\Delta E_{c,s(ox,red)}^{0'}}{0,05916} \cdot (m_e - n_e) \right] \quad \text{Eq. II.17}$$

As equações II.16 e II.17 relacionam as medidas potenciométricas com a função de Leden  $F_0(X)$ , o que permite calcular as constantes de formação de complexos sucessivos.

### II.3. MÉTODO POLAROGRAFICO PARA O ESTUDO DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS.

No caso de medidas polarográficas cabe mencionar que a potenciais condicionais do sistema, afetados ligeiramente por um termo, que depende de uma relação de raízes quadradas, de coeficientes de difusão, onde as constantes de ILKOVIC (60) são referentes à forma oxidada e o metal na forma de amálgama.

A seguinte equação relaciona o  $\Delta E_{1/2}$  com  $F_0(X)$  do sistema como em processos reversíveis de um cátion metálico reduzido ao amálgama.

$$\left[ (E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s \right] = \frac{0,05916}{n_e} \log \frac{I_s}{I_c} - \frac{0,05916}{n_e} \log F_0(X) \quad \text{Eq. II.18}$$

Colocando-se em termos de  $F_0(X)$

$$F_0(X) = \text{antilog} \left[ - \frac{n_e (\Delta E_{1/2})_{c,s}}{0,05916} + \log \frac{I_s}{I_c} \right] \quad \text{Eq. II.19}$$

onde  $I_s$  e  $I_c$  são as constantes de Ilkovic, referentes ao cátion

metálico no meio não complexante e complexante, respectivamente.

Como a característica do capilar é a mesma ( $m^{2/3}$  e  $t^{1/6}$ ), pois se trata do mesmo capilar, e sendo ainda constante em toda a série de estudos o valor de  $C_M$ , podemos substituir na equação de Ilkovic as constantes da corrente de difusão pelas correntes de difusão respectivas<sup>(60,66)</sup>:

$$F_0(X) = \text{antilog} \left[ \frac{-(\Delta E_{1/2})_{c,s} n_e}{0,05916} + \log \frac{id_s}{id_c} \right] \quad \text{Eq. II.20}$$

Quando há íons metálicos de diferentes estados de oxidação  $M^{m+}/M^{n+}$ , tem-se:

$$F_0(X) = \text{antilog} \left[ \frac{-(m_e - n_e)(E_{1/2})_{c,s(ox,red)}}{0,05916} + \frac{id_{s(ox)} id_{c(red)}}{id_{c(ox)} id_{s(red)}} \right] \quad \text{Eq. II.21}$$

#### II.4. CÁLCULO DO NÚMERO MÉDIO DE LIGANTES POR MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS E POLAROGRÁFICOS

Quando há reação entre um cátion metálico,  $M^{n+}$ , e um ligante L, pode haver formação de espécie única para qualquer faixa de concentração do ligante em vez da formação usual de complexos sucessivos.

As medidas polarográficas<sup>(58)</sup> e potenciométricas<sup>(61, 62)</sup> nos permitem determinar o número de coordenação do íon metálico com o ligante em estudo.

Para formação de complexos sucessivos o número de

ligantes determinado experimentalmente não é necessariamente um número inteiro<sup>(57)</sup>.

Através da função de BJERRUM<sup>(63)</sup>, número médio de ligante, tem-se:

$$\bar{n} = \frac{\text{concentração do ligante coordenado}}{C_M} \quad \text{Eq. II.22}$$

Pode-se deduzir também que:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + j\beta_j[L]^j}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_j[L]^j} \quad \text{Eq. II.23}$$

Quando colocados em gráfico os valores de  $E_{1/2}$  (da polarografia) ou  $E$  e/ou  $E^0$  (da potenciometria) contra o logaritmo das concentrações do ligante, é possível prever a formação de complexos sucessivos, obtendo-se retas de coeficientes angulares iguais ao número de ligantes ( $\bar{n}$ ), dos complexos existentes. No caso de mistura de complexos, obtem-se uma curva cujo coeficiente angular, em cada ponto se relaciona com o  $\bar{n}$ , como pode ser observado pela seguinte equação:

$$\frac{(\Delta E^0)_{C,C'}}{\Delta \log[L]} \approx \frac{\partial E^0_{C,C'}}{\partial \log[L]} \approx \frac{0,05916}{n_e} \bar{n} \quad \text{Eq. II.24}$$

Emprega-se um valor elevado para a concentração analítica do ligante,  $C_L$ , quando se trata da formação de complexos sucessivos, relativamente fracos. Quando os complexos não são muito estáveis, emprega-se na Equação II.24,  $C_L$  no lugar de  $[L]$ .

Nos complexos fracos a estimativa de  $\bar{n}$  da Equação II.22, permite corrigir ligeiramente as concentrações analíticas do ligante para valores mais exatos de  $[L]$ :

$$[L] = C_L - \bar{n} C_M \quad \text{Eq. II.25}$$

Quando há dois estados de oxidação  $M^{m+}$  e  $M^{n+}$ , tem-se:

$$\frac{(m_e - n_e)(\Delta E^0)_{c,c'}(ox,red)}{0,05916 \Delta \log C_L} = \Delta \bar{n} \quad \text{Eq. II.26}$$

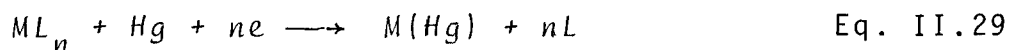
onde

$$\Delta \bar{n} = \bar{n}_{ox} - \bar{n}_{red} \quad \text{Eq. II.27}$$

No caso de medida do potencial de meia onda, em polarografia, onde se admite a formação de uma espécie única,  $ML_n$ , tem-se<sup>(51,64)</sup>:

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s - \frac{0,05916}{n_e} \log \beta_n - n \frac{0,05916}{n_e} \log C_L + \frac{0,05916}{n} \log \frac{I_s}{I_c} \quad \text{Eq. II.28}$$

em uma reação de eletrodo do tipo:



O número médio de ligante  $\bar{n}$  ou número de ligante  $n$  (quando houver a formação de uma única espécie), pode ser

calculado entre dois potenciais de meia onda, os quais correspondem a duas concentrações não muito diferentes do complexante,  $c$  e  $c'$ :

$$\frac{n_e (\Delta E_{1/2})_{c,c'}}{0,05916 \cdot \Delta \log C_L} \approx \bar{n} \quad \text{Eq. II.30}$$

Da mesma maneira, envolvendo dois estados de oxidação,  $M^{m+}$  e  $M^{n+}$ :

$$\bar{n} = \frac{(m_e - n_e) (\Delta E_{1/2})_{c,c'}(\text{ox,red})}{0,05916 \Delta \log C_L} \quad \text{Eq. II.31}$$

Evidentemente essas equações para polarografia, só podem ser utilizadas para processos reversíveis, e, dentre os vários processos de verificação de reversibilidade, opta-se pelo do coeficiente angular da equação da onda polarográfica dado por HEYROVSKY-ILKOVIĆ<sup>(60)</sup>:

$$\frac{dE}{d \log \left( \frac{i}{i_d - i} \right)} = \frac{0,05916}{n_e} \quad \text{Eq. II.32}$$

Pode-se também calcular o  $\bar{n}$ , a partir das variações de  $F_0(X)$  com a concentração do ligante, de acordo com a Equação abaixo:

$$\frac{d \log F_0(X)}{d \log [L]} = \bar{n} \quad \text{Eq. II.33}$$

Integrando essa equação de acordo com FRONAEUS<sup>(65)</sup>, tem-se:

$$\Delta \log F_0(X) = \int_{L_1}^{L_2} \bar{n} \, d \log[L] \quad \text{Eq. II.34}$$

Esta equação, pouco usada é, no entanto, muito importante pois permite converter dados experimentais de  $\bar{n}$  em  $F_0(X)$ .

## II.5. TRATAMENTO GRÁFICO DE $F_0(X)$ PELO MÉTODO DE LEDEN

O processo gráfico foi primeiramente desenvolvido por LEDEN<sup>(66)</sup>, extrapolando os valores das funções subsidiárias  $F_n(X)$ , a fim de obter as correspondentes constantes,  $\beta_n$ , quando a concentração do ligante tende para zero.

Os primeiros complexos são obtidos da função  $F_1(X)$  dada por:

$$F_1(X) = \frac{F_0(X) - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2[L] \cdots \beta_j[L]^{j-1} \quad \text{Eq. II.35}$$

Pode-se observar que esta é a equação de uma curva com diminuição de uma unidade dos termos exponenciais de  $F_0(X)$ . Daí tem-se que:

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_1(X) = \beta_1 \quad \text{Eq. II.36}$$

o que é feito por extrapolação gráfica da curva à concentração zero do ligante. Agora pode-se calcular a função posterior que seria:

$$F_2(X) = \frac{F_1(X) - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3[L] + \cdots \beta_j[L]^{j-2} \quad \text{Eq. II.37}$$

e também

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_2(X) = \beta_2 \quad \text{Eq. II.38}$$

Daí através da extrapolação gráfica o  $\beta_2$  pode ser determinado.

Prossegue-se neste processo até achar o último complexo.

É interessante salientar que para o penúltimo complexo tem-se a função

$$F_{j-1}(X) = \frac{F_{j-2}(X) - \beta_{j-2}}{[L]} \quad \text{Eq. II.39a}$$

a qual é, na verdade, a equação de uma reta dada por:

$$F_{j-1}(X) = \beta_{j-1} + \beta_j [L] \quad \text{Eq. II.39b}$$

Essa reta obtida de  $F_{j-1}(X)$  vs.  $[L]$  no limite quando  $[L] = 0$  nos fornece  $\beta_{j-1}$ ; o coeficiente angular dessa reta é  $\beta_j$ .

A última função  $F_j(X)$  é igual numericamente a constante  $\beta_j$  do último complexo, e é representada por uma reta paralela ao eixo das abcissas.

## II.6. APLICAÇÃO CRÍTICA DO MÉTODO GRÁFICO DE LEDEN

A solução gráfica de Leden para determinação de  $F_0(X)$ , utilizando funções subsidiárias  $F_n(X)$ , não leva sempre

a resultados satisfatōrios. Nāo se pode ser tāo otimista como foi HUME<sup>(67)</sup>, defensor incontestado desse processo grāfico.

Primeiramente deve ser analisado, nāo o mētodo em si, mas sim a aquisiçāo dos dados experimentais, os quais servirāo para o mētodo grāfico. O erro mais constante estā na obtençāo de dados mal distribuidos que nāo cobrem de maneira satisfatōria, a regiāo onde cada espēcie aparece com alta contribuiçāo porcentual. Disso resulta a falta de pontos experimentais que sāo essenciais em certas regiōes crīticas de uma curva, quando hā pontos mais do que suficientes em outras regiōes. A falta de certos dados experimentais de  $F_0(X)$  pode levar a resultados pouco exatos para certas constantes de equilībrio.

Independente desses fatos, existem crīticas inerentes ao processo grāfico e ā natureza do sistema em estudo. O primeiro ponto passível de crītica deve-se ā extrapolaçāo de curvas, o que normalmente ocorre, exceto para aquelas condiçōes particularmente favorāveis do penūltimo ou ūltimo complexo, onde se chega a equaçāo de uma reta. A natureza do sistema ē importante neste caso. Se os complexos sāo fracos e em pequeno nūmero, a curva geralmente ē suave e a extrapolaçāo de  $\beta_1$ , por exemplo ē favorāvel, levando a resultados bem exatos.

Quando o valor numērico de  $\beta_2$  ē bem maior que  $\beta_1$ , acontece que com certos dados experimentais disponīveis de  $F_1(X)$  limite, chega-se ā seguinte situaçāo:

$$F_1(X)_{\text{lim}} \approx \beta_1 + \beta_2 L \quad \text{Eq. II.40}$$

Então a curva  $F_1(X)$  em função de  $[L]$  termina em trecho praticamente linear, em que  $\beta_2$  seria o coeficiente angular daquele pequeno trecho, permitindo obter  $\beta_1$  por extrapolação linear.

Cabe ressaltar de tal fato, que seria mais conveniente ajustar a melhor reta não por via gráfica, mas através de calculadora programável, utilizando o método dos mínimos quadrados<sup>(68)</sup>, com grande exatidão e economia de tempo.

Vamos considerar agora o comportamento normal de  $F_1(X)_{lim}$ , para baixas concentrações, que pode ser dado em longos trechos por:

$$F_1(X)_{lim} \approx \beta_1 \quad \text{Eq. II.41}$$

Nesse caso, tem-se uma condição semelhante à do último complexo em que se tem uma reta paralela e de coeficiente angular zero. A situação torna-se mais complicada, quando no caso intermediário, o qual na verdade consiste numa mistura das duas condições. Obtem-se assim, uma curva bastante inclinada, e ao se forçar uma extrapolação linear, tem-se um valor um tanto baixo de  $\beta_1$ , e conseqüentemente um valor um tanto alto para  $\beta_2$ . Fazendo a curva tender para condição da Eq. II.41 obtem-se um valor alto para  $\beta_2$ . O verdadeiro valor que teria  $\beta_1$  é na verdade aquele de uma situação intermediária, difícil de ser determinada. Essa extrapolação constitui, pois, uma causa frequente de erros, que se tornaria mais grave ainda quando fossem usadas as funções intermediárias  $F_2(X)$ ,  $F_3(X)$  ou  $F_4(X)$  de sistema apresentando cinco ou seis ligantes.

Essas funções intermediárias frequentemente entram em alta dispersão, para baixas concentrações do ligante, o que normalmente não ocorre com  $F_1(X)$ .

Quando se comete erro na extrapolação, em qualquer caso acima descrito, um baixo valor de  $\beta_1$ , por exemplo, implicaria em que todos os valores da função  $F_2(X)$ , de acordo com a Equação II.37 sofreriam um aumento, o que provocaria um maior valor para  $\beta_2$ . Ao contrário, um erro positivo na extrapolação de  $\beta_1$ , causaria um erro negativo em  $\beta_2$ , que por sua vez influiria em  $F_3(X)$  e  $\beta_3$  e assim por diante. O erro acumulativo dos processos gráficos foram estudados por BRAUNSTEIN et al<sup>(69)</sup>.

Apesar disso, esses erros não são tão graves como supõem aqueles que criticam veementemente, os processos gráficos. Na verdade, há compensação nos erros. Um erro positivo em  $\beta_1$  certamente refletiria em  $\beta_2$  mas não necessariamente em  $\beta_3$ , pois há uma certa compensação entre as duas constantes. Somente outro erro adicional na extrapolação de  $\beta_2$ , além do causado por  $\beta_1$  é que realmente afetaria na constante do terceiro complexo, e assim sucessivamente.

Embora esses erros não sejam tão graves como ressaltava HUME<sup>(67)</sup> tais erros de extrapolação existem, e, no mínimo afetam a constante seguinte.

Cabe ainda ressaltar dentro dos problemas de extrapolação, a situação das espécies intermediárias com mais de um ligante, cujas funções  $F_n(X)$  são curvas mais difíceis de extrapolar que  $F_1(X)$ . Isso se deve ao fato de que o primeiro

complexo tem menor constante de equilíbrio e menor fator exponencial, portanto esta espécie predomina em baixos valores de  $[L]$ , levando-se a uma extrapolação mais fácil porque os valores de  $F_1(X)$  são altamente significativos para  $\beta_1$  em concentrações baixas do ligante. Esta situação mais favorável pode não ocorrer com  $F_2(X)$  num sistema de quatro complexos e também para  $F_3(X)$  quando  $j \geq 5$  ou seis complexos sucessivos.

O problema está no fato de que os valores de  $F_n(X)$  intermediários, realmente representativos desses complexos, se encontram numa região de concentração relativamente alta do ligante, sendo difícil a extrapolação à concentração zero.

Os cálculos de  $F_n(X)$  para baixas concentrações, levam nesse caso a valores absurdos, com altas dispersões, obrigando-se a rejeitá-los.

Isto não significa que tais dispersões sejam provenientes de graves erros experimentais, mas simplesmente porque aquele complexo não contribui com porcentagem significativo na distribuição das espécies em equilíbrio, naquelas regiões onde existem baixas concentrações do ligante.

## II.7. CONSTANTES DE EQUILÍBRIO: SIGNIFICADO REAL E EXATIDÃO

De uma maneira geral as determinações das constantes de equilíbrio exigem um cuidadoso estudo da situação de qual processo pode ser melhor utilizado, como bem discute HUME<sup>(67)</sup>.

Não se pode enveredar para soluções puramente matemáticas, ignorando aquilo que melhor representa o comportamento químico. Cabe pois questionar se uma constante  $\beta_3$ , menor que  $\beta_2$ , tem um significado real ou não, ou se provem de tratamento inadequado dos dados experimentais. É evidente que as constantes negativas que aparecem eventualmente nos cálculos matemáticos não tem significados reais. O mais difícil ainda é decidir se uma constante de valor "normal", positivo apresenta significado químico, em situações ambíguas, com dois conjuntos de soluções diferentes.

A literatura apresenta resultados discrepantes com relação às constantes de equilíbrios, como discute BECK<sup>(69)</sup>. Na resenha de SILLÉN E MARTELL<sup>(70)</sup> que compilaram numerosos dados de constantes de equilíbrio, pode-se notar a total discordância de valores de constantes de estabilidade para um mesmo sistema.

BECK<sup>(69)</sup>, fez uma análise sucinta e menciona, entre outros, o método de tratamento de dados experimentais, como sendo uma causa importante de erro na obtenção das constantes de equilíbrio.

Em um conjunto de constantes de equilíbrio para um dado sistema é necessário algumas considerações: Primeiramente, se é possível descrever as propriedades do sistema com esse conjunto de constantes, e posteriormente se há possibilidade de um outro conjunto de constantes de equilíbrio descrever tão bem o mesmo sistema. É difícil a opção, mas sabe-se que quanto menor for a incerteza existente entre os valores

experimentais de uma grandeza e os seus valores calculados com as constantes de equilíbrio dela provenientes, melhor será o conjunto de tais constantes. Uma boa indicação de que um conjunto de constantes seja melhor que o outro se baseia no simples fato de que explica melhor a variação de uma propriedade do sistema, com a concentração do ligante, como por exemplo, a variação do potencial de um eletrodo metálico pela complexação. Quanto menor for a incerteza, entre, por exemplo,  $F_0(X)_{\text{exp}}$  e  $F_0(X)_{\text{calc}}$ , menor será a probabilidade de haver um outro conjunto de constantes ligeiramente diferentes que apresente o mesmo desvio médio entre as medidas experimentais e calculadas.

Quanto mais complexo for o sistema mais complexas serão as soluções para os dados experimentais, exigindo maior precisão e exatidão nas medidas, para tornar um conjunto de constantes de equilíbrio o mais próximo possível do real. A chance de se tornarem incoerentes os dados de medidas, é maior quanto mais incógnitas apresentar o sistema.

É sempre interessante na análise de dados experimentais, para os cálculos das constantes de equilíbrio, fazer mais de um tratamento de dados, a fim de verificar se o segundo conjunto de constantes é coerente com o primeiro. A seguir, com um ou dois conjuntos de constantes, já calculados, deve-se fazer a marcha inversa, que é o cálculo de  $F_0(X)$  ou a medida potenciométrica de onde vieram as constantes, a fim de se verificar a incerteza existente entre o valor calculado e o experimental. A preferência deve ser dada ao conjunto de

constantes que leva a menor incerteza, entre o valor calculado e o experimental.

O critério final depende unicamente do pesquisador a fim de decidir se uma certa solução é real ou não.

O tratamento gráfico de LEDEN<sup>(66)</sup> deve ser empregado com as devidas reservas e deve preferencialmente ser utilizado para mostrar o número de espécies complexas existentes e nos permitir a exclusão de dados que apresentem erros.

O tratamento matemático é desejável para servir de base na decisão dos resultados que mais se aproximam do real, com a possibilidade de se alcançarem exatidões ou precisões dificilmente alcançáveis em processos gráficos.

## II.8. CÁLCULOS DAS INCERTEZAS

Quando temos um conjunto de constantes experimentais, resultante das medidas de  $F_0(X)$ , a marcha inversa nos permite calcular  $F_0(X)$  através das respectivas constantes. O desvio relativo é dado por:

$$dr = \frac{F_0(X)_{exp} - F_0(X)_{calc}}{F_0(X)_{exp}} \quad \text{Eq. II.42}$$

Dessa maneira pode-se calcular o desvio médio relativo percentual para toda a série de valores referentes a n concentrações:

$$\bar{d}_r = \frac{\sum |d| \cdot 100}{n} \quad \text{Eq. II.43}$$

Bond<sup>(72)</sup> sugere a seguinte medida relativa, com significado estatístico

$$d_{s,r} = \frac{1}{n-1} \sqrt{\left[ \frac{F_0(X)_{\text{exp}} - F_0(X)_{\text{calc}}}{F_0(X)_{\text{exp}}} \right]^2} \times 100 \quad \text{Eq. II.44}$$

que foi utilizado por FRANCO<sup>(73)</sup> no tratamento de seus dados. NEVES<sup>(74)</sup> utilizou nas medidas polarográficas ou potenciométricas, o cálculo  $(\Delta E_{1/2})_{x,s}$  ou  $\Delta E_{x,s}^{0'}$ , baseado no fato de que a incerteza se torna mais evidente quando calculado diretamente das medidas experimentais

$$-(\Delta E_{1/2})_{c,s} = \frac{0,05916}{n} \log (1 + \beta_1 L + \beta_2 L^2 + \dots + \beta_j (L)^j) - \frac{0,05916}{M} \log \frac{id_s}{id_c}$$

para 25 °C

Eq. II.45

Para a potenciometria, tem-se:

$$-\Delta E_{c,s}^{0'} = \frac{0,05916}{n} \log (1 + \beta_1 L + \beta_2 L^2 + \dots + \beta_j (L)^j) \quad \text{Eq. II.46}$$

Fazendo-se o desvio médio:

$$\bar{d} = \frac{\sum |(\Delta E_{1/2 \text{exp}})_{c,s} - (\Delta E_{1/2 \text{calc}})_{c,s}|}{n} \quad \text{Eq. II.47}$$

ou estatisticamente na forma de desvio padrão:

$$d_s = \sqrt{\frac{\sum [(\Delta E_{1/2 \text{exp}})_{c,s} - (\Delta E_{1/2 \text{calc}})_{c,s}]^2}{n-1}} \quad \text{Eq. II.48}$$

O sistema potenciométrico tem uma expressão análoga à Eq. II. 48.

A avaliação das incertezas das constantes tem sido feita por vários autores, conforme menciona MILCKEN<sup>(75)</sup> e no presente trabalho, se procede da mesma forma.

Quando se tem uma função linear onde a intersecção é  $\beta_{j-1}$  e  $\beta_j$ , o coeficiente angular da reta, pode-se utilizar o ajuste pelo método dos mínimos quadrados, e calcular a incerteza do coeficiente angular  $\beta_j$  pelas equações:

$$\beta_{j-1} = F_{j-1}(X) - j(L)\beta_j \quad \text{Eq. II.49}$$

ou

$$\beta_j = \frac{F_{j-1}(X) - \beta_{j-1}}{[L]} \quad \text{Eq. II.50}$$

Para a obtenção dos desvios usa-se o valor médio do coeficiente angular ( $\beta_j$ ), e a intersecção média, que é o melhor valor de  $\beta_{j-1}$ , e comparam-se com os valores individuais obtidos para cada um deles na equação acima.

Um outro método de cálculo consiste em avaliar cada constante de equilíbrio a partir de  $F_0(X)_{\text{exp}}$ , referente à região de concentração onde cada complexo predomine. Por exemplo, para um sistema de seis complexos, o quinto complexo será dado por:

$$\beta_5 = \frac{F_0(X)_{\text{exp}} - (1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_4[L] + \beta_6[L]^6)}{[L]^5} \quad \text{Eq. II.51}$$

Para os valores de  $\beta_n$  calculados a partir das Equações II.49 e II.50, pode-se tirar a média, o desvio e também aplicar-se o teste T de STUDENT<sup>(76)</sup>.

## II.9. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO MATRICIAL COM BASE EM PESO APROPRIADO ÀS EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS

Um método alternativo ou auxiliar do processo gráfico, com a finalidade de melhorar os resultados obtidos por essa via, baseia-se em um processo de determinação de  $\beta_n$  com o auxílio de cálculo programável, cujo fundamento consiste no agrupamento de equações simultâneas niveladas, com  $F_0(X)$  em função de  $[L]$ , para se constituírem  $n$  grupos de equações com  $n$  incógnitas, para serem resolvidas por cálculo matricial, por processo desenvolvido neste Instituto de Química por MILCKEN<sup>(77)</sup>.

Tal processo é recomendado após ter sido feita uma análise do sistema através do método gráfico, seguindo-se a idéia de HUME<sup>(67)</sup>, o qual poderia aumentar ainda mais a exatidão das constantes de equilíbrio, principalmente naqueles casos onde as constantes de equilíbrio intermediárias são desfavoráveis quando obtidas por extrapolação gráfica.

O processo de cálculo matricial é aplicável nas seguintes condições:

1) *Faixas de Variação de  $F_0(X)$ .*

Obtem-se os dados experimentais de  $F_0(X)$  de maneira que possam cobrir a maior faixa de variação do ligante possível, de maneira que os dados experimentais sejam representativos para todos os complexos. Pode-se orientar a faixa de trabalho através do valor de  $\bar{n}$  obtido através da Equação II.22. Por exemplo, se o sistema apresenta cinco complexos, deve-se variar  $[L]$  desde a região onde  $\bar{n}$  é em torno de 0,5 até 4,5, aproximadamente. Isto nem sempre é possível. Porém a elevada precisão e exatidão das medidas tornam menos críticas a faixa de dados experimentais necessários.

2) *Variação das Concentrações do Ligante.*

É importante para esses cálculos que os valores de  $F_0(X)$  estejam bem distribuídos em toda a faixa de concentração do ligante.

É sabido que, em medidas polarográficas ou potenciométricas, tanto o  $E_{1/2}$  como  $E^0$ , ou o próprio  $\log F_0(X)$ , varia quase que linearmente com concentração do ligante. Portanto, a melhor escolha das concentrações do ligante consiste naquela onde se tem incrementos logarítmicos, aproximadamente constantes. Experimentalmente nota-se que essa prática leva à distribuição regular de  $F_0(X)$  ao longo de extensa faixa de complexação do íon metálico pelo ligante.

Quando há falta de dados experimentais, que não foram obtidos por meio dessa distribuição regular, há um outro

recurso que é obter por via gráfica, de uma curva de variação de  $E^{0'}$  ou  $E_{1/2}$  ou  $\log F_0(X)$  em função de  $[L]$ , a interpolação dos valores de  $\log F_0(X)$ ,  $E_{1/2}$  ou  $E^{0'}$ , etc., correspondente às concentrações desejadas. Pode-se ainda, com maior rapidez e exatidão, tratar uns poucos dados sucessivos de  $[L]$  e  $F_0(X)$ ,  $E^{0'}$  ou  $E^{1/2}$  por calculadora e ajustar os parâmetros de uma curva. Na maioria dos casos como tem-se observado que o ajuste por mínimos quadrados tem funcionado satisfatoriamente para uma curva potencial<sup>(68)</sup>:

$$\log F_0(X) = a[L]^b \quad \text{Eq. II.52}$$

onde  $a$  e  $b$  se determinam para alguns valores de  $\log F_0(X)$  e  $[L]$  em estreita faixa de variação.

A calculadora faz os ajustes rapidamente e ainda mais, a interpolação de  $F_0(X)$  ao se fornecer uma  $[L]$  intermediária. Para os pontos próximos à origem este ajuste é feito com grande exatidão. Faz-se em alguns casos o ajuste logarítmico.

### 3. Nivelamento de Equações Simultâneas.

Após a determinação dos valores de  $[L]$  e os seus respectivos  $F_0(X)$ , monta-se um sistema de equações simultâneas, de acordo com a Equação II.10a, e a seguir nivelam-se estas equações. Esta operação consiste em multiplicar cada equação simultânea por um fator de nivelamento,  $f_i$ , ou fator de peso para cada equação, calculado da seguinte maneira:

$$f_i = \frac{F_0(x)_{\max}}{F_0(X)_i} \quad \text{Eq. II.53}$$

onde  $F_0(X)_{\max}$  representa a função que corresponde a concentração máxima do ligante e  $F_0(X)_i$  um dos muitos valores com os quais se fará o sistema de equações simultâneas.

#### 4. Soma das Equações Simultâneas.

Por não se dispor de um critério melhor, de agrupamento de equações simultâneas, fez-se de maneira regular pela ordem crescente da concentração do ligante.

Para cada grupo destas equações, somava-se o mesmo número de equações simultâneas, a fim de evitar a atribuição de pesos diferentes para cada grupo.

Tem-se assim,  $n$  equações com  $n$  incógnitas. Faz-se então, a solução por computador ou calculadora programável. Para o preparo das equações simultâneas, dispõem-se de um programa elaborado especialmente para isso, usando-se a calculadora HP-97, descrito no Apêndice deste trabalho.

As combinações de recursos são sempre recomendáveis, isto é, quando dispõe-se de um bom valor de  $\beta_1$  calculado por via gráfica e valores duvidosos de  $\beta_2$ , pode-se chegar a resultados mais satisfatórios na análise do sistema, com a diminuição de uma incógnita,  $\beta_1$ , já resolvida por via gráfica, pois é óbvio que é mais fácil e exato calcular um sistema com três incógnitas do que com quatro.

## II.10. BASE MATEMÁTICA PARA O NIVELAMENTO DE EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS

Na dissertação de mestrado de MILCKEN<sup>(78)</sup> não ficou bem esclarecido o papel do nivelamento das equações simultâneas. Comprovou-se, é verdade, que o processo tem fundamento pois funcionou muito bem no sistema modelo proposto, e nos diversos sistemas estudados experimentalmente. Ficou faltando uma justificativa matemática para tal procedimento de cálculo. Estudos posteriores, levados a efeito pelo grupo de Química Analítica do Instituto de Química - USP, levaram à conclusão que será exposta a seguir:

A validade do referido processo, está na comprovação matemática de que o fator de nivelamento proposto, nivela as equações simultâneas para a mesma magnitude de erro relativo de  $F_0(X)$ .

Toda medida potenciométrica está afetada de um fator de erro, que pode ser expresso por uma estimativa do desvio padrão  $d_s$ .

Considerando-se os valores de  $F_0(X)_{\max}$  e  $F_0(X)_i$ , postos na seguinte forma da Equação II.16:

$$F_0(X)_{\max} = \exp \left[ - \frac{\Delta E_{c,s,\max}^{0'} n_e F}{R T} \right] \quad \text{Eq. II.54}$$

e

$$F_0(X)_i = \exp \left[ - \frac{\Delta E_{c,s}^{0'} n_e F}{R T} \right] \quad \text{Eq. II.55}$$

Se cada um desses valores de  $F_0(X)$  estiver afetado de um fator constante de erro que pode ser o desvio padrão,  $ds$ , tem-se:

$$F'_0(X)_{\max} = \exp \left[ - \frac{(\Delta E_{c,s,\max}^{0'} + ds) n_e F}{R T} \right] \quad \text{Eq. II.56a}$$

$$F_0(X)_{\max} = \exp \left[ - \frac{\Delta E_{c,s,\max}^{0'} n_e F}{R T} \right] \cdot \exp \left[ - \frac{ds n_e F}{R T} \right] \quad \text{Eq. II.56b}$$

e ainda

$$F'_0(X)_i = \exp \left[ - \frac{(\Delta E_{c,s}^{0'} + ds) n_e F}{R T} \right] = \exp \left[ - \frac{\Delta E_{c,s}^{0'} n_e F}{R T} \right] \cdot \exp \left[ - \frac{ds n_e F}{R T} \right] \quad \text{Eq. II.57}$$

A maneira como  $ds$  afeta  $F_0(X)_i$  ou  $F_0(X)_{\max}$  é vista pelas seguintes expressões, tomadas pelas diferenças entre as Equações II.54 e II.56a, e entre as Equações II.55 e II.57:

$$\Delta F_0(X)_{\max} = F'_0(X)_{\max} - F_0(X)_{\max} = \exp \left[ - \frac{\Delta E_{c,s,\max}^{0'} n_e F}{R T} \right] \cdot \left[ 1 - \exp \left( - \frac{ds n_e F}{R T} \right) \right] \quad \text{Eq. II.58}$$

$$\Delta F_0(X)_i = F'_0(X)_i - F_0(X)_i = \exp \left[ - \frac{\Delta E_{c,s}^{0'} n_e F}{R T} \right] \cdot \left[ 1 - \exp \left( - \frac{ds n_e F}{R T} \right) \right] \quad \text{Eq. II.59}$$

Dividindo-se a Eq. II.58 pela II.59, obtem-se um fator de nivelamento para as equações simultâneas que as nivelaria para o mesmo fator de erro em  $F_0(X)$  devido ao erro  $ds$ ,

proveniente das medidas potenciométricas.

$$f_i = \frac{F_o(X)_{\max}}{F_o(X)_i} = \frac{\exp[-\Delta E_{c,s,\max}^{o'} n_e F/RT] \cancel{[1-\exp S n_e F/RT]}}{\exp[-\Delta E_{c,s}^{o'} n_e F/RT] \cancel{[1-\exp S n_e F/RT]}} \quad \text{Eq. II.60a}$$

Nesta relação consideram-se dois termos comuns contendo ds.  
Desta forma, pelas Equações II.58 e II.59, demonstra-se que:

$$f_i = \frac{\Delta F_o(X)_{\max}}{\Delta F_o(X)_i} = \frac{F_o(X)_{\max}}{F_o(X)_i} \quad \text{Eq. II.60b}$$

Assim, fica evidente que o nivelamento é necessário no tratamento das equações simultâneas, porque nivela-as ao mesmo fator de erro.

Um exemplo numérico mostra bem a necessidade de nivelamento:

Considerando-se por exemplo, duas medidas potenciométricas  $\Delta E_{c,s}^{o'}$ , como sendo 0,200 e 0,020 V, ambas afetadas de 0,2 mV de erro para um sistema  $M^{2+}/M$ :

$$\text{para } 0,2000, \quad F_o(X)_{\max} = 5,772 \times 10^6$$

$$\text{para } 0,2002, \quad F_o'(X)_{\max} = 5,863 \times 10^6$$

$$\Delta F_o(X)_{\max} = 9,1 \times 10^4$$

$$\text{para } 0,0200, \quad F_o(X)_i = 4,744$$

$$\text{para } 0,0202, \quad F_o'(X)_i = 4,818$$

$$\Delta F_o(X)_i = 0,074$$

Como se vê, a incerteza que ds causa no  $F_0(X)_{\max}$ , isto é,  $9,1 \times 10^4$  é muito superior ao valor numérico de  $F_0(X)_i$ , 4,744.

Não se poderia montar um sistema de equações simultâneas em que valores de  $F_0(X)_i$  estivesse juntamente com  $F_0(X)_{\max}$  porque a magnitude da primeira não teria significado perante a segunda, sendo uma grandeza desprezível frente ao desvio da  $F_0(X)$  maior.

Porém se  $F_0(X)_i$  fosse multiplicado pelo fator de nivelamento

$$f_i = \frac{5,772 \times 10^6}{4,744} = 1,217 \times 10^6$$

ter-se-ia uma equação simultânea, onde  $\Delta F_0(X)_i \cdot f_i$  seria igual a  $\Delta F_0(X)_{\max}$ :

$$0,074 \times 1,217 \times 10^6 \approx 9 \times 10^4$$

Como se vê o fator  $f_i$  torna o valor de  $F_0(X)_i$  em  $F_0(X)_{\max}$  e coloca seu desvio na mesma grandeza do desvio deste.

## II.11. PROPOSTA DE LINEARIZAÇÃO DE CURVA PARA EXTRAPOLAR CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

Conforme foi visto no Capítulo II.6, a extrapolação de curvas traz problemas nas determinações de constantes de equilíbrio, especialmente quando a espécie em questão predomina

em concentrações relativamente altas do ligante. A resolução de equações simultâneas niveladas, como foi relatado, pode ser uma alternativa para a solução do problema. Pode ser aplicada à solução total do sistema com todas as incógnitas, ou solução parcial com diminuição do número de incógnitas. O estudo do sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ , onde aparece seis complexos sucessivos é um sistema bem mais complicado que um sistema de quatro equilíbrios. Este pode apresentar somente um problema de extrapolação de curva, a de  $F_2(X)$  em função de  $[L]$ . Mas num sistema de seis complexos a extrapolação de curvas do tipo  $F_2(X)$ ,  $F_3(X)$  e  $F_4(X)$  em função de  $[L]$ , referentes às espécies intermediárias podem ser problemáticas.

O processo de solução de matrizes niveladas foi bem estudado para sistemas de quatro espécies, mas não foi ainda testado para sistema de seis complexos sucessivos. Com formação de cinco espécies já foi testado com o sistema  $Zn(II)/CS_2N_3^-$ , com sucesso<sup>(79)</sup>. Mas o estudo do sistema  $Cd(II)/N_3^-$ <sup>(10)</sup> também com cinco complexos, não se mostrou favorável na solução total com cinco incógnitas; porém determinou-se por regressão linear de  $F_1(X)$  em função de  $[N_3^-]$ , os valores de  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , resolvendo-se muito satisfatoriamente um sistema parcial com as incógnitas restantes  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  e  $\beta_5$ .

Pensou-se pois em outra alternativa ou estratégia de cálculo, bem diferente dessa, que consiste em modificar a extrapolação de curvas, modificando suas inclinações.

Imaginou-se que uma curva típica  $F_n(X)$ , perfeitamente descrita por um polinômio como:

$$F_3(X) = \beta_3 + \beta_4[L] + \beta_5[L]^2 + \beta_6[X]^3 \quad \text{Eq. II.61}$$

pudesse ser colocada na forma de uma equação de reta ajustada da seguinte maneira:

$$F_3(X) \approx \beta_3 + a[L]^b \quad \text{Eq. II.62}$$

onde b seria um expoente ajustado por processo iterativo e a um parâmetro que resulta da linearização da curva.

Um conjunto de pontos experimentais de  $F_n(X)$  convenientemente escolhidos, ajustando dessa forma uma reta, permitiria uma extrapolação mais exata de  $\beta_n$ , o que seria muitas vezes duvidosa se fosse feita com uma curva.

O método proposto consiste em "esticar" uma curva o que pode ser convenientemente feito por cálculo programado, com rapidez e eficiência. Há um valor conveniente do expoente "b" que daria a melhor reta; um valor maior de b, voltaria a "empenar" a curva, isto é, tornaria uma curva convexa em côncava, depois de passar do ponto ideal em que se torna praticamente linear.

Um programa feito para a calculadora HP-97 e que se encontra no citado Apêndice deste trabalho, faz o tratamento de cinco pares de valores "x" e "y", isto é,  $F_n(X)$  vs.  $[L]$ .

Informa-se o valor inicial do expoente que pode ser a unidade, calculando-se a equação da reta para o referido expoente pelo processo de mínimos quadrados. Em seguida, faz-se o teste de linearidade, calculando-se o coeficiente de correlação  $r^2$  (68):

$$r^2 = \frac{\left[ \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right]^2}{\left[ \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] \left[ \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \right]} \quad \text{Eq. II.63}$$

Para o presente caso, como foi mencionado,  $n$  assume o valor 5. A reta perfeita, dá um valor de 1,0000 ao coeficiente de correlação, quanto mais se foge da linearidade mais o  $r^2$  tende para zero.

Em seguida, o referido expoente inicial  $\bar{e}$  é afetado sucessivamente de um incremento previamente determinado. A calculadora vai prosseguindo no tratamento dos cinco pares de "x" e "y", imprimindo a intersecção, e o parâmetro "a", como consequência do valor "b" adotado em cada ciclo, bem como valor de  $r^2$ . Na evolução do cálculo do valor de  $r^2$ , expresso com nove algarismos significativos, observa-se que expoente "b" leva  $\bar{e}$  melhor reta, sendo essa aquela correspondente ao valor máximo de  $r^2$ . No refinamento dos cálculos, reinicia-se o processo com  $[L]$  elevado a um expoente ligeiramente menor que aquele encontrado inicialmente, utilizando-se um incremento de  $b$  bem menor que o anterior. A Figura II.1a, mostra a extrapolação precária de cinco valores de  $F_2(X)$  de um sistema hipotético<sup>(80)</sup> em que se admite como conhecidas, as constantes de equilíbrio, calculando-se pelas equações já mostradas para quaisquer das funções desejadas,  $F_n(X)$ . Nesta figura está assinalada a verdadeira extrapolação de  $\beta_2$  que difere significativamente do valor encontrado por extrapolação linear.

Tentativas de extrapolar uma curva também não levariam a um valor seguro. No tratamento gráfico global efetuado por diferentes pessoas, chegaram-se aos seguintes valores de  $\beta_2$  : 315, 394, 360 e 280. O valor verdadeiro entretanto, era 350.

TABELA II.1 - Representação dos Cálculos para Linearização de Curva Hipotética Referente à Figura II.1.

exp = 1,000	exp = 1,480	
$r^2 = 0,992302$	$r_{2c} = 0,999951$	
1,200	1,490	
0,997152	0,999968	
* 1,400	1,500	
0,999613	0,9999798	
* 1,600	1,510	
0,999795	0,9999859	
1,800	1,520	intersecção <u>353</u> = $\beta_3$
0,997861	0,9999864	
2,000	1,530	
	0,9999814	
	1,540	
	0,9999711	

A Tabela II.1 mostra o tratamento dos dados, pelo programa proposto. Nota-se que fazendo-se o expoente sofrer

um incremento de 0,2, chega-se ao valor de  $r^2$  mais elevado quando o expoente está em torno de 1,4 e 1,6. Numa segunda etapa, com incrementos de 0,01 em  $b$ , o refinamento leva a 1,52 como sendo o melhor expoente  $b$  que lineariza a curva.

A Figura II.1b mostra que os pontos se aproximam mais da origem e dá uma intersecção muito próxima do valor verdadeiro, 353, com erro inferior a 1%, o que é excelente neste caso particular de determinação de constantes de equilíbrio.

O processo tem sido satisfatoriamente usado em outros casos e melhoras e mais sugestivos exemplos aparecerão no decorrer do presente trabalho.

Uma recomendação cautelosa, deve ser feita quanto a escolha dos pontos da curva. Como geralmente a função  $F_n(X)$  apresenta menor incerteza onde predomina a espécie de  $n$  ligantes, os valores de  $\bar{n}$  mais próximos de  $n$  e da origem devem servir como base para escolha dos valores de  $F_n(X)$  e  $[L]$ . Por exemplo, na extrapolação de valores de  $F_3(X)$  em função de  $[L]$ , devem ser escolhidos valores da função, que estejam entre o  $\bar{n}$  2 e 3.

A preocupação em aprimorar métodos de extrapolação gráfica para a obtenção de valores mais exatos de constantes de formação sucessivas, tem sido também objeto de estudo de outros grupos de pesquisa. ROMANETTI et al<sup>(81)</sup> aplicaram método de cálculo por regressão não linear ponderada e o método foi aplicado para sistemas, tais como Cu/NH<sub>3</sub>, Cd/imidazol entre outros, com resultados bastante satisfatórios.

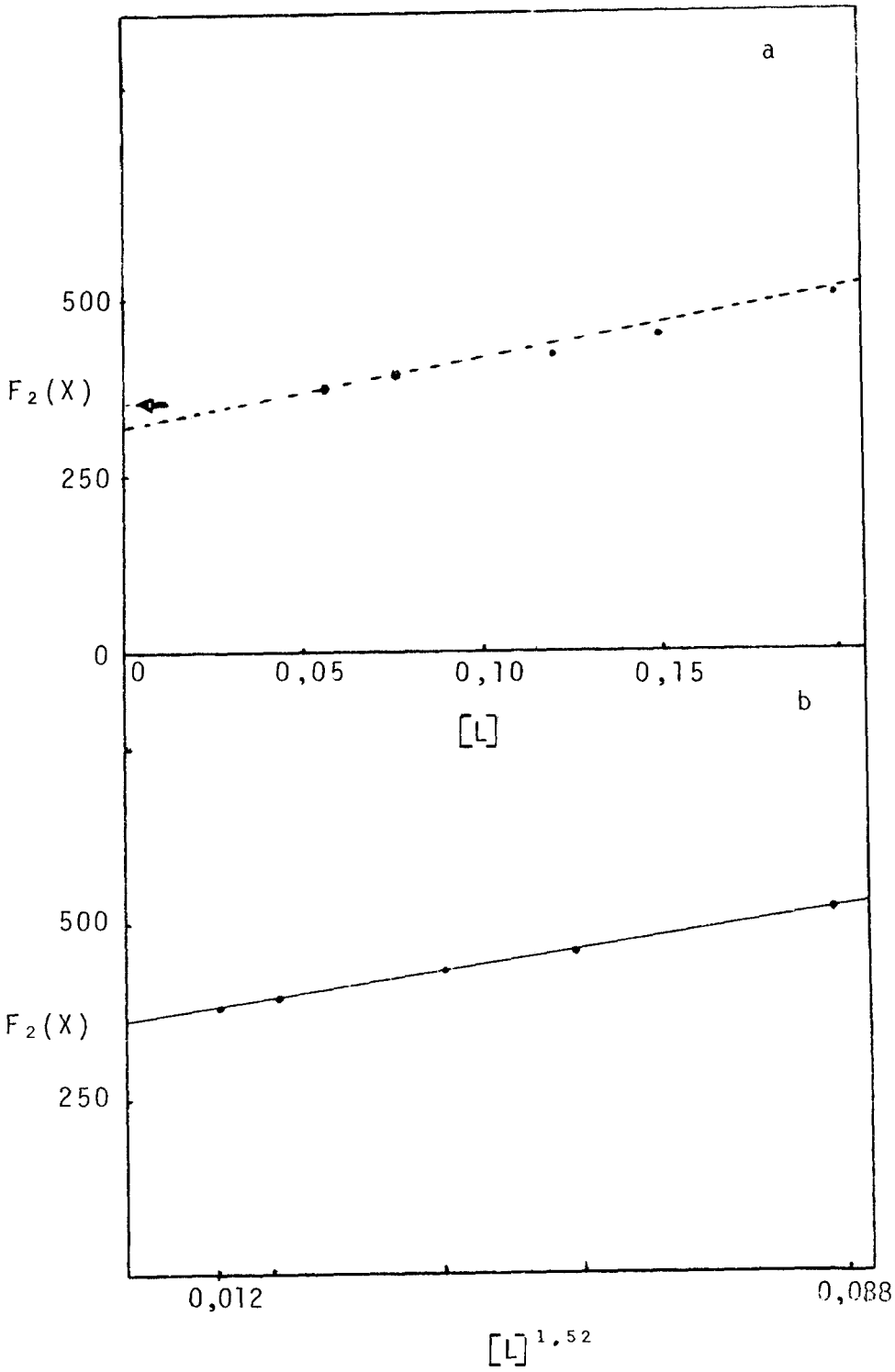


FIGURA II.1 - Ilustração de um Caso Hipotético de Linearização de Curva.

## II.12. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE PROCESSOS COMPETITIVOS

Bem menos estudados do que as reações diretas entre o cátion metálico e o ligante, são as reações competitivas em que as informações que levam à determinação de constantes de equilíbrio, provem da interação do cátion metálico em questão com um sistema indicador.

A literatura traz diversos estudos baseados em reações competitivas, cada caso, sendo um exemplo à parte, com características próprias. Por exemplo, num simpósio sobre química de coordenação<sup>(82)</sup>, foram discutidos exemplos de aplicação de métodos competitivos. RINGBON e ERICKSON<sup>(83,84)</sup> propuseram em 1953, métodos polarográficos competitivos, GODINHO e ALEIXO<sup>(85)</sup> testaram e estudaram um método espectrofotométrico competitivo para determinar as constantes de formação de azoteto complexos, como  $M_n N_3^+$ , de características espectrais desfavoráveis. O fundamento do processo era determinar a concentração da referida espécie por descoloramento de soluções contendo  $CuN_3^+$  e  $CoN_3^+$ , cujas absortividades molares eram bem conhecidas. Em linhas gerais, num método competitivo, procura-se determinar a concentração do ligante antes e depois de se adicionar o cátion metálico em questão.

Como se observa é necessário ter-se um sistema auxiliar indicador, que permita através de uma medida experimental, calcular a concentração de equilíbrio do ligante, antes, e depois da adição do cátion metálico. Numa medida potenciométrica de um sistema do tipo  $M^{n+}/M$ , o potencial condicional

do eletrodo, muda em função da concentração de equilíbrio, de acordo com:

$$\Delta E_{c,s}^{0'} = -\frac{RT}{nF} \ln(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_j[L]^j) \quad \text{Eq. II.64}$$

No caso de medidas polarográficas, como foi visto, mede-se o  $(\Delta E_{1/2})_{c,s}$ . É necessário portanto se conhecer as constantes de equilíbrio do sistema para se obter os valores de equilíbrio do ligante. Em outros casos, mais usados na literatura, baseia-se em sistemas mais simples, como o de um ácido fraco e seu ânion, em que um deles é o complexante (HX/X<sup>-</sup> ou R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/R-NH<sub>2</sub>).

Tem-se uma solução tampão de pH<sub>1</sub> (inicial) que muda para uma segunda posição de equilíbrio pH<sub>2</sub> (final), devido a diminuição da concentração do ligante, pela formação de complexos. Nesse caso, o pK do referido ácido, seria a constante do sistema auxiliar, que iria servir de base para os cálculos das concentrações de equilíbrio do ligante.

Estes métodos competitivos somente são utilizados, quando há impossibilidade do estudo direto por qualquer método convencional, tendo em vista, as seguintes desvantagens que podem eventualmente ocorrer:

(1) A necessidade de se conhecer os parâmetros do sistema auxiliar, pode ser uma causa adicional de erro para o sistema que está sendo estudado.

(2) As interações entre o sistema auxiliar e o sistema em estudo devem ser as menores possíveis, e por se cons-

tituirem em determinações quase impossíveis de serem levadas a efeito, são potencialmente causas de erros em alguns sistemas. A formação de espécies binucleares é um exemplo dessa indesejável possibilidade de interação.

(3) Frequentemente se obtém valores de  $\bar{n}$ , função essa cujo tratamento matemático é bem mais complicado que o de  $F_0(X)$ .

(4) Nestes casos de obtenção de  $\bar{n}$ , podem surgir complicações ao serem usadas concentrações, muito elevadas do cátion metálico, especialmente quando há formação de espécies polinucleares.

Apesar dessas desvantagens há casos em que se pode fugir do processo competitivo. Cabe, porém, afirmar que se forem tomados os devidos cuidados experimentais, é possível chegar-se a bons resultados. No presente trabalho de tese, foram utilizados com sucesso tais métodos competitivos, para os sistemas  $UO_2^{++}/N_3^-$  e  $UO_2^{++}/SCN^-$  quando na realização dos estudos potenciométricos.

## II.13. OBTENÇÃO DE DADOS DE $\bar{n}$ POR PROCESSO COMPETITIVO EM SISTEMA DO TIPO $X^-/HX$

Este tipo de processo competitivo é altamente conveniente porque se refere a um sistema indicador bem simples, que é um tampão constituído de ácido fraco  $HX$  e um sal, cujo ânion  $X^-$  é o ligante. As possibilidades de interações de  $HX$

com o cation em estudo são desprezíveis em relação ao ânion  $X^-$ .

A equação de Henderson e Hasselbalch<sup>(86)</sup> relaciona o pH de um tampão com o logaritmo da relação  $[X^-]/[HX]$ . O pH sofre mudança ao se retirar  $[X^-]$ , parcialmente, do equilíbrio para formar complexos do cation metálico.

O eletrodó de vidro acompanha satisfatoriamente as referidas mudanças de pH nessas soluções de trabalho. Atualmente existem eletrodos muito bem construídos, com junção em fluxo, e potenciômetros de alta estabilidade, que permitem fazer estas leituras com incertezas da ordem de 0,1 mV, o que corresponde a medidas de pH reprodutíveis dentro de milésimos de unidades. As experiências foram feitas com base na medida de pH condicional, isto é, expressando-se concentrações hidrogeniônicas e não uma medida que se aproxime da atividade individual dos cations hidrogênio. Maiores detalhes sobre este tipo de medida serão apresentados na parte experimental.

Cada autor tem um tratamento que lhe parece mais apropriado às suas condições de trabalho. O tratamento abaixo foi feito atendendo às presentes conveniências experimentais encontradas para o estudo do sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ .

As equações clássicas de constantes de ionização ou de Henderson e Halsselbalch<sup>(86)</sup> foram usadas juntamente com o balanceamento de massa<sup>(87)</sup> para um rigoroso tratamento do equilíbrio.

Partiu-se de um volume  $V_{N_3^-}$  de solução de azoteto de sódio de concentração analítica  $C_{N_3^-}$ , de força iônica constante, geralmente 2,0 M, mantida com perclorato de sódio. Este

é o maior volume a ser considerado, da ordem de 20 ml (ver detalhes na parte experimental). Em seguida, adicionou-se um volume  $V_{H^+}$  de solução de ácido perclórico da mesma força iônica e de concentração  $C_{H^+}$ . Há protonação de pequena parte do azoteto disponível, formando-se  $HN_3$ .

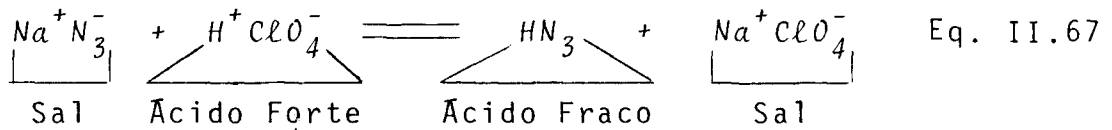
Nesta etapa do trabalho, mede-se o  $pH_1$ , referente ao tampão formado, que pode ser posto em função das concentrações referentes a esta primeira condição de equilíbrio:

$$pH_1 = pK_{HN_3} + \log \frac{[N_3^-]_1}{[HN_3]_1} \quad \text{Eq. II.65}$$

Em seguida adicionam-se outro pequeno volume,  $V_n$ , de solução de urânio,  $UO_2^{++}$ , de concentração  $C'_M$ . Esta solução contém ácido forte para evitar sua hidrólise, sendo essa concentração  $C_{H^+,M}$ . Há mudança para nova posição de equilíbrio,  $pH_2$ , com diminuição de  $[N_3^-]$  gasto na complexação em que se aplica a seguinte expressão:

$$pH_2 = pK_{HN_3} + \log \frac{[N_3^-]_2}{[HN_3]_2} \quad \text{Eq. II.66}$$

Todas essas soluções são feitas por misturas de soluções de aproximadamente a mesma força iônica, o que garante a manutenção da força iônica inicial da solução de azoteto. Note-se que a protonação do azoteto para formar o ácido azotídrico não leva à alteração da força iônica, como se pode observar na seguinte reação:



Nessas condições, porém, há alterações de volume, chegando-se à seguinte alteração máxima:

$$V_T = V_{\text{N}_3^-} + V_{\text{H}^+} + V_M \quad \text{Eq. II.68}$$

Estas variações de volume, causam alterações nas concentrações iniciais,  $C'$ , de todos os componentes. Embora ocorram duas alterações de volume, todos os cálculos poderão ser feitos considerando-se uma única diluição, isto é, ao volume final,  $V_T$ , pelo simples fato de que as medidas de pH se referem ao logaritmo das relações de concentrações e essas são praticamente independentes de diluições, desde que a força iônica se mantenha constante. Assim sendo, as referidas concentrações analíticas iniciais são convertidas aos valores finais ao serem multiplicadas pelos fatores de diluição apropriados a cada caso:

$$C_{\text{H}^+} = C'_{\text{H}^+} \cdot \frac{V_{\text{H}^+}}{V_T} \quad \text{Eq. II.69}$$

$$C_M = C'_M \cdot \frac{V_M}{V_T} \quad \text{Eq. II.70}$$

$$C_{\text{H}^+,M} = C'_{\text{H}^+,M} \cdot \frac{V_M}{V_T} \quad \text{Eq. II.71}$$

A constante de ionização do ácido pode ser posta em função da concentração de equilíbrio nas duas condições expe-

rimentais 1 e 2, acima descritas:

$$K_{\text{HN}_3} = \frac{[\text{H}^+]_1 [\text{N}_3^-]_1}{[\text{HN}_3]_1} = \frac{[\text{H}^+]_2 [\text{N}_3^-]_2}{[\text{HN}_3]_2} \quad \text{Eq. II.72}$$

Fazendo-se o balanceamento de massa com as concentrações analíticas,  $C_{\text{H}^+}$ ,  $C_{\text{M}}$  e  $C_{\text{H}^+, \text{M}}$  chegam-se as seguintes equações:

$$[\text{N}_3^-] = C_{\text{N}_3^-} - C_{\text{H}^+} + [\text{H}^+]_1 \quad \text{Eq. II.73}$$

$$[\text{HN}_3]_1 = C_{\text{H}^+} - [\text{H}^+]_1 \quad \text{Eq. II.74}$$

$$[\text{H}^+]_1 = \text{antilog} [-\text{pH}_1] \quad \text{Eq. II.75}$$

$$[\text{H}^+]_2 = \text{antilog} [-\text{pH}_2] \quad \text{Eq. II.76}$$

Cabe mencionar que a concentração  $[\text{HN}_3]_1$  sofre também uma correção para  $[\text{HN}_3]_2$  resultante de uma pequena protonação do azoteto, proveniente da acidez livre da solução de uranilo adicionado,  $C_{\text{H}^+, \text{M}}$ . Além disso a mudança de  $[\text{H}^+]_1$  para a condição  $[\text{H}^+]_2$  (proveniente de um pH mais baixo) resulta de certa ionização do ácido azotídrico no sentido de liberar íons de hidrogênio capazes de provocar alguma mudança de pH. Continuando o balanceamento de massa, tem-se:

$$[\text{HN}_3]_2 = [\text{HN}_3]_1 + C_{\text{H}^+, \text{M}} - \Delta[\text{H}^+] \quad \text{Eq. II.77}$$

$$\Delta[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_2 - [\text{H}^+]_1 \quad \text{Eq. II.78}$$

O azoteto na segunda posição de equilíbrio é dado por rearranjo da Equação II.72, sem que se precise conhecer a constante de ionização:

$$[N_3^-]_2 = \frac{[H^+]_1 [N_3^-]_1 [HN_3^-]_2}{[HN_3]_1 [H^+]_2} \quad \text{Eq. II.79}$$

A primeira fonte de ligantes,  $\Delta[N_3^-]$ , a mais importante, refere-se ao consumo de azoteto por cátions urânio:

$$\Delta[N_3^-] = [N_3^-]_1 - [N_3^-]_2 \quad \text{Eq. II.80}$$

Há uma segunda fonte de ligante,  $\Delta[HN_3]$ , proveniente da ionização do ácido azotídrico ao passar de  $pH_1$  ao  $pH_2$ ; considere-se o rearranjo da Equação II.77:

$$\Delta[HN_3] = [HN_3]_1 - \Delta[HN_3]_2 = \Delta[H^+] - C_{H^+,M} \quad \text{Eq. II.81}$$

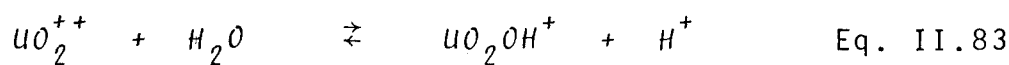
A soma destas duas últimas equações dá a concentração de azoteto ligado ao urânio. Dividindo-se pela concentração analítica do urânio, chega-se finalmente ao valor de  $\bar{n}$ :

$$\bar{n} = \frac{\Delta[N_3^-] + \Delta[HN_3]}{C_M} \quad \text{Eq. II.82}$$

Todos esses cálculos foram efetuados com auxílio de uma calculadora programável, HP-97, para qual se escreveu um programa para o tratamento de dados experimentais, a partir dos

volumes e concentrações iniciais e  $pH_1$  e  $pH_2$ . O programa ainda permite avaliar a incerteza causada em  $\bar{n}$ , resultante de uma incerteza atribuída às medidas de pH.

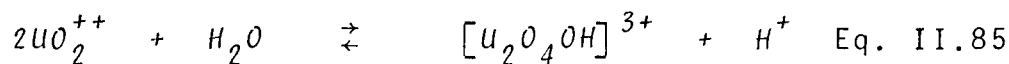
O problema da hidrólise do urânio pode ser considerado nesta série de cálculo mediante um artifício de cálculo que simplifica extraordinariamente o método empregado, quando ocorre hidrólise parcial do íon urânio, conforme a equação:



esta liberação de íons de hidrogênio é simulada no programa de cálculo como afetando o valor de  $C'_{H^+,M}$ .

$$\text{Correção de hidrólise} = C'_{H^+,M} + C'_M \quad \text{Eq. II.84}$$

Uma sequência do programa pode pois ser usada simultaneamente, somando-se a concentração de urânio  $\bar{a}$  de  $C'_{H^+,M}$  no programa anterior para o cálculo de  $\bar{n}$  de azoteto sobre  $UO_2OH^+$ . Se a hidrólise for do tipo:

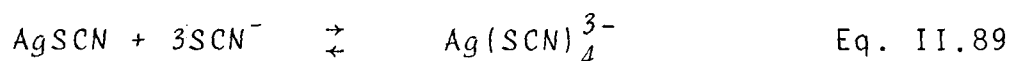
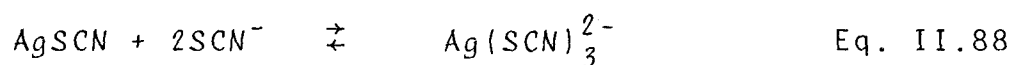
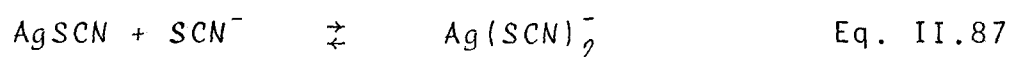
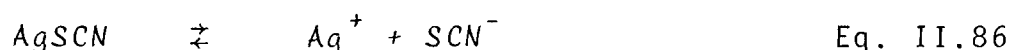


A correção será de  $1/2 C'_M$ , que deve ser somado a  $C'_{H^+,M}$  para se obter  $\bar{n}$  referente a nova situação

Esse programa de cálculo, com as devidas instruções de uso pode ser encontrado no Apêndice do presente trabalho.

## II.14. APLICAÇÃO DE PROCESSO COMPETITIVO PARA ESTUDO DO SISTEMA $UO_2^{++}/SCN^-$

Pensou-se inicialmente em utilizar um eletrodo seletivo para o tiocianato, eletrodo esse constituído por uma membrana de  $Ag_2S/AgSCN$ , a fim de se estudar o sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ . Antes do início de tal trabalho, encontrou-se na literatura dados que, de certa forma, não recomendavam o uso desse eletrodo seletivo para funcionar em ampla faixa de concentração de tiocianato. Essa recomendação se baseia na formação de complexos nesse sistema, com base nos equilíbrios heterogêneos<sup>(71)</sup> abaixo relacionados:



A solubilidade intrínseca, S, dada por

$$S = [Ag^+] + [AgSCN] + \dots + [Ag(SCN)_4^{3-}] \quad \text{Eq. II.90}$$

atinge valores superiores a 20 mM para tiocianato 2,00 M, embora seja inferior a 0,1 mM para tiocianato 0,010 M. Esta alta solubilidade da fase sólida em certas condições de trabalho, inutilizaria o eletrodo seletivo de tiocianato de prata.

Daí não se ter sequer tentado o seu uso no presente trabalho.

Outra alternativa seria utilizar o sistema  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{Hg}$ , visto ter esse íon complexo,  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ , de elevada estabilidade, sendo o  $\beta_4$   $5 \times 10^{31} \text{ M}^{-4}$  (56). Imaginou-se colocar pequena concentração de  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  nas soluções contendo excesso de tiocianato, de 0,05 a 2,0 M e observar a modificação de potencial com o  $\log [\text{SCN}^-]$ . Como o íon tetratiocianato-mercuriato (II) apresenta alta estabilidade é evidente que certa espécie predomina em larga faixa de concentração de ligante, obtendo-se daí:

$$F_0(X) \approx \beta_4(X)^4 \quad \text{Eq. II.91}$$

Assim pela Equação II.15 a  $25^\circ\text{C}$

$$E_c^{0'} = E_s^{0'} - \frac{0,05916}{2} \log \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 \quad \text{Eq. II.92}$$

Diferenciando-se e levando-se em conta que  $E_s^{0'}$  é constante, tem-se:

$$\frac{d E_c^{0'}}{d \log [\text{SCN}^-]} = \frac{d E_c^{0'}}{d \log [\text{SCN}]} = - \frac{4 \times 0,05916}{2} = -0,1183 \text{ V} \quad \text{Eq. II.93}$$

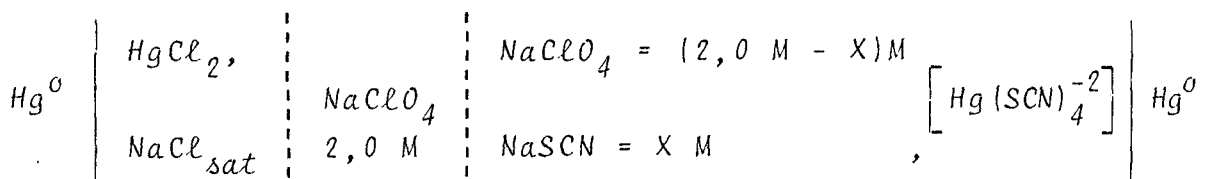
A idéia era colocar uma concentração fixa,  $C_{\text{Hg}}$ , do íon tetratiocianato mercuriato II da ordem de 1 mM nas soluções de tiocianato, e colocar em gráfico os valores de  $E_n$  experimentais em função do  $\log [\text{SCN}^-]$ , devendo se obter uma reta cujo coeficiente angular é 0,1183 V. No mesmo gráfico foram colocados os valores de  $E_n$  em função de  $\log C_{\text{SCN}^-}$  porém

na presença de certa concentração de íons urânio. A curva neste caso encontra-se deslocada em relação à primeira,  $C_{SCN_1^-}$ , e, por via gráfica, pode-se encontrar o verdadeiro valor de concentração de tiocianato, na presença do cátion urânio, o  $C_{SCN_2^-}$ . O número médio de ligantes referente a cada valor de  $C_{SCN_2^-}$  é dado por:

$$\bar{n} = \frac{C_{SCN_1^-} - C_{SCN_2^-}}{C_M} \quad \text{Eq. II.94}$$

Um ponto importante a considerar nas medidas potenciométricas é a conveniência de se usar, em vez de um eletrodo estacionário de mercúrio, um eletrodo de mercúrio gotejante que apresentaria as mesmas vantagens dos eletrodos de amálgama gotejantes<sup>(88)</sup>.

A Figura II.2 mostra que uma relação linear foi observada entre a concentração de tiocianato na ausência de  $C_M$ , para 1 mM de  $Hg(SCN)_4^{2-}$  e 10 mM deste complexo para a seguinte célula:



Variando-se X entre 0,05 e 2,00 M. O coeficiente angular da reta A, referente à concentração 1 mM em  $Hg(SCN)_4^{2-}$  apresenta um coeficiente angular de -0,1176 V, muito próximo do teórico -0,1183 V. A pequena diferença é perfeitamente atribuível a erros experimentais e pequenas variações de potenciais de junção. A reta B paralela a A dista desta cerca

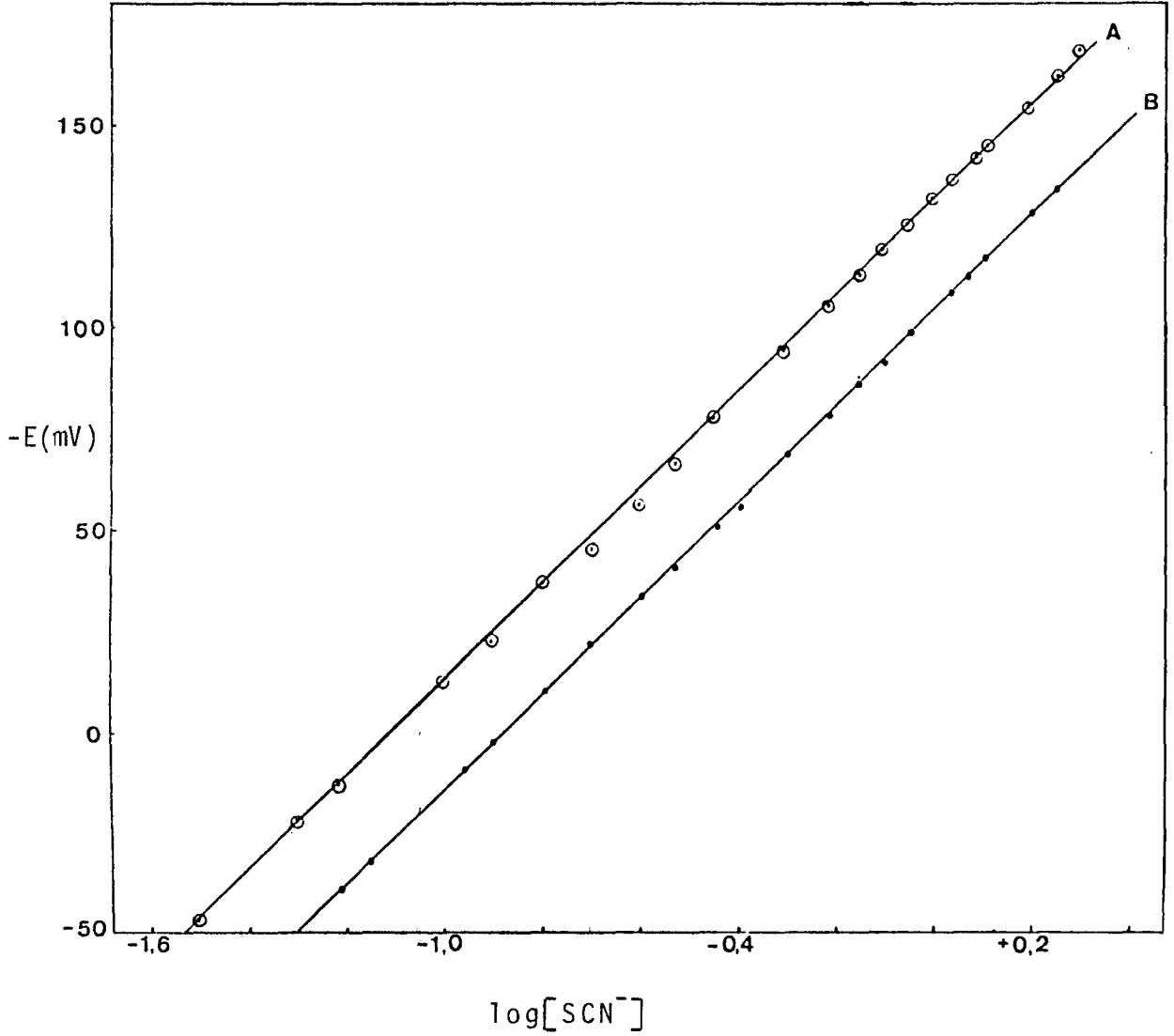


FIGURA II.2 - Relação entre a Variação do E em Função do  $\log[\text{SCN}^-]$ , para o complexo  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  na ausência de íons urânio. Curva A 1 mM e a B 10 mM em  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  respectivamente.

de 2,9 mV para potenciais mais positivos, o que está coerente para sistema de óxido-redução envolvendo 2F por mol, devendo sofrer uma mudança de  $0,05916/2$  V por década.

Neste aspecto o sistema parece funcionar perfeitamente como indicador de concentração de tiocianato<sup>(89)</sup>. A possibilidade de aplicação a um sistema para estudo por método competitivo é um problema à parte a ser considerado em cada caso como se sabe,  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  é um reagente analítico para o reconhecimento de alguns cátions especialmente o cobalto (II) (20). Em concentrações altas este ânion precipita com cobalto (II) dando um precipitado azul intenso. Para indicar traços de cobalto usa-se um grande excesso de  $\text{Zn}^{2+}$  que, ao formar um precipitado branco com o  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  coprecipita com aquele cátion conferindo certa tonalidade azulada ao precipitado de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ .

Isto mostra que se deve ser cauteloso ao se tentar usar método competitivo. Experiências preliminares mostraram que o  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  10 mM não precipita com o  $\text{UO}_2^{++}$ . Com íons  $\text{Cd}^{++}$ , porém, forma-se um precipitado depois de algumas horas.

No estudo do sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$  por processo competitivo, ao sistema,  $(\text{SCN}^-), (\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-})/\text{Hg}^0$ , não apareceram problemas de precipitação mas problema de proximidade de  $E^0$  do sistema  $\text{U(VI)}/\text{U(IV)}$  com o daquele sistema envolvendo  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ . No capítulo III.4, sobre dados polarográficos se descreve toda a problemática de interação dos dois sistemas.

## II.15. INTEGRAÇÃO DA FUNÇÃO $\bar{n}$ PARA SE OBTER $F_0(X)$

Como se vê, os dois processos competitivos levam a valores de  $\bar{n}$  para diversas concentrações do ligante. Esta função é pouco utilizada por ser de tratamento muito complicado (54). Porém a integração de valores de  $\bar{n}$  vs  $\log L$  podem levar ao  $F_0(X)$  correspondente:

$$\Delta \log F_0(X) = \int_{L_1}^{L_2} \bar{n} d \log F_0(X) \quad \text{Eq. II.95}$$

Esse é o processo sugerido por FRONAEUS<sup>(65)</sup> sendo, porém, pouco divulgado. A impressão que se tem é que os pesquisadores parecem não acreditar na validade prática desta integração, sujeita a erros.

Entretanto resultados muito bons tem sido obtidos por este processo de integração e que será descrito a seguir, discutindo-se os problemas inerentes ao processo:

Quando a concentração do ligante é muito pequena o  $\log[L]$  tende para  $-\infty$ . É, pois, necessário escolher um valor de  $\bar{n}$  e  $[L]$  suficientemente baixos para iniciar a integração a partir deste ponto. Numa tal condição de  $\bar{n} < 0,5$  tem-se, aproximadamente, apenas a contribuição significativa da primeira espécie e do cátion não complexado. Nestas condições, tem-se

$$\bar{n} \approx \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]} \quad \text{Eq. II.96}$$

como se sabe, pela Equação II.10b, tem-se:

$$1 + \beta_1 [L] = F_0(X) \quad \text{Eq. II.97}$$

$$\beta_1 [L] = F_0(X) - 1 \quad \text{Eq. II.98}$$

Substituindo na Equação II.96, tem-se:

$$n \approx \frac{F_0(X) - 1}{F_0(X)} = 1 - \frac{1}{F_0(X)} \quad \text{Eq. II.99}$$

Portanto,

$$F_0(X) \approx \frac{1}{1 - \bar{n}} \quad \text{Eq. II.100}$$

Esta última expressão foi utilizada para cálculo do valor inicial da função de Leden,  $F_0(X)_{in}$  <sup>(56)</sup>. A partir do  $\log F_0(X)_{in}$  vão se somando aos valores de  $\Delta F_0(X)$  obtidos por integração, pequenos incrementos de  $\log [L]$  e  $\bar{n}$ . Então vê-se que parte do problema é promover a integração desta curva, conforme esquematizado na Figura II.3.

A integração de um incremento  $\Delta y$  e  $\Delta x$  é, naturalmente a área sob a curva, sendo a soma da área de um triângulo com a de um retângulo. Assim sendo, pode-se escrever

$$\Delta F_0(X) = \frac{(\bar{n}_2 - \bar{n}_1)(\log[L]_2 - \log[L]_1)}{2} + \bar{n}_1 (\log[L]_2 - \log[L]_1) \quad \text{Eq. II.101}$$

Esta integração foi feita como teste, diretamente sobre o gráfico de larga escala, cortando o papel e pesando-o em balança analítica. No próximo passo converte-se a massa do papel em área e esta é convertida em  $\Delta \log F_0(X)$ . A soma de diversas áreas levou a sucessivas integrações dos valores de  $\bar{n}$ .

Melhores resultados porém, foram obtidos pelo cálculo da área acima; usando-se pequenos incrementos de  $\bar{n}$  em função de  $\log[L]$ , por meio da equação acima, fornecendo-se os dados para uma calculadora programável. O programa para se efetuar esta integração está no Apêndice deste trabalho, com as devidas instruções de uso.

O emprego desse processo de integração levou a excelentes resultados, mas essa metodologia requer um grande número de valores de  $\bar{n}$  e  $\log[L]$  para que os incrementos sejam pequenos. Isto é conseguido por meio de um processo de normalização de curvas, em que se interpolam graficamente valores de  $\bar{n}$  e  $\log[L]$  numa curva média que passa pelos valores experimentais obtidos. Pode-se também normalizar a curva, linearizando pequenos trechos por ajuste de curva potencial:

$$\log \bar{n} = a[L]^b \quad \text{Eq. II.102}$$

ou ainda

$$\bar{n} = a[L]^b \quad \text{Eq. II.103}$$

Este ajuste é feito por calculadora programável, calculando-se valores de  $\bar{n}$  intermediários.

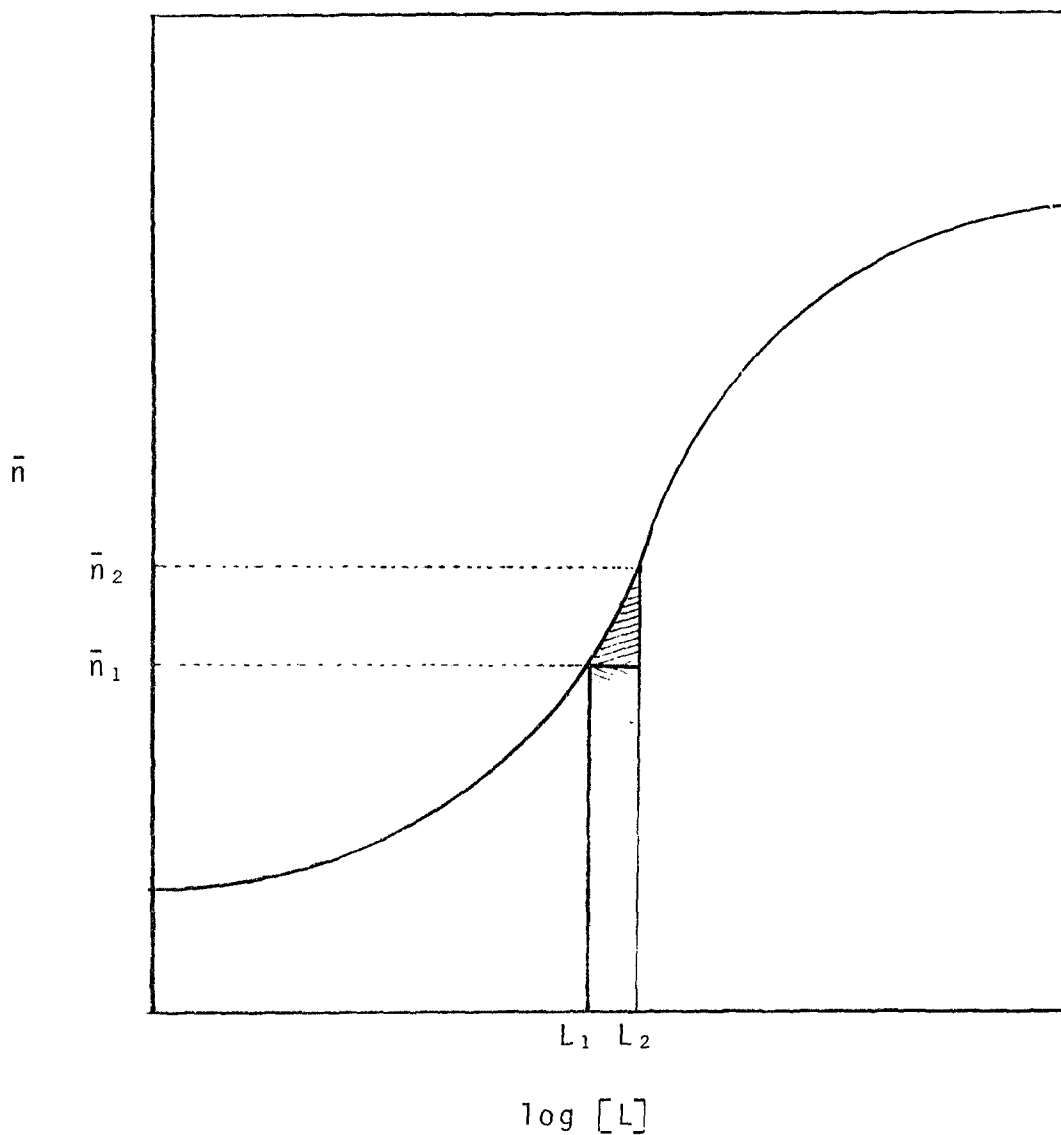


FIGURA II.3 - Representação genérica da integração de curvas  $\bar{n}$  em função de  $\log [L]$ .

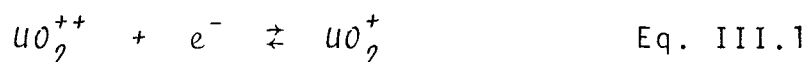
PARTE III - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A POLAROGRAFIA DO CATION URANILO. RESULTADOS REFERENTES AOS SISTEMAS  $UO_2^{++}/N_3^-$  E  $UO_2^{++}/SCN^-$

### III.1. POLAROGRAFIA DE URÂNIO EM MEIO NÃO COMPLEXANTE

Os primeiros estudos polarográficos do urânio foram desenvolvidos por HERASYMENKO<sup>(91)</sup>. Esse autor observou que, em meio neutro ou fracamente ácido o íon uranilo produz três ondas bem definidas. Concluiu ser a redução sucessiva dos estados (V), (IV) e (III).

HARRIS e KOLTHOFF<sup>(92)</sup> pesquisaram sistematicamente estes processos seletivos em função do pH e outras variáveis. Além de comprovar as observações anteriores de HERASYMENKO<sup>(91)</sup>, verificaram também que em soluções moderadamente ácidas (0,01 a 0,02 M em HCl, KCl 0,5 M), a redução do íon uranilo produz duas ondas cujos  $E_{1/2}$  são -0,180 V e -0,920 V em relação ao E C S<sub>KCl</sub>, respectivamente. A primeira representa a redução do U(VI) → U(V), e a segunda, aproximadamente o dobro da primeira, representa a redução de U(V) → U(III). Tal fato ocorre porque o U(V) e U(IV) são reduzidos, virtualmente, no mesmo potencial.

O valor de  $id/C.m^{2/3}.t^{1/6}$  para a primeira onda é de 1,51 que corresponde aos processos de redução já conhecidos envolvendo um elétron, o que constitui a prova conclusiva de que se trata da redução



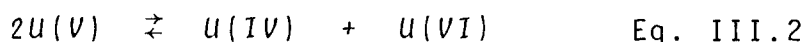
O coeficiente angular correspondente a primeira onda é de 0,05916 ou seja, valor correspondente ao de processos

reversíveis.

Os valores de  $id/C.m^{2/3}.t^{1/6}$  para a segunda onda é de 3,20, isto é, 2,12 vezes maior do que o da primeira onda, o que sugere um processo de dois elétrons, ou seja  $U(V) \rightarrow U(III)$ .

Cabe mencionar que a adição de  $U(IV)$  a certas soluções ácidas, sem  $U(VI)$ , dá origem à onda polarográfica justamente na região de potencial onde aparece a segunda onda do urânio. Isto permite concluir que os processos  $U(V) \rightarrow U(IV)$  se processam na mesma região de potencial que o do  $U(IV) \rightarrow U(III)$ .

A adição de urânio (IV) às soluções contendo urânio diminuem a altura da primeira onda, atribuída ao processo  $U(VI) \rightarrow U(V)$ . Esta diminuição se deve a presença de espécies comuns, em equilíbrio de desproporcionamento.



A região de pH onde o desproporcionamento é menor esta em torno de  $pH = 2$ .

Em meio fortemente ácido ( $[H^+] = 0,2 M$ ) a primeira onda aumenta proporcionalmente com a concentração de  $H^+$ , o que aumenta a instabilidade do  $U(V)$  com respeito ao desproporcionamento entre  $UO_2^{++}$  e  $UO_2^+$ , mas a altura das duas ondas permanece constante<sup>(60)</sup>. Nessas condições de acidez elevada, a primeira onda é inadequada para trabalho analítico, por não ser mais linearmente proporcional à concentração de urânio.

KERN e ORLEMAN<sup>(94)</sup> prepararam uma solução de urânio (V) por redução eletrolítica de uma solução de urânio a

potencial constante, em meio perclorato/ácido perclórico. Encontraram que a mistura U(VI), U(V) produz uma onda catódica/anódica reversível, e utilizaram a corrente de difusão anódica do U(V) para estudar a cinética do desproporcionamento entre o  $UO_2^{++}/UO^{++}$ , concluindo que a lei da velocidade é dada por:

$$-\partial[UO_2^{++}]/\partial t = k_{H^+}[UO_2^{++}]^2 \quad \text{Eq. III.3}$$

Chegando a conclusão de que o  $E_{1/2}$  para essa redução tem o mesmo valor daquele obtido por KOLTHOFF<sup>(23)</sup>.

KRAUSS et al<sup>(95)</sup> obtiveram resultados que confirmaram a reversibilidade entre U(VI) e U(V) e concluíram que o U(V) apresenta melhor estabilidade numa faixa de pH entre 2 e 4, e que os resultados estão de acordo com aqueles obtidos por KERN e ORLEMAN<sup>(94)</sup>.

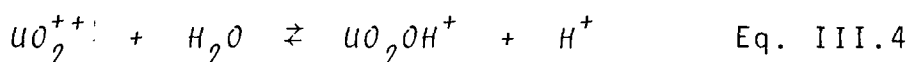
KRITCHEVSKY et al<sup>(96)</sup> demonstraram que o par U(IV) - U(III) é reversível, e que em solução ácida o U(III) e U(IV) produzem um polarograma anódico-catódico reversível, e a corrente de difusão anódica e catódica correspondem a reação de um elétron.

Com o aumento da acidez, o  $E_{1/2}$  do U(IV)-U(III) sofre um deslocamento para valores mais positivos (por exemplo o  $E_{1/2}$  passa de -0,921 para -0,862 em relação ao ECS<sub>KCl</sub>, quando a  $[H^+]$  passa de 0,01 M para 0,1 M).

HARRIS e KOLTHOFF<sup>(97)</sup> observaram que, em meio não tamponado, ligeiramente ácido, de pH entre 2,7 e 3,2, essa segunda onda correspondente à redução do uranilo, se divide em

duas. Em pH entre 3,3 e 4,0 essa subdivisão da segunda onda não é mais observada e a altura dessa segunda onda permanece igual a do caso anterior (pH entre 2,7 e 3,2).

Em meio neutro duas ondas foram obtidas mas a altura da segunda onda, a - 0,6 V, é igual a da primeira a -0,2 V em relação ao ECS<sub>KCl</sub>. KOLTHOFF e HARRIS<sup>(97)</sup> atribuíram o fato a fenômenos de hidrólise do íon urânio.



cuja constante de hidrólise foi determinada.

### III.2. POLAROGRAFIA DO URÂNIO (VI) EM MEIO COMPLEXANTE

A polarografia do urânio em meio complexante foi estudada por vários autores. Há na verdade um número enorme de referências sobre o assunto. Na resenha bibliográfica da firma Sargent<sup>(98)</sup> por exemplo, há cerca de 60 referências sobre o tema, em vários eletrólitos de suporte. Cabe mencionar alguns desses trabalhos em meio complexante de ligantes orgânicos tais como: lactato, malato e oxalato<sup>(99)</sup>, β-alanina<sup>(100)</sup>, glicinato<sup>(101)</sup> e metionina<sup>(102)</sup>. Uma revisão sobre o assunto mostra o uso de outros eletrólitos suporte<sup>(103)</sup>. Um número muito grande de complexos inorgânicos, também tem sido estudado em polarografia com o eletrólito de suporte<sup>(104,105)</sup>, sulfato<sup>(106)</sup>, ferrocianetos<sup>(107)</sup>, pirofosfatos<sup>(108)</sup>, tiocianato<sup>(109)</sup>, etc.. Será descrito sucintamente o que ocorre em car-

bonato, por ser um importante agente complexante com urânio, e também o tiocianato, por estar ligado a esse trabalho de tese.

O íon urânio em meio tiocianato foi estudado por SARAIYA et al<sup>(109)</sup> onde se verificou o aparecimento de duas ondas, a primeira correspondendo a dois elétrons da redução do U(VI) para U(IV), e a segunda correspondendo a um elétron da redução do U(IV) a U(III). Estudaram também a dependência das duas ondas com a concentração ácida, temperatura, concentração de tiocianato e a concentração de urânio.

Um outro trabalho interessante de polarografia de urânio, em meio complexante, foi feito por BRANICA e PRAVDIC (110). Durante esse trabalho, verificaram que íon urânio, em meio de carbonato de sódio, durante a redução polarográfica, produz uma única onda catódica, num processo de um elétron que corresponde a reação do U(VI)  $\rightarrow$  U(V), cujo potencial de meia onda é -0,95 V em relação ao ESC. O urânio(V) apresenta uma onda anódica de 1 elétron, cujo  $E_{1/2}$  é -0,65 V, e o urânio(IV) apresenta uma única onda que corresponde a dois elétrons e cujo  $E_{1/2}$  é da ordem -0,20 V. Tratam-se, pois, de processos irreversíveis.

Mostraram também que o urânio (V) sofre um desproporcionamento, o que pode ser medido pela corrente de difusão do complexo de carbonato de U(V) a -0,4 V.

Verificaram que o desproporcionamento acontecia em meio alcalino, em pH entre 9-12, e que a velocidade de desproporcionamento dependia da concentração de íon carbonato livre

em solução

$$-\frac{\partial[U(V)]}{\partial t} = k[UO_2(CO_3)_3^{5-}]^2 [CO_3^{2-}]^{-2} \quad \text{Eq. III.5}$$

Propuseram também o mecanismo de desproporcionamento de U(V).

MARSHALL<sup>(111)</sup> e STABOVSK<sup>(112)</sup> mostraram que a mistura de U(VI) e U(IV), produz urânio (V) em meio complexante carbonato e além disso o urânio (V) é indefinidamente estável se o pH for mantido acima de 11, em solução de carbonato de sódio ou potássio.

### III.3. POLAROGRAFIA DO URANILO EM MEIO COMPLEXANTE DE AZOTETO

Estudos preliminares polarográficos do íon uranilo em eletrólito de azoteto foram feitos pela primeira vez por NEVES<sup>(113)</sup>, observando-se que em meio azoteto/ácido azotídrico havia uma única onda reversível bem definida, onde o U(VI) passa a U(V). Esse estudo foi feito para concentrações de azoteto variando entre 0,5 e 1,5 M. Em um outro experimento, mostrou-se que o  $E_{1/2}$  independe da concentração de  $HN_3$ , portanto, independe do pH.

O presente trabalho retorna ao estudo anterior de uranilo/azoteto em faixas concentrações de azoteto mais amplas, abrangendo também concentrações abaixo de 0,5 M.

Muitos experimentos foram feitos com intuito de se

conseguir medidas de  $E_{1/2}$  reprodutíveis. Como se sabe, as soluções de azoteto de sódio são alcalinas, devido a hidrólise do anion  $N_3^-$ , em consequência do fato de ser o ácido azotídrico um ácido fraco, cuja constante de ionização é da ordem de  $10^{-5} M^{-1}$  (114), da mesma ordem da constante de ionização do ácido acético. Ao se adicionar um sal de urânio, a soluções de azoteto não aciduladas, observa-se uma eventual formação de precipitado, certamente na forma hidrolizada. Consequentemente, todos os polarogramas foram obtidos em soluções ácidas, pelo deslocamento do pH, por adição de ácidos fortes, como por exemplo o ácido perclórico.

Precauções foram tomadas no sentido de levar a efeito esses estudos em força iônica constante, geralmente 2,0 M, mantida com perclorato de sódio. Todas as soluções continham  $10^{-3}\%$  de Triton x 100, juntamente com poliacrilamida para se evitar os máximos polarográficos.

A primeira observação a se comentar é que nas concentrações mais baixas de azoteto, abaixo de 0,20 M, aparecem duas ondas polarográficas, como se pode observar na Figura III.1. Acima desta concentração as ondas se deslocam para potenciais mais negativos, notando-se também que a segunda onda logo desaparece, na descarga de ácido azotídrico em torno de 1,1 V, como pode ser visto na Figura III.2.

A primeira onda de coeficiente angular próximo de 59 mV sugere um comportamento reversível, largamente observado na redução de U(VI) a U(V) e a segunda onda, que apresenta uma altura quase o dobro da primeira, pode ser atribuída a

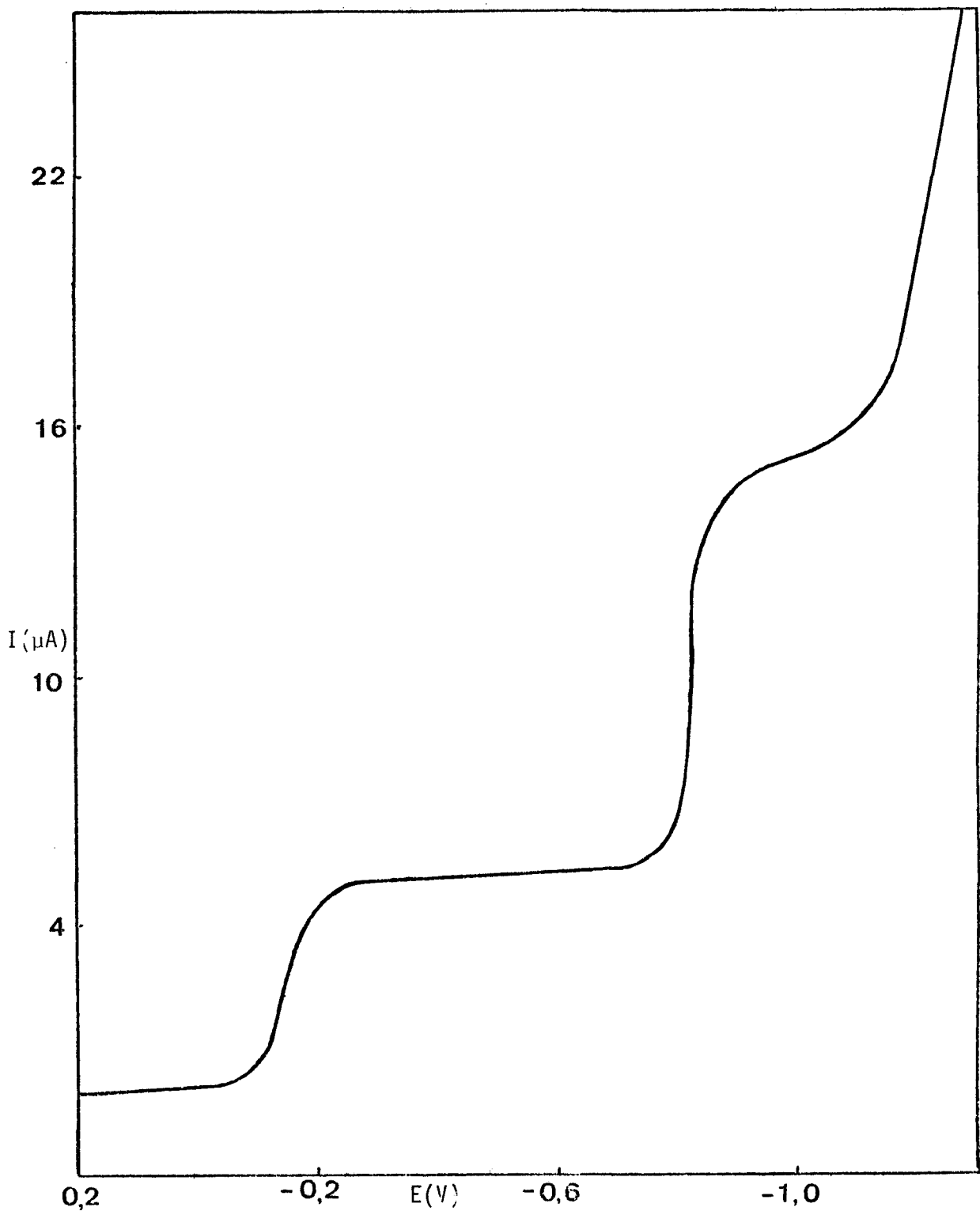


FIGURA III.1 - Polarograma do íon  $\text{UO}_2^{++}$  em azoteto 0,1 M.  $[\text{UO}_2^{++}] = 1,5 \text{ mM}$ ;  $[\text{H}^+] = 0,01$ . Observe-se as duas ondas:  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$  e  $\text{U(V)} \rightarrow \text{U(III)}$ .

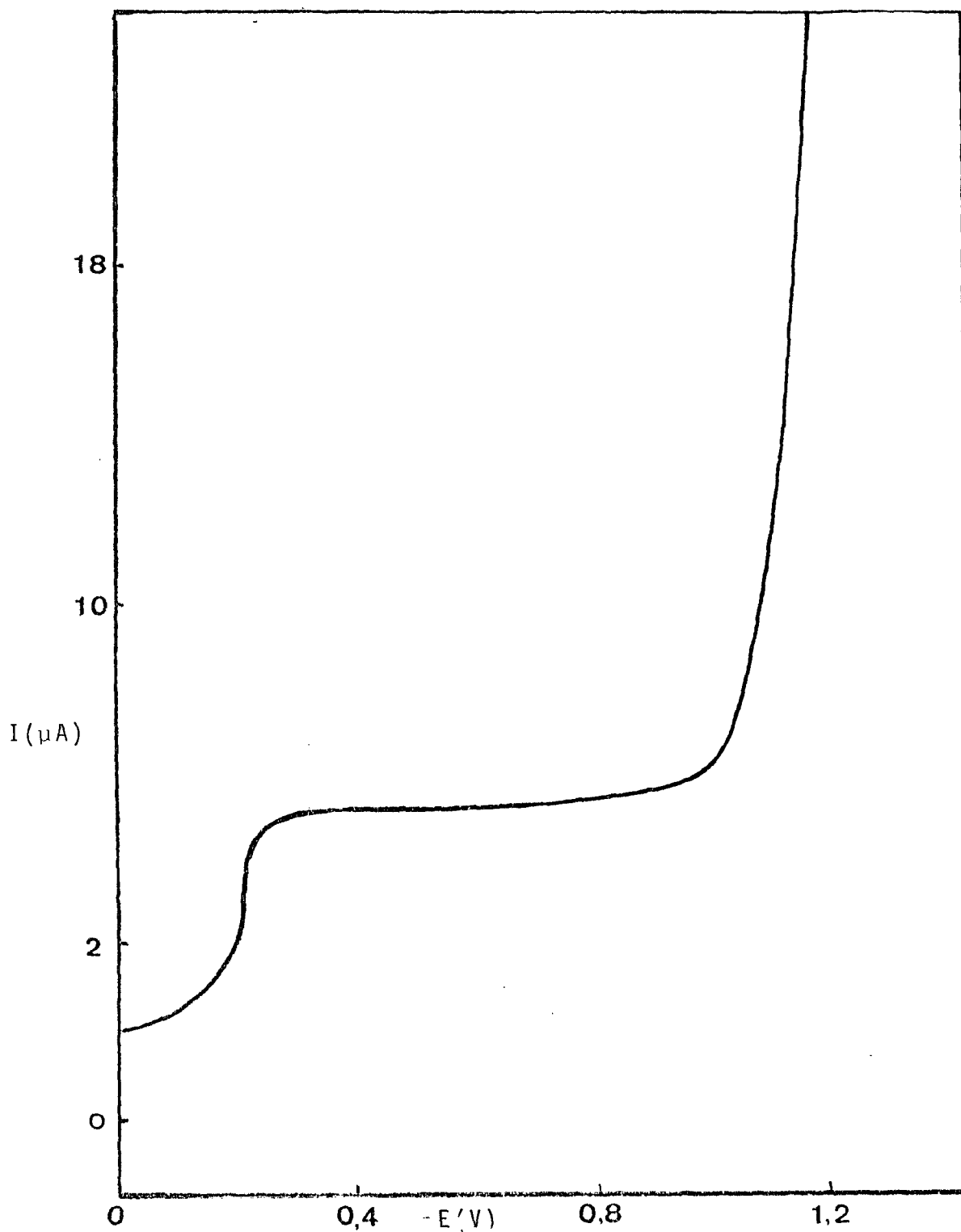


FIGURA III.2 - Polarograma do íon  $\text{UO}_2^{++}$  em azoteto 0,25 M.  $[\text{UO}_2^{++}] = 1,35 \text{ mM}$ ;  $[\text{H}^+] = 0,01$ . Observe-se apenas uma onda referente ao  $\text{UO}_2^{++} \rightarrow \text{UO}_2^+$  e a descarga do  $\text{NH}_3$ .

redução de U(V) a U(III), com provável passagem por U(IV). Essa etapa porém não é definida devido à possibilidade de serem muito próximos, os potenciais de meia onda dos sistemas U(V)/U(IV) e U(IV)/U(III). Com o aumento da concentração de azoteto, tendendo para 2 M, há aumento do  $\Delta E_{1/2}/\Delta \log i/i-d-i$ , o que sugere possível hidrólise.

Antes de mencionar o estudo de  $E_{1/2}$  em função de  $[N_3^-]$  foram feitos alguns outros estudos. Procurou-se verificar, por exemplo, se o  $E_{1/2}$  variava com o pH. Alguns resultados contraditórios foram obtidos. Observou-se que, com azoteto de equilíbrio 2,0 M, o  $E_{1/2}$  na presença de ácido azotídrico 0,10M (pH = 6,1) recuava de 10 mV, quando se dobrava a concentração de  $HN_3$  (pH = 5,8). Mais 10 mV de recuo se observava ao passar a concentração de  $HN_3$  de 0,2 a 0,4 M (pH = 5,5). Isto também sugere hidrólise, visto que, menores valores de pH deslocam o  $E_{1/2}$  para potenciais mais negativos. Observou-se porém, que, nesta mesma concentração de azoteto, 2,0 M, a ordem de adição é muito importante. Se o urânio é inicialmente adicionado ao azoteto e o ácido perclórico posteriormente, como acima mencionado, os polarogramas apresentam características de hidrólise. Mas se o urânio é adicionado à solução já acidulada,  $E_{1/2}$  permanece constante, com o aumento da concentração de  $HN_3$ . Tal fato evidencia que o efeito da hidrólise não se reverte facilmente. Na verdade, muitos polarogramas se perderam pelo desconhecimento desse fato. A adição de urânio às soluções não acidificadas trazia inclusive frequentes imprecisões nas medidas de  $E_{1/2}$ . A partir desses resultados

a sistemática da adição de urânio somente depois da adição de ácido, foi adotada.

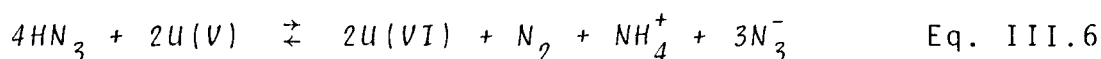
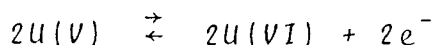
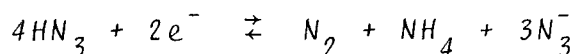
Continuando esses estudos, observou-se que em 0,5 M de azoteto livre o  $E_{1/2}$  também se mostrou independente do pH.

Quanto ao  $I_d$ , observou-se que em  $\text{HN}_3$  constante (0,3 M), seu valor sofre decréscimo com a concentração de azoteto, o que normalmente ocorre em formação de complexos sucessivos. Entretanto, observou-se um significativo aumento da corrente limite, em duas condições, onde não se observava tal comportamento:

1) Ao se manter fixa a concentração de azoteto (0,5 a 2,0 M) e aumentando a concentração de  $\text{HN}_3$ .

2) Ao se passar do meio não complexante (perclorato de sódio 2,0 M) ao meio complexante.

As anomalias acima descritas podem ser facilmente explicadas pela existência de pequena componente catalítica resultante da cinética da reação de  $\text{HN}_3$  com o urânio (V) formado, regenerando o U(VI).



A Tabela III.1 contém medidas de  $E_{1/2}$  para diversas concentrações de azoteto. Estas concentrações se referem

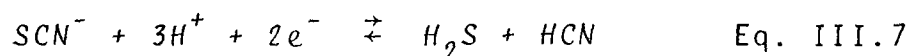
ã primeira avaliação de azoteto de equilíbrio, descontando-se apenas o ácido azotídrico. Não foram feitas as correções do ligante gasto para formar os complexos com uranilo, pois ainda não se conheciam as constantes de formação. Esses dados serão utilizados na Parte IV, depois de devidamente corrigidos para as concentrações de ligante de equilíbrio e feita a normalização da curva.

TABELA III.1 - Dados Polarográficos Experimentais para o Sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ .

Nº	$[N_3^-]_1$ (M)	$E_{1/2}$ (V)	$(\Delta E_{1/2})_{c,s}$ (V)	$[UO_2^{++}]$ $10^{-3}M$	$\log[N_3^-]_1$
1	0,00000	0,1803	0,0000	2,000	----
2	0,02594	0,2124	0,0321	1,835	-1,5860
3	0,04344	0,2352	0,0549	3,686	-1,3621
4	0,07327	0,2606	0,0803	1,835	-1,1351
5	0,09103	0,2650	0,0847	3,686	-1,0408
6	0,16428	0,3048	0,1246	1,835	-0,7844
7	0,21160	0,3226	0,1423	1,835	-0,6745
8	0,23013	0,3266	0,1463	3,686	-0,6380
9	0,27405	0,3360	0,1557	3,686	-0,5627
10	0,32164	0,3471	0,1668	3,686	-0,4926
11	0,36556	0,3571	0,1768	3,686	-0,4370
12	0,59617	0,3849	0,2046	3,686	-0,2246
13	0,69135	0,3904	0,2101	3,686	-0,1603
14	0,74390	0,3976	0,2173	1,835	-0,1285
15	0,82670	0,4056	0,2253	3,686	-0,0826
16	1,10498	0,4206	0,2403	3,686	+0,0434

### III.4. OBSERVAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO DE $UO_2^{++}$ EM ELETRÓLITO SUPORTÉ DE TIOCIANATO

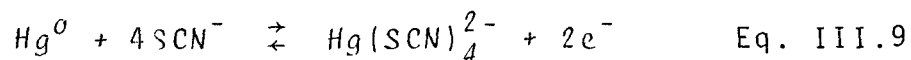
Conforme foi visto no Capítulo III.2 SARAIYA et al (109) observaram a redução de  $UO_2^{++}$  a  $U^{++}$ , e a dependência do  $E_{1/2}$  com o pH. Repetindo-se o polarograma daquele autor notou-se uma pequena discordância que não pode ser negligenciada. Trata-se da corrente residual relativamente alta, proveniente do tiocianato em meio ácido a partir -0,5 V. O tiocianato torna-se eletroativo conforme:



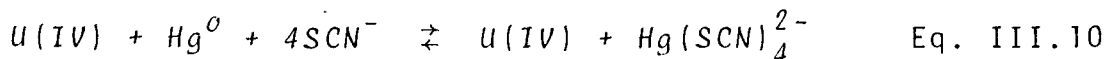
A reação de eletrodo, porém, é muito lenta, resultando em um componente catódico mal definido, mas suficiente para prejudicar o trabalho analítico, semelhante a uma corrente residual faradaica. Ao se estudar o equilíbrio no sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$  efetuaram-se medidas na presença do sistema  $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg^0$ . Dificuldades surgiram, conforme está visto na Parte IV desse trabalho. Examinando-se melhor os polarogramas chegou-se a conclusão que a onda de redução do urânio em eletrólito suporte de tiocianato,



está muito próxima da onda de dissolução anódica do mercúrio em tiocianato,



com ligeira superposição, quando a concentração de U(VI) é da ordem de 100 mM. O polarograma III.2, mostra a proximidade das duas ondas. Nessas condições há possibilidade de haver a seguinte interação parcial, na superfície do eletrodo de mercúrio:



O polarograma da Figura III.3 mostra a proximidade da onda catódica do urânio com a dissolução anódica. Na Figura III.4, observa-se o efeito da adição de  $Hg(SCN)_4^{2-}$ , 1 mM, na solução de material em tiocianato 1,91 M. Nota-se um componente catódico sem descontinuidade com o anódico para o sistema  $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg^0$ , com melhor separação com a onda do urânio.

Não há dúvida que a presença de  $Hg(SCN)_4^{2-}$ , conforme a lei da ação das massas, diminui a interação entre o U(VI) e o mercúrio metálico conforme a Equação III.10.

Esta reação prejudicou algumas medidas potenciométricas, causando instabilidade nas leituras e de, naquelas soluções contendo  $Hg(SCN)_4^{2-}$  como sistema indicador para a concentração de tiocianato na presença e ausência de urânio, usando-se eletrodo gotejante de mercúrio.

O problema de medida potenciométrica surge somente pela adição de urânio, revelando-se por uma dependência da leitura de potencial com o tempo de gotejamento do eletrodo, e com o tempo gasto na observação do fenômeno.

Isto resulta da corrosão na superfície da gota de

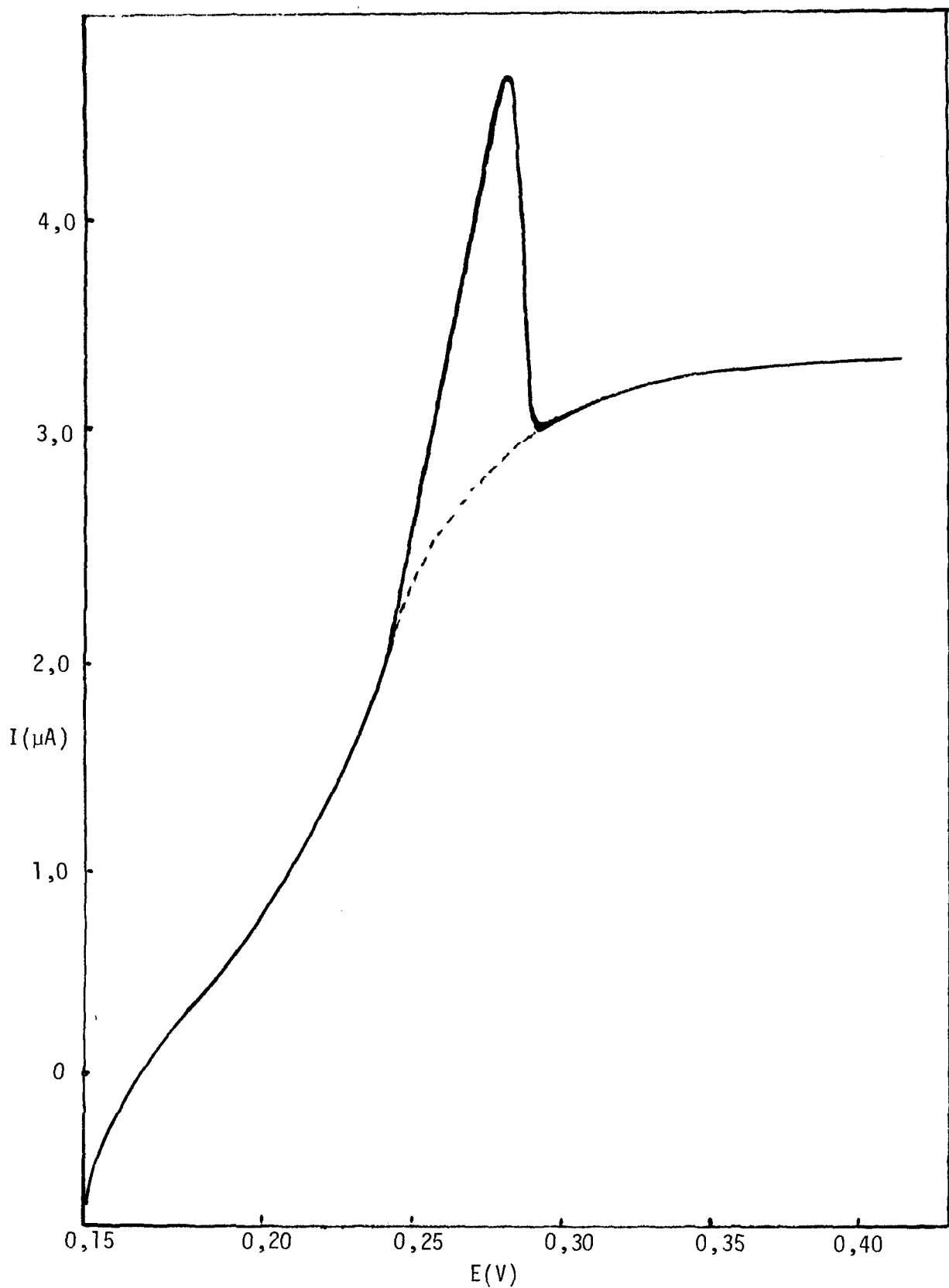


FIGURA III.3 - Polarograma  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$  sem Triton x 100.  $[\text{UO}_2^{++}] = 1,35$  mM;  $[\text{SCN}^-] = 1,00$ ;  $[\text{H}^+] = 0,01$  M. Observa-se a separação pouco nítida da componente anódica-catódica, referente ao íon urânio.

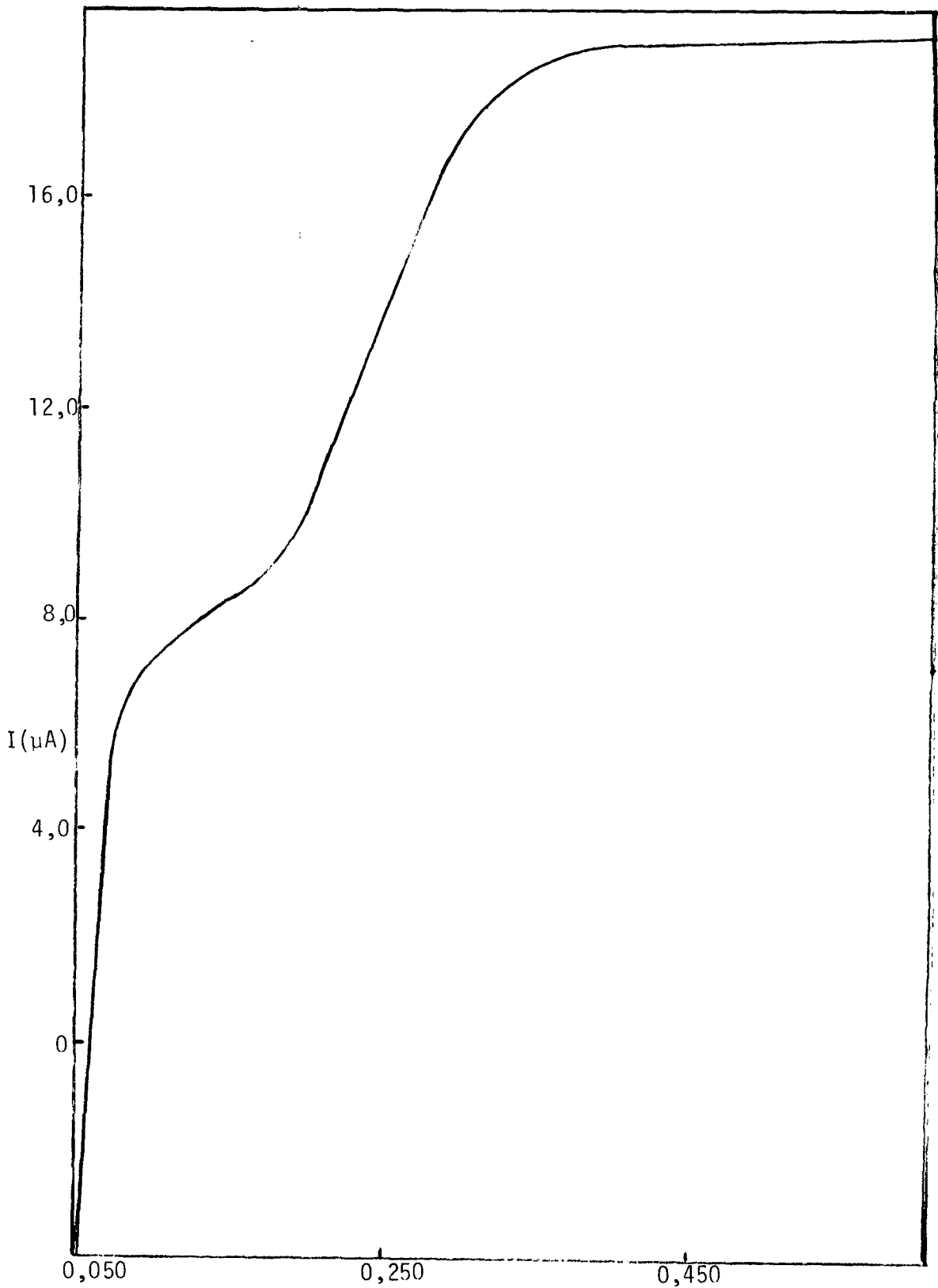


FIGURA III.4 - Polarograma do sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ , com triton x 100.  
 $[UO_2^{++}] = 6,75 \text{ mM}$ ;  $[SCN^-] = 1,910$ ;  $[Hg(SCN)_4^{2-}] = 5 \text{ mM}$ ;  
 $[H^+] = 0,01$ . Observa-se a melhor separação dos componentes anódico e catódico, do íon urânio referente ao sistema  $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg^0$ .

mercúrio conforme a Equação III.10 acima.

Pela lei da ação das massas, vê-se que o fenômeno pode ser minimizado nas leituras potenciométricas, aumentando-se a concentração de  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  de 1 mM para 10 mM. Por outro lado a diminuição da  $[\text{UO}_2^{++}]$  de 100 mM para 75 ou 50 mM exerce um efeito favorável, ao diminuir a tendência do sistema a reagir de acordo com a Equação III.10.

Cabe ainda uma observação sobre a polarografia A.C. do U(VI) a (IV) em tiocianato, que permite obter a primeira derivada da onda  $di/dE$ .

A Figura III.5 mostra que a onda polarográfica normalmente observada por polarografia convencional é, na verdade, resultante de duas ondas não totalmente superpostas, referentes a redução em duas etapas, U(VI) a U(V) e U(V) a U(IV). Mais detalhes serão apresentados na Parte IV, onde aparecem os estudos desse equilíbrio. No Capítulo IV.14 estão os fundamentos do método potenciométrico indireto.

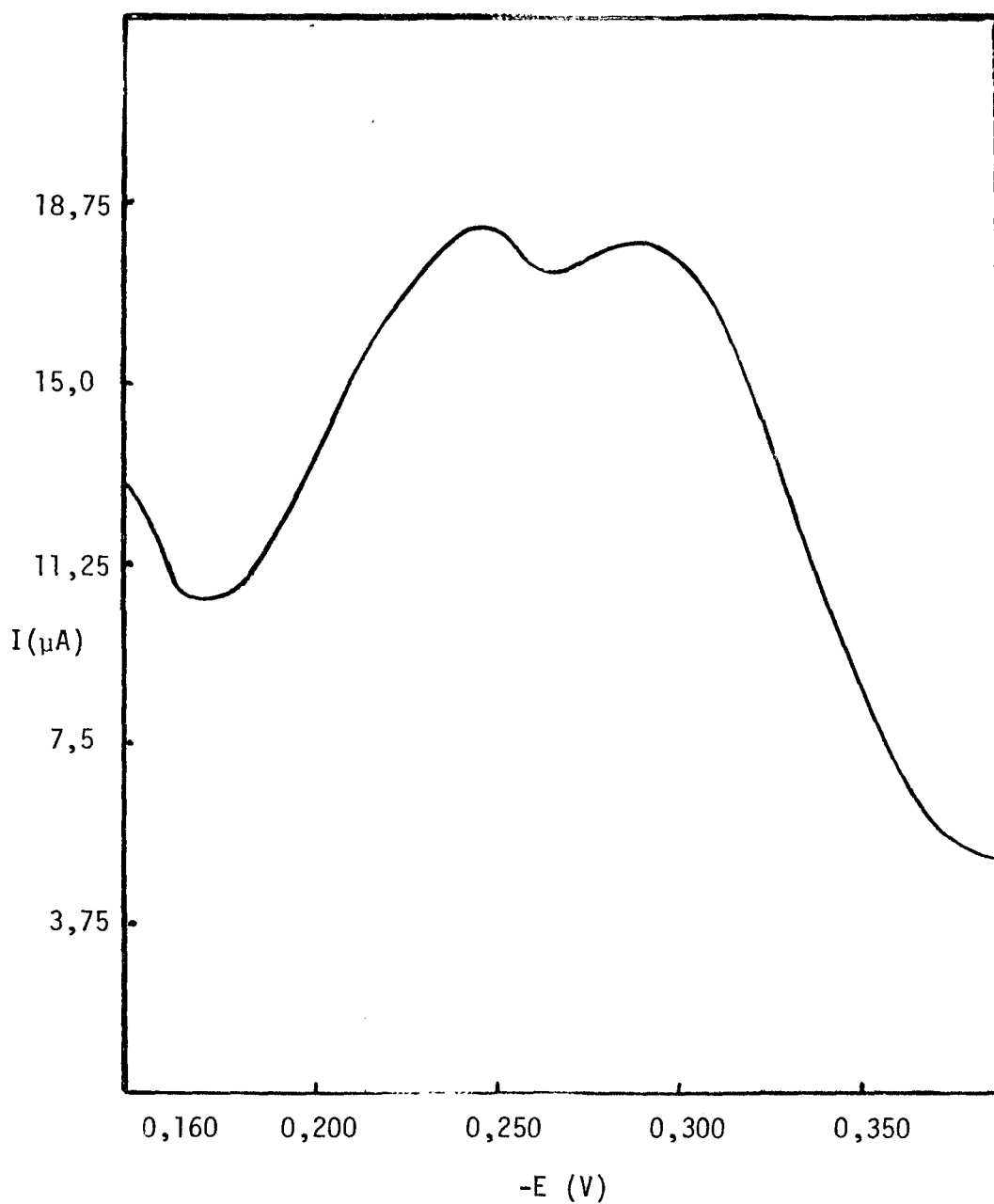


FIGURA III.5 - Polarograma A.C. do sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$  onde se observa as duas ondas referentes ao  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$  e  $\text{U(V)} \rightarrow \text{U(IV)}$ , onde  $[\text{UO}_2^{++}] = 6,75 \text{ mM}$ ;  $[\text{SCN}^-] = 0,5039 \text{ M}$ ;  $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$ .

PARTE IV - APROVEITAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS POTENCIOMÉ-  
TRICOS E POLAROGRÁFICOS PARA ESTUDOS NOS SISTEMAS  
 $UO_2^{++}/N_3^-$  E  $UO_2^+/N_3^-$ .

#### IV.1. MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS DE $\bar{n}$ NO SISTEMA $UO_2^{++}/N_3^-$

As informações polarográficas se referem ao sistema  $U(VI)/U(V)$  e podem proporcionar dados de  $F_0(X)_{ox,red}$  isto é, relações  $F_0(X)_{ox}/F_0(X)_{red}$ , referentes ao  $U(VI)$  e  $U(V)$ . Somente com o conhecimento da reação  $UO_2^{++}/N_3^-$  é que se poderia eventualmente conhecer o que ocorre no sistema  $U(V)/N_3^-$ .

O primeiro passo, e o mais importante, é conhecer a formação de complexos de uranilo com azoteto, não só por permitir também a obtenção de dados para  $U(V)$  (em combinação com medidas polarográficas), mas por ser este o estado de oxidação mais importante desse elemento, com o qual se fazem as aplicações analíticas por via espectrofotométrica.

A Tabela IV.1 traz os dados experimentais de obtenção de  $\bar{n}$  por medidas de eletrodo em diversas concentrações de azoteto e ácido azotídrico, com a correspondente análise para obter o valor final de  $\bar{n}$ , correspondente a mais de uma concentração de uranilo. Toda a metodologia está descrita no Capítulo II.3, e também na parte experimental.

Desde já cabe comentar que várias séries de medidas

TABELA VI.1 - Dados Experimentais Obtidos nas Medidas de pH.  
 Cálculo de pK e  $\bar{n}$  Obtidos Através das Equações  
 II.61 e II.77, do Capítulo II.10, respectivamente.

$[N_3]_2$ (mol/l)	$\bar{n}$	$[HN_3]$	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	pK	$[UO_2^{++}]$
0,01698	1,77	0,236	4,304	3,342	4,485	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,02917	2,16	0,236	4,246	3,397	4,411	$8,336 \cdot 10^{-2}$
0,04390	2,44	0,236	4,486	3,756	4,487	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,04624	2,46	0,236	4,226	3,490	4,217	$8,336 \cdot 10^{-2}$
0,05888	2,75	0,236	4,539	3,870	4,472	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,08137	2,98	0,236	4,591	4,002	4,465	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,1096	3,13	0,236	4,656	4,142	4,479	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,1450	3,49	0,236	4,737	4,275	4,505	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,1698	3,48	0,236	4,758	4,323	4,487	$8,336 \cdot 10^{-2}$
0,2268	3,76	0,246	4,815	4,436	4,472	$8,336 \cdot 10^{-2}$
0,2665	4,14	0,246	4,860	4,508	4,483	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,3302	4,32	0,246	4,920	4,612	4,485	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,4468	4,95	0,246	4,989	4,716	4,458	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,5252	5,02	0,246	5,082	4,842	4,472	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,6756	5,26	0,246	5,141	4,933	4,495	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,7794	5,71	0,246	5,200	5,006	4,495	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,8863	5,73	0,246	5,215	5,036	4,480	$7,864 \cdot 10^{-2}$
0,9606	5,84	0,246	5,249	5,079	4,488	$7,864 \cdot 10^{-2}$

se perderam quando na obtenção de valores absurdamente altos de  $\bar{n}$ , até que se pudessem interpretar a anomalia observada. Estes falsos valores de  $\bar{n}$ , decorriam de problemas ligados a hidrólise do cátion uranilo, com liberação de íons de hidrogênio. Essa liberação protonava o azoteto de equilíbrio, levando-se o tampão  $N_3^-/HN_3$  a uma função de  $pH_2$  que por análise pelas equações do Capítulo II.13 levava a falsos valores de  $\bar{n}$  que não correspondiam a valores normais de complexação do uranilo. Estes falsos valores de  $\bar{n}$  chegaram até próximos de 12.

Um exame mais cuidadoso dos experimentos de medidas de  $pH_1$  e  $pH_2$  pela adição de uranilo, mostrou haver uma posição de equilíbrio de  $pH_2$ , estabelecida rapidamente, em tempo inferior a um minuto. Ocorria então lenta deriva de  $pH_2$  até estabilizar-se num valor mais baixo,  $pH_2'$ , que era aquele observado logo após a adição de uranilo. Interpretou-se a primeira posição de equilíbrio, refletida no primeiro valor de  $pH_2$  como sendo resultante do equilíbrio normal de formação de complexos de  $UO_2^{++}$  com  $N_3^-$ . Qualquer outra posição de equilíbrio lentamente estabelecida se interpretou como sendo proveniente da hidrólise dos azido complexos, com formação de complexos mistos com íons  $OH^-$ .

A medida rápida de pH permite chegar a valores de  $\bar{n}$ , livres do fenômeno de hidrólise. A outra posição de equilíbrio será objeto de considerações no Capítulo IV.10 e base de um futuro projeto de pesquisa.

A Figura IV.1 mostra os valores de  $\bar{n}$  em função de

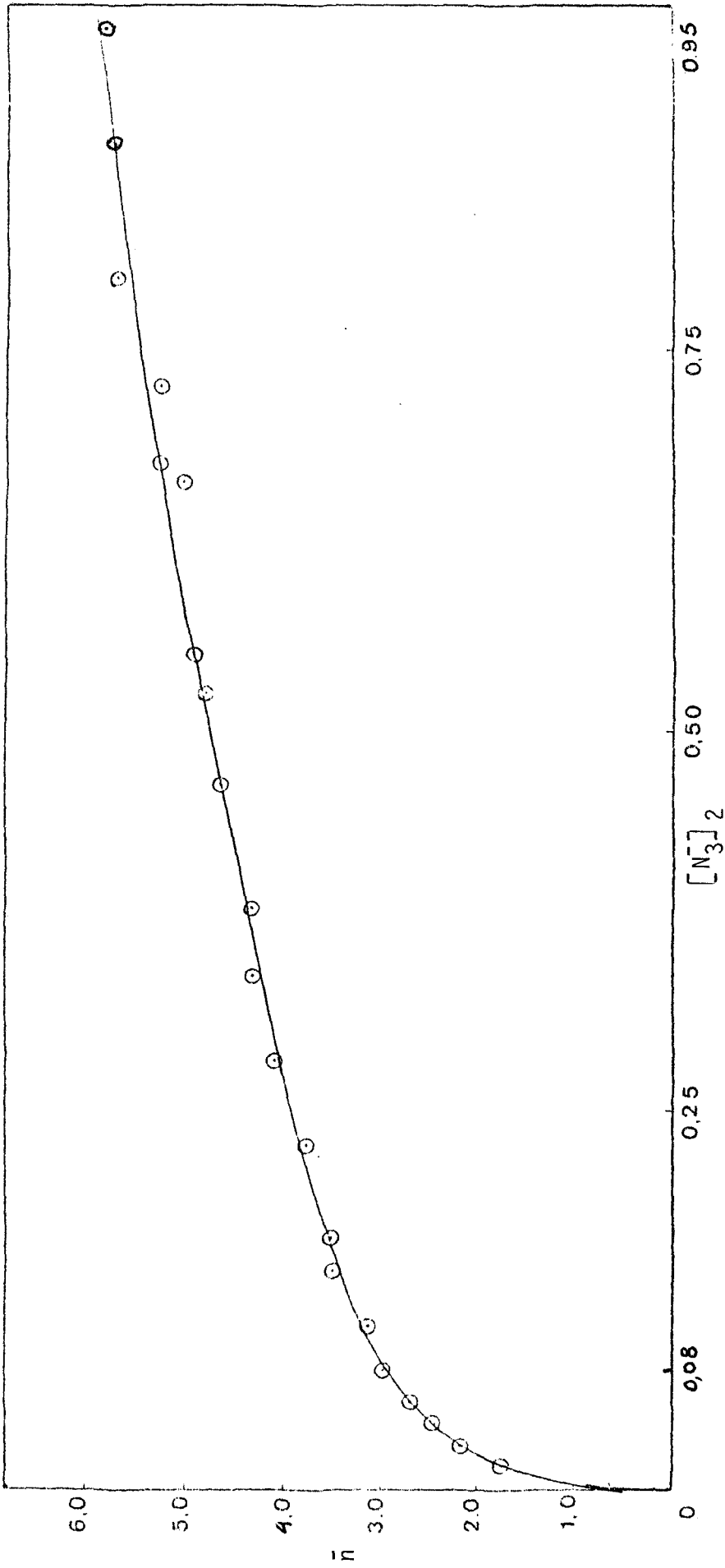


FIGURA IV.1 - Curva dos dados experimentais de  $\bar{n}$  em função da  $[N_3]_2$  de acordo com a Tabela IV.1.

$[\text{N}_3^-]_2$  com os dados da Tabela IV.1. A curva que passa pelos pontos foi ajustada por linearização de curva potencial dentro de pequenos incrementos de  $\bar{n}$  e  $[\text{L}]$ .

Observou-se que os valores de  $\bar{n}$  tendem para o valor de 6 o que não é usual para os complexos de urânio. Normalmente chega-se a três ou quatro ligantes. Mas o número de coordenação seis é possível para o cátion urânio e hexahidratado<sup>(19)</sup>. O íon carbonato<sup>(110)</sup> por exemplo forma complexos com três ligantes, sendo este íon um ligante bicoordenativo. Pode não ser usual, mas é possível a coordenação de seis ligantes de azoteto. Cabe notar que os azido complexos na grande maioria dos casos são muito mais estáveis do que os de tiocianato, o que favorece sem sombra de dúvida a entrada de seis ligantes. Azido complexos com cinco ligantes foram, por exemplo, observados com Cádmi (II)<sup>(3)</sup> e Cobalto (II)<sup>(45)</sup>. O tratamento das funções típicas de formação de complexos foi feita supondo-se a existência de seis complexos.

#### IV.2. PRIMEIRA ETAPA DE CÁLCULO DE $\beta_1$ , $\beta_2$ E $\beta_3$ EM PRIMEIRA APROXIMAÇÃO

A normalização da curva de  $\bar{n}$  vs.  $[\text{N}_3^-]_2$  foi feita e obtiveram-se os dados apresentados na Tabela IV.2 em pequenos incrementos. Nesta obtenção de dados interpolados, cabe mencionar que a parte inicial do gráfico  $\bar{n}$  em função de  $[\text{N}_3^-]_2$  é praticamente linear, a partir da concentração zero do ligante,

quando  $\bar{n}$  se torna zero. Isto favoreceu extraordinariamente a obtenção de valores de  $\bar{n}$  em função de  $[N_3^-]_2$  naquela região inicial, com grande exatidão, por simples regressão linear. Nessas condições é possível a integração bem exata da curva  $\bar{n}$  em função de  $\log[N_3^-]_2$ , conforme descrito no Capítulo II.12.

Na Tabela IV.2, constam também os valores de  $F_1(X)$  e da função seguinte  $F_2(X)$ .

Os valores de  $F_1(X)$  mostram-se lineares até a concentração 0,0085 M. A partir desse ponto torna-se uma curva devido a contribuição dos outros termos. A Figura IV.2 mostra a extrapolação linear de  $\beta_1$ . O coeficiente angular da reta, como foi vista no Capítulo II.6 é o valor de  $\beta_2$ . Entretanto  $\beta_1$  e  $\beta_2$  foram efetivamente determinados por regressão linear e ajuste por mínimos quadrados dos valores convenientes de  $F_1(X)$  e  $[N_3^-]_2$ . Esta condição favorável foi devida ao elevado valor de  $\beta_2$ , fazendo com que a contribuição percentual da espécie neutra,  $UO_2(N_3^-)_2$ , se dê na região de número médio inferior a 1. Os valores obtidos foram, em primeira aproximação:

$$\beta_1 = 138,8$$

$$\beta_2 = 9301$$

O valor de  $\beta_1$  foi da mesma ordem de grandeza daquele obtido por SHERIFF et al<sup>(30)</sup>,  $205 \text{ M}^{-1}$ . Como já se determinou o valor de  $\beta_2$  por regressão linear, tornou-se desnecessário calcular  $F_2(X)$ , passando-se diretamente ao valor de  $F_3(X)$ , pela equação abaixo, efetuando-se os cálculos dos programas

TABELA IV.2 - Normalização da Curva Experimental Obtida da Tabela IV.1,

$$\text{onde } F_1(X) = \frac{F_0(X) - 1}{L} \text{ e } F_2(X) = \frac{F_1(X) - \beta_1}{L} .$$

$[\bar{N}_3]_2$	$\bar{n}$	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$
$6,250 \cdot 10^{-4}$	0,08	1,0903	$1,4448 \cdot 10^2$	---	---
$1,250 \cdot 10^{-3}$	0,16	1,1883	$1,5067 \cdot 10^2$	$9,4960 \cdot 10^3$	---
$1,953 \cdot 10^{-3}$	0,26	1,3064	$1,5687 \cdot 10^2$	$9,2525 \cdot 10^3$	---
$2,500 \cdot 10^{-3}$	0,33	1,4051	$1,6204 \cdot 10^2$	$9,2960 \cdot 10^3$	---
$3,906 \cdot 10^{-3}$	0,52	1,6981	$1,7872 \cdot 10^2$	$1,0220 \cdot 10^4$	$2,3530 \cdot 10^5$
$5,000 \cdot 10^{-3}$	0,66	1,9644	$1,9288 \cdot 10^2$	$1,0816 \cdot 10^4$	$3,0300 \cdot 10^5$
$6,250 \cdot 10^{-3}$	0,83	2,3199	$2,1118 \cdot 10^2$	$1,1581 \cdot 10^4$	$3,6480 \cdot 10^5$
$7,813 \cdot 10^{-3}$	1,03	2,8561	$2,3757 \cdot 10^2$	$1,2642 \cdot 10^4$	$4,2760 \cdot 10^5$
$8,500 \cdot 10^{-3}$	1,13	3,1284	$2,5040 \cdot 10^2$	$1,3129 \cdot 10^4$	$4,5030 \cdot 10^5$
$1,000 \cdot 10^{-2}$	1,28	3,8051	$2,8051 \cdot 10^2$	$1,4017 \cdot 10^4$	$4,8700 \cdot 10^5$
$1,250 \cdot 10^{-2}$	1,48	5,1825	$3,3460 \cdot 10^2$	$1,5664 \cdot 10^4$	$5,0905 \cdot 10^5$
$1,563 \cdot 10^{-2}$	1,69	7,3868	$4,0863 \cdot 10^2$	$1,7263 \cdot 10^4$	$5,0944 \cdot 10^5$
$1,700 \cdot 10^{-2}$	1,76	8,5366	$4,4333 \cdot 10^2$	$1,7914 \cdot 10^4$	$5,0663 \cdot 10^5$
$2,000 \cdot 10^{-2}$	1,90	$1,1486 \cdot 10^1$	$5,2432 \cdot 10^2$	$1,9276 \cdot 10^4$	$4,9875 \cdot 10^5$
$2,500 \cdot 10^{-2}$	2,09	$1,7922 \cdot 10^1$	$6,7688 \cdot 10^2$	$2,1523 \cdot 10^4$	$4,8889 \cdot 10^5$
$3,150 \cdot 10^{-2}$	2,20	$2,8935 \cdot 10^1$	$8,9392 \cdot 10^2$	$2,4164 \cdot 10^4$	$4,7560 \cdot 10^5$
$4,000 \cdot 10^{-2}$	2,39	$5,1014 \cdot 10^1$	$1,2503 \cdot 10^3$	$2,7789 \cdot 10^4$	$4,6219 \cdot 10^5$
$5,000 \cdot 10^{-2}$	2,53	$8,8810 \cdot 10^1$	$1,7562 \cdot 10^3$	$3,2348 \cdot 10^4$	$4,6094 \cdot 10^5$
$6,250 \cdot 10^{-2}$	2,85	$1,6264 \cdot 10^2$	$2,5863 \cdot 10^3$	$3,9159 \cdot 10^4$	$4,7770 \cdot 10^5$
$8,000 \cdot 10^{-2}$	2,20	$3,3462 \cdot 10^2$	$4,1703 \cdot 10^3$	$5,0393 \cdot 10^4$	$5,1365 \cdot 10^5$
$1,000 \cdot 10^{-1}$	3,14	$6,6407 \cdot 10^2$	$6,6307 \cdot 10^3$	$6,4919 \cdot 10^4$	$5,5618 \cdot 10^5$
$1,250 \cdot 10^{-1}$	3,30	$1,3624 \cdot 10^3$	$1,0891 \cdot 10^4$	$8,6020 \cdot 10^4$	$6,1375 \cdot 10^5$
$1,600 \cdot 10^{-1}$	3,51	$3,1557 \cdot 10^3$	$1,9716 \cdot 10^4$	$1,2236 \cdot 10^5$	$7,0663 \cdot 10^5$
$2,000 \cdot 10^{-1}$	3,76	$7,0985 \cdot 10^3$	$3,5487 \cdot 10^4$	$1,7674 \cdot 10^5$	$8,3721 \cdot 10^5$
$2,500 \cdot 10^{-1}$	4,04	$1,6936 \cdot 10^4$	$6,7741 \cdot 10^4$	$2,7041 \cdot 10^5$	$1,0444 \cdot 10^6$
$3,200 \cdot 10^{-1}$	4,37	$4,7793 \cdot 10^4$	$1,4935 \cdot 10^5$	$4,6629 \cdot 10^5$	$1,4208 \cdot 10^6$
$4,000 \cdot 10^{-1}$	4,70	$1,3146 \cdot 10^5$	$3,2866 \cdot 10^5$	$8,2130 \cdot 10^5$	$2,0300 \cdot 10^6$
$5,000 \cdot 10^{-1}$	4,99	$3,8773 \cdot 10^5$	$7,7546 \cdot 10^5$	$1,5506 \cdot 10^6$	$3,0827 \cdot 10^6$
$6,500 \cdot 10^{-1}$	5,24	$1,4851 \cdot 10^6$	$2,2847 \cdot 10^6$	$3,5147 \cdot 10^6$	$5,3930 \cdot 10^6$
$8,000 \cdot 10^{-1}$	5,60	$4,5762 \cdot 10^6$	$5,7203 \cdot 10^6$	$7,1501 \cdot 10^6$	$8,9261 \cdot 10^6$
$9,000 \cdot 10^{-1}$	5,76	$8,9357 \cdot 10^6$	$9,9286 \cdot 10^6$	$1,1032 \cdot 10^7$	$1,2247 \cdot 10^7$
$9,600 \cdot 10^{-1}$	5,86	$1,3004 \cdot 10^7$	$1,3557 \cdot 10^7$	$1,4110 \cdot 10^7$	$1,4688 \cdot 10^7$
1,000	5,92	$1,6539 \cdot 10^7$	$1,6539 \cdot 10^7$	$1,6534 \cdot 10^7$	$1,6530 \cdot 10^7$

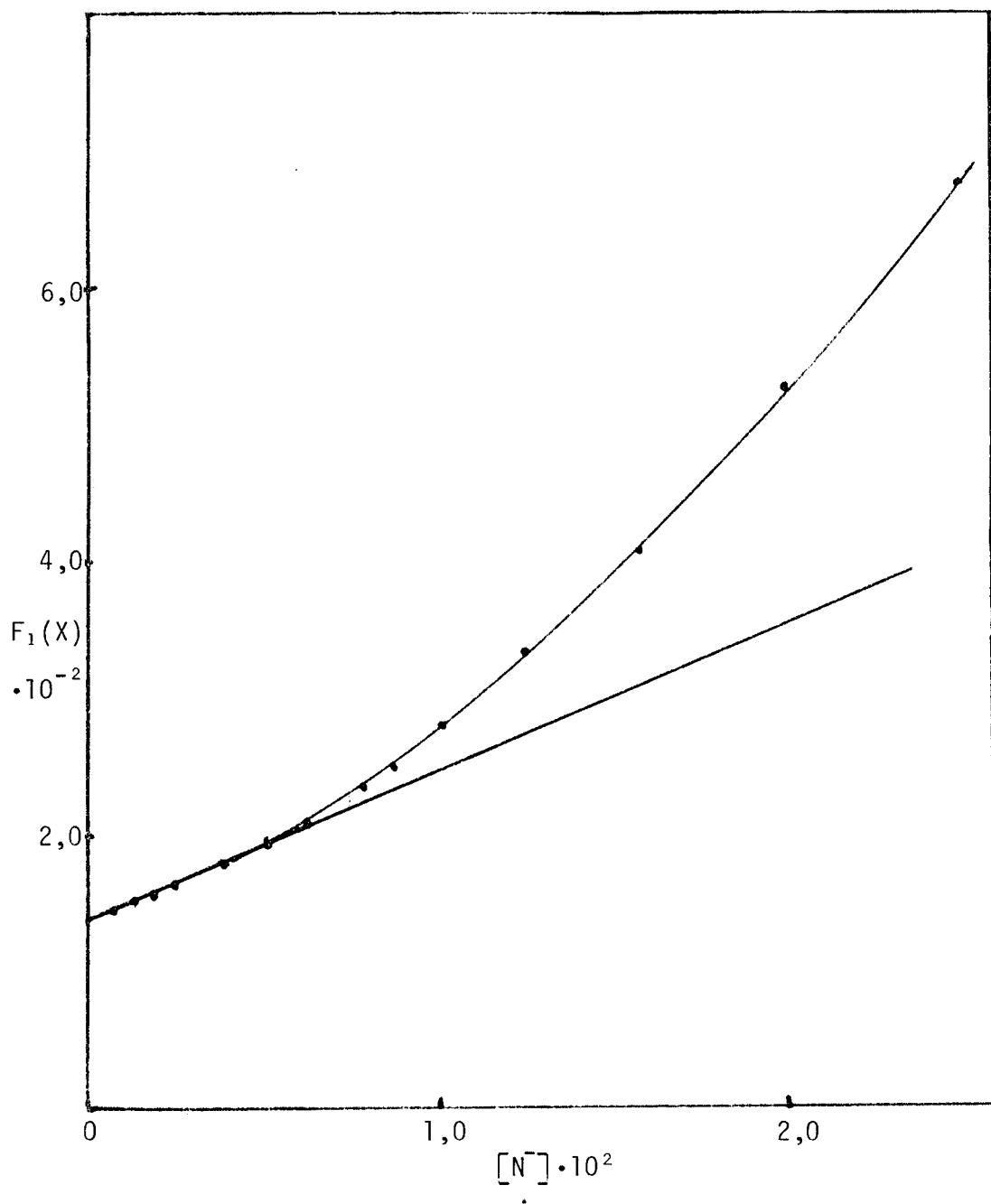


FIGURA IV.2 - Extrapolação da função  $F_1(X)$ . Determinação de  $\beta_1$  para o sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ .

para a calculadora HP-97:

$$F_3(X) = F_0(X) - 1 - \beta_1[N_3^-]_2 - \beta_2[N_3^-]_2 \quad \text{Eq. IV.1}$$

A etapa seguinte foi o cálculo de  $\beta_3$ . Observou-se que a função  $F_3(X)$  termina em condições muito favoráveis, entre 0,01 e 0,1 M do ligante e adquire valores praticamente constantes da ordem de  $5 \times 10^5 M^{-3}$ . O número médio de ligantes, varia nesta faixa entre 1,3 e 3,0. A média dos valores de  $F_3(X)$  na Tabela IV.2 nos fornece em primeira aproximação

$$\beta_3 = 4,88 \pm 0,18 \cdot 10^5$$

#### IV.3. CÁLCULO DE $\beta_4$ , $\beta_5$ , $\beta_6$ EM PRIMEIRA APROXIMAÇÃO POR SOLUÇÃO MATRICIAL

A Tabela IV.3 apresenta os dados calculados de  $F_4(X)$  e  $[N_3^-]$ , usando-se o valor de  $\beta_3$  da etapa anterior,  $4,88 \cdot 10^5 M^{-3}$ . Os valores somente são aproveitáveis a partir de 0,2 M de ligante, onde o valor de  $\bar{n}$  pela Tabela IV.3 é 3,76. Abaixo desta concentração os valores de  $F_4(X)$  se tornaram anormalmente baixos ou mesmo negativos (ver próximo capítulo, Figura IV.3).

Resolveu-se aplicar o cálculo matricial para resolver este sistema, para as três incógnitas. Deve-se mencionar que a solução matricial total do sistema, para as seis incógnitas, não levou a bons resultados, apresentando valor negativo

TABELA IV.3 - Equações Simultâneas Obtidas da Tabela IV.2 com Seis Incógnitas

---


$$4,9615 \cdot 10^7 = 820,89 \beta_1 + 189,67 \beta_2 + 45,239 \beta_3 + 11,172 \beta_4 + 2,8605 \beta_5 + 0,75912 \beta_6$$

$$4,9618 \cdot 10^7 = 78,892 \beta_1 + 35,499 \beta_2 + 16,443 \beta_3 + 7,8749 \beta_4 + 3,9136 \beta_5 + 2,0218 \beta_6$$

$$6,6158 \cdot 10^7 = 6,7783 \beta_1 + 5,9846 \beta_2 + 5,3251 \beta_3 + 4,7751 \beta_4 + 4,3143 \beta_5 + 3,9267 \beta_6$$


---

para  $\beta_5$ . Como se pode observar no Capítulo IV.8, o sistema de nivelamento de matrizes foi estudado para sistema de quatro complexos. Em sistema de cinco foi aplicado com sucesso para  $\text{Zn(II)}/\text{CS}_2\text{N}_3^-$  (79), porém no caso do  $\text{Cd(II)}/\text{N}_3^-$  (3), a melhor solução foi a resolução prévia de  $\beta_1$  e  $\beta_2$  por regressão linear, aplicando-se somente o cálculo matricial para as outras restantes  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  e  $\beta_5$ .

Para o presente sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$  pensou-se numa solução semelhante ao do  $\text{Cd(II)}/\text{N}_3^-$ . Para isto montou-se um sistema de três equações simultâneas com os dados  $F_0(X)$  de 0,200 M para cima, dados na Tabela IV.2, com seis incógnitas para as equações simultâneas dadas na Tabela IV.3.

Essas equações foram convertidas em sistemas de três incógnitas pela introdução de  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$ , 138,8; 9301 e  $4,88 \cdot 10^5$ , respectivamente, formando:

$$2,5660 \cdot 10^7 = 11,172 \beta_4 + 2,8605 \beta_5 + 0,75912 \beta_6 \quad \text{Eq. IV.2}$$

$$4,1253 \cdot 10^7 = 7,8749 \beta_4 + 3,9136 \beta_5 + 2,0218 \beta_6 \quad \text{Eq. IV.3}$$

$$6,3503 \cdot 10^7 = 4,7751 \beta_4 + 4,3143 \beta_5 + 3,9267 \beta_6 \quad \text{Eq. IV.4}$$

A solução matricial forneceu os seguintes valores de constantes:

$$\beta_4 = 8,3376 \cdot 10^5$$

$$\beta_5 = 2,3876 \cdot 10^6$$

$$\beta_6 = 1,2535 \cdot 10^7$$

IV.4 - CÁLCULO DE  $\beta_4$ ,  $\beta_5$  E  $\beta_6$  EM PRIMEIRA APROXIMAÇÃO POR LINEARIZAÇÃO DE  $F_4(X)$

A Figura IV.3 mostra que a extrapolação de  $F_4(X)$  não é muito satisfatória e que abaixo de 0,2 M do ligante a função sofre um acentuado decréscimo. Esta orientação gráfica fez com que não fossem aproveitados no cálculo matricial tais valores de  $F_4(X)$  abaixo de 0,2 M em  $[N_3]_2$ , ou de  $\bar{n} < 3,76$ .

A Figura IV.4A mostra a linearização da curva, em comparação com a outra não linearizada, Figura IV.4B. A Tabela IV.4 mostra a projeção de  $r^2$  ao longo dos expoentes, posteriormente refinados.

TABELA IV.4 - Linearização de  $F_4(X)$  onde o melhor valor é com o expoente 1,565.

Expoente	$r^2$	$F_4(X)$
1,00000	0,994792707	$-6,38744 \cdot 10^5$
1,20000	0,997804854	$-2,74443 \cdot 10^4$
1,40000	0,999489255	$4,08261 \cdot 10^5$
1,60000	0,999900599	$7,34272 \cdot 10^5$
1,80000	0,999108103	$9,87196 \cdot 10^5$
1,50000	0,999850040	$5,98352 \cdot 10^5$
1,55000	0,999913555	$6,60728 \cdot 10^5$
1,56000	0,999917038	$6,75818 \cdot 10^5$
1,56500	0,999917638	$6,83290 \cdot 10^5$
1,57000	0,999917480	$6,90713 \cdot 10^5$

Nota-se que a melhor linearização se tem quando para a seguinte equação que melhor se ajusta aos cinco pontos

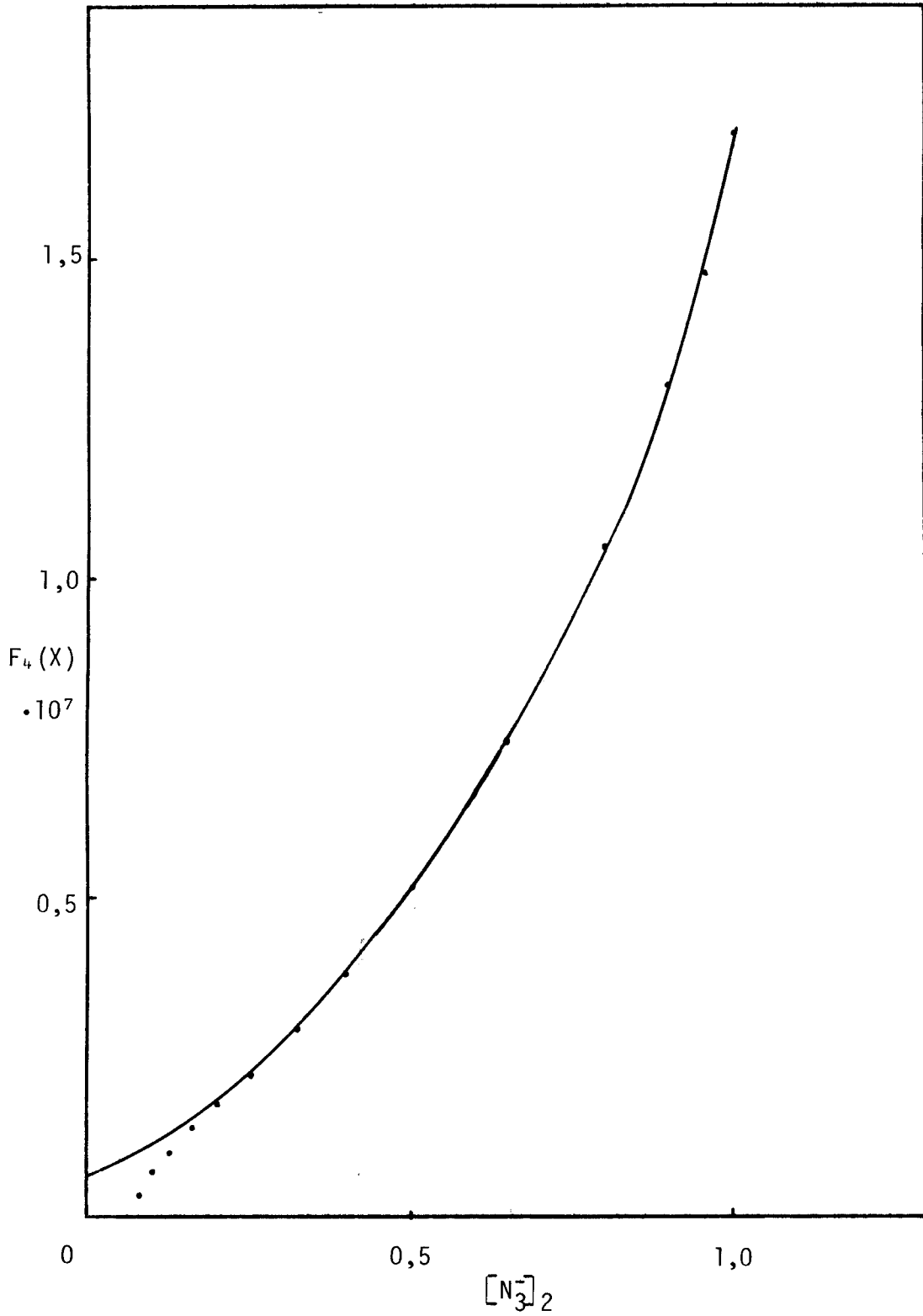


FIGURA IV.3 - Extrapolação de  $F_4(X)$  em função de  $[N_3^-]_2$ .

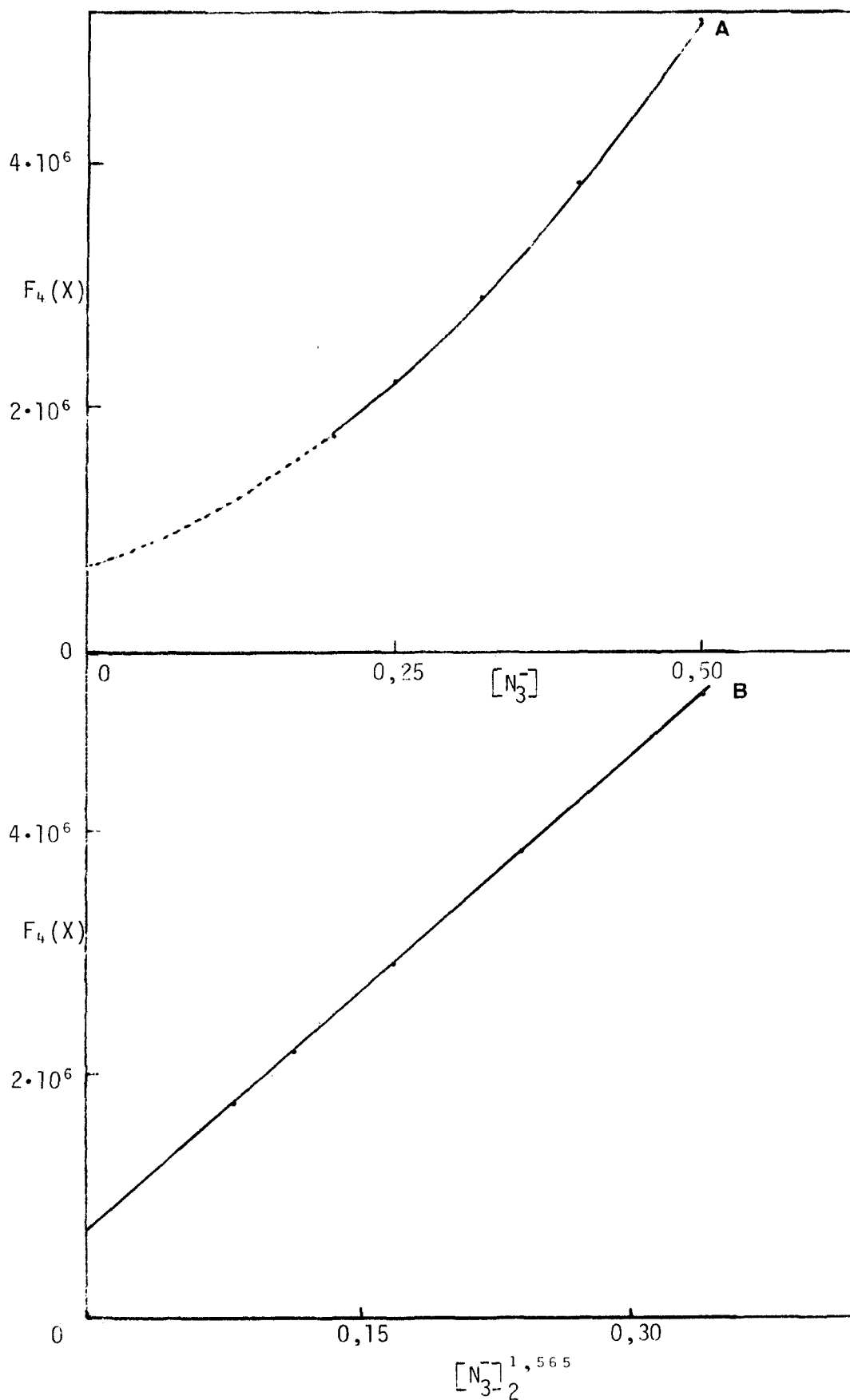


FIGURA IV.4 - Extrapolação e linearização de  $F_4(X)$  em função de  $[N_3^-]_2$ , onde o  $\beta_4$  determinado foi  $6,83 \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}$ .

$[N_3^-]_2$ ,

experimentais:

$$F_4(X) = 6,83 \cdot 10^5 + 1,33 \cdot 10^7 \cdot [N_3^-]^{1,565} \quad \text{Eq. IV.5}$$

A solução,  $6,83 \cdot 10^5$  para  $\beta_4$ , foi algo diferente do matricial  $8,34 \cdot 10^5$ . Entretanto a concordância é bem satisfatória em termos logarítmicos, que é o que normalmente deve ser calculado em constantes de elevada ordem de grandeza,

$$\log 6,83 \cdot 10^5 = 5,83$$

$$\log 8,34 \cdot 10^5 = 5,92$$

Com o valor extrapolado de  $\beta_4$ , calculou-se os valores correspondentes a  $F_5(X)$  mostrados na Tabela IV.5. A Figura IV.5 mostra a reta obtida por regressão linear chegando-se aos seguintes valores das constantes:

$$\beta_5 = 3,02 \cdot 10^6 \text{ M}^{-5}$$

$$\beta_6 = 1,21 \cdot 10^7 \text{ M}^{-6}$$

Deve-se observar que os valores obtidos por solução da matriz foram respectivamente  $2,39 \cdot 10^6 \text{ M}^{-5}$  e  $1,25 \cdot 10^7 \text{ M}^{-6}$ , com excelente concordância neste último valor.

#### IV.5. REFINAMENTO DE $\beta_1$ , $\beta_2$ E $\beta_3$

Agora deve-se voltar à região inicial de baixa concentração de ligante e descontar os termos exponenciais na Equação  $F_1(X)$ , definindo a função  $F_i(X)$  como sendo

TABELA IV.5 - Cálculo de  $F_3(X)$ ,  $F_4(X)$  e  $F_5(X)$  por meio da Equação II.39a, usando os valores de  $\beta_1 = 138,8 \text{ M}^{-1}$ ,  $\beta_2 = 9301 \text{ M}^{-2}$  e depois  $\beta_2 = 4,88 \cdot 10^5$  e  $\beta_4 = 6,883 \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}$ , respectivamente.

$[N_3]_2$	$F_3(X)$	$F_4(X)$	$F_5(X)$
0,0625	$4,78 \cdot 10^5$	$-1,78 \cdot 10^5$	---
0,0800	$5,14 \cdot 10^5$	$3,20 \cdot 10^5$	---
0,100	$5,56 \cdot 10^5$	$6,82 \cdot 10^5$	$-1,30 \cdot 10^4$
0,125	$6,14 \cdot 10^5$	$10,06 \cdot 10^5$	$2,582 \cdot 10^6$
0,1600	$7,07 \cdot 10^5$	$13,67 \cdot 10^5$	$4,273 \cdot 10^6$
*0,2000	$8,37 \cdot 10^5$	$17,46 \cdot 10^5$	$5,31 \cdot 10^6$
*0,2500	$10,44 \cdot 10^5$	$22,26 \cdot 10^5$	$6,17 \cdot 10^6$
*0,3200	$14,21 \cdot 10^5$	$29,15 \cdot 10^5$	$6,97 \cdot 10^6$
*0,4000	$20,30 \cdot 10^5$	$38,55 \cdot 10^5$	$7,93 \cdot 10^6$
*0,5000	$30,83 \cdot 10^5$	$51,89 \cdot 10^5$	$9,01 \cdot 10^6$
0,6500	$53,93 \cdot 10^5$	$75,40 \cdot 10^5$	$10,56 \cdot 10^6$
0,8000	$89,26 \cdot 10^5$	$105,5 \cdot 10^5$	$12,33 \cdot 10^6$
0,9000	$122,47 \cdot 10^5$	$130,6 \cdot 10^5$	$13,75 \cdot 10^6$
0,9600	$146,88 \cdot 10^5$	$147,9 \cdot 10^5$	$14,69 \cdot 10^6$
1,000	$165,30 \cdot 10^5$	$160,0 \cdot 10^5$	$15,32 \cdot 10^6$

\* Valores utilizados na elaboração dos gráficos das Figuras IV.4 e IV.6.

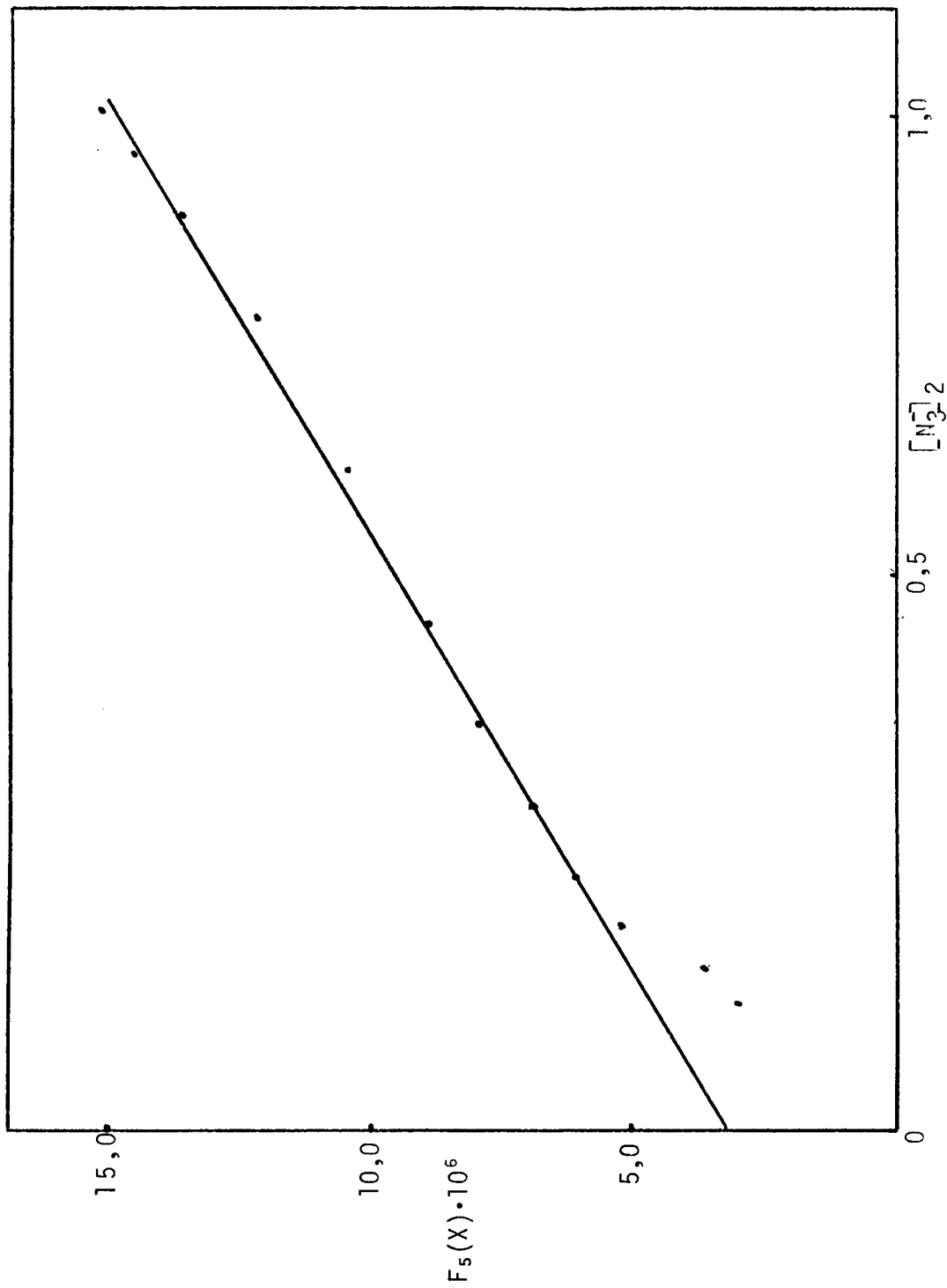


FIGURA IV.5 - Regressão linear de  $F_5(X)$  em função de  $[N_3]_2$ , fornecendo o valor de  $\beta_5$  extrapolado de  $3,02 \cdot 10^6 M^{-5}$  e  $\beta_6$  como coeficiente angular =  $1,21 \cdot 10^7 M^{-6}$ .

$$F_1'(X) = \frac{F_0(X) + (1 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5 + \beta_6[L]^6)}{[L]} \quad \text{Eq. IV.6}$$

Portanto,  $F_1'(X)$  se torna efetivamente a equação de uma reta

$$F_1'(X) = \beta_1 + \beta_2 [L] \quad \text{Eq. IV.7}$$

Para cálculo de  $F_1'(X)$  utilizou-se o valor de  $\beta_3$  obtido na primeira aproximação, isto é,  $4,88 \cdot 10^5$ . Para os valores de  $\beta_4$ ,  $\beta_5$  e  $\beta_6$  considerou-se os valores médios provenientes dos dois sistemas de cálculo adotados nos Capítulos anteriores. Esses valores médios são:

$$\beta_4 = 7,59 \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}$$

$$\beta_5 = 2,70 \cdot 10^6 \text{ M}^{-5}$$

$$\beta_6 = 1,23 \cdot 10^7 \text{ M}^{-6}$$

A Tabela IV.6 traz os dados de  $F_1'(X)$ ,  $[\bar{N}_3]_2$  e  $F_0(X)$ . A regressão linear levou aos seguintes valores de constantes consideradas definitivas, dadas as mudanças desprezíveis sofridas:

$$\beta_1 = 1,39 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$$

$$r^2 = 0,9987$$

$$\beta_2 = 8,26 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2}$$

TABELA IV.6 - Cálculo de  $F_1'(X)$  pela Equação IV.9, empregando-se os valores:  $\beta_3 = 4,88 \cdot 10^5 \text{ M}^{-3}$ ,  $\beta_4 = 7,59 \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}$ ,  $\beta_5 = 2,70 \cdot 10^6 \text{ M}^{-5}$ ,  $\beta_6 = 1,23 \cdot 10^7 \text{ M}^{-6}$ .

$[N_3]_2$	$F_0(X)$	$F_1'(X)$
$6,250 \cdot 10^{-4}$	1,0903	144,29
$1,250 \cdot 10^{-3}$	1,1883	149,88
$1,953 \cdot 10^{-3}$	1,3064	155,02
$2,500 \cdot 10^{-3}$	1,4051	158,98
$3,906 \cdot 10^{-3}$	1,6981	171,23
$5,000 \cdot 10^{-3}$	1,9644	180,58
$6,250 \cdot 10^{-3}$	2,3199	191,93
$7,813 \cdot 10^{-3}$	2,8561	207,40

O valor de  $\beta_3$  em segunda aproximação foi calculado diretamente, com base naquela lógica anteriormente utilizada, pela seguinte equação:

$$F_3'(X) = \frac{F_0(X) - (1 - \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5 + \beta_6[L]^6)}{[L]^3}$$

Eq. IV.8

O cálculo direto nos levou aos valores da Tabela IV.7. A média nos levou ao seguinte valor, considerado como definitivo:

$$\beta_3 = 5,1 \pm 0,6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-3}$$

TABELA IV.7 - Cálculo da Função  $F'_3(X)$  através da Equação IV.8 com os seguintes valores de  $\beta_1 = 139 \text{ M}^{-2}$ ,  $\beta_2 = 8,26 \cdot 10^2 \text{ M}^{-2}$ ,  $\beta_4 = 7,59 \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}$ ,  $\beta_5 = 2,70 \cdot 10^7 \text{ M}^{-5}$ ,  $\beta_6 = 1,23 \cdot 10^7 \text{ M}^{-6}$ .

$[N_3]_2$	$F_0(X)$	$F'_3(X)$
0,01000	3,8051	$5,812 \cdot 10^5$
0,01250	5,1825	$5,811 \cdot 10^5$
0,01563	7,3868	$5,626 \cdot 10^5$
0,01700	8,5366	$5,534 \cdot 10^5$
0,02000	11,486	$5,339 \cdot 10^5$
0,02500	17,922	$5,094 \cdot 10^5$
0,03125	28,935	$4,820 \cdot 10^5$
0,04000	51,014	$4,526 \cdot 10^5$
0,05000	88,809	$4,354 \cdot 10^5$
0,06250	162,64	$4,334 \cdot 10^5$

#### IV.6. REFINAMENTO DOS VALORES DE $\beta_4$ , $\beta_5$ E $\beta_6$

As Equações Simultâneas apresentadas na Tabela IV.3, do Capítulo IV.3, foram convertidas em sistemas de três incógnitas pela introdução de novos valores de  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$ , respectivamente 139;  $8,26 \cdot 10^3$  e  $5,1 \cdot 10^5$ :

$$2,4862 \cdot 10^7 = 11,172 \beta_4 + 2,8605 \beta_5 + 0,75912 \beta_6 \quad \text{Eq. IV.9}$$

$$4,0928 \cdot 10^7 = 7,8749 \beta_4 + 3,9136 \beta_5 + 2,0218 \beta_6 \quad \text{Eq. IV.10}$$

$$6,3392 \cdot 10^7 = 4,7751 \beta_4 + 4,3143 \beta_5 + 3,9267 \beta_6 \quad \text{Eq. IV.11}$$

A solução das equações levou aos valores de:

$$\beta_4 = 7,1263 \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}$$

$$\beta_5 = 2,6170 \cdot 10^6 \text{ M}^{-5}$$

$$\beta_6 = 1,2402 \cdot 10^7 \text{ M}^{-6}$$

A função  $F(X)$  foi novamente calculada com os valores acima referidos de  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  pela seguinte equação:

$$F_4(X) = \frac{F_0(X) - (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3)}{[L]^{-4}} \quad \text{Eq. IV.12}$$

A Tabela IV.8 mostra os novos valores de  $F_4(X)$  e as Figuras IV.6 a e b, mostram a linearização da curva com o expoente 1,505, com intersecção:

$$\beta_4 = 5,04 \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}$$

O cálculo de  $F_5(X)$ , mostrado na mesma Tabela IV.8, levou por regressão linear aos valores:

$$\beta_5 = 3,53074 \cdot 10^6 \text{ M}^{-5}$$

$$r^2 = 0,9963$$

$$\beta_6 = 1,16511 \cdot 10^7 \text{ M}^{-6}$$

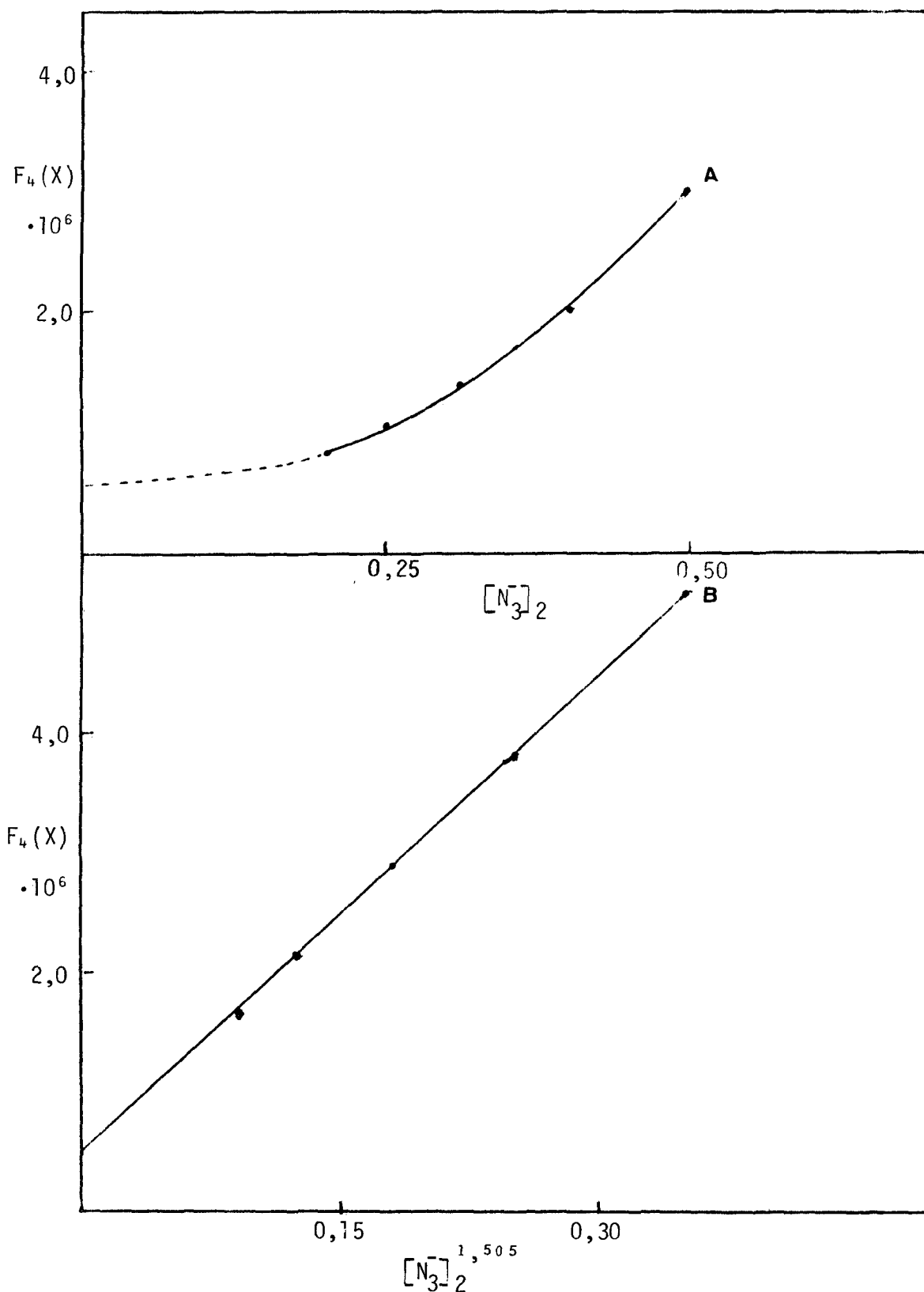


FIGURA IV.6 - Extrapolação de  $F_4(X)$  em função da  $[N_3^-]_2$ , onde o novo  $\beta_4$  foi  $5,05 \cdot 10^{-5} M^{-4}$ .

TABELA IV.8 - Cálculo de  $F_4(X)$  e  $F_5(X)$  pela Equação IV.12 com os valores:  $\beta_1 = 139 \text{ M}^{-1}$ ,  $\beta_2 = 8,26 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2}$  e  $\beta_3 = 5,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-3}$ .

$[N_3]_2$	$F_0(X)$	$F_4(X)$	$F_5(X)$
0,2000	$7,0985 \cdot 10^3$	$1,6620 \cdot 10^6$	$5,7900 \cdot 10^6$
0,2500	$16,936 \cdot 10^3$	$2,1544 \cdot 10^6$	$6,6016 \cdot 10^6$
0,3200	$47,793 \cdot 10^3$	$2,8792 \cdot 10^6$	$7,4225 \cdot 10^6$
0,4000	$13,146 \cdot 10^4$	$3,8065 \cdot 10^6$	$8,2562 \cdot 10^6$
0,5000	$38,146 \cdot 10^4$	$5,1465 \cdot 10^6$	$9,2910 \cdot 10^6$
0,6500	$14,851 \cdot 10^5$	$7,5148 \cdot 10^6$	$1,0786 \cdot 10^7$
0,8000	$45,762 \cdot 10^5$	$1,0522 \cdot 10^7$	$1,2522 \cdot 10^7$
0,9000	$89,357 \cdot 10^5$	$1,3042 \cdot 10^7$	$1,3931 \cdot 10^7$
0,9600	$13,004 \cdot 10^6$	$1,4770 \cdot 10^7$	$1,4860 \cdot 10^7$
1,0000	$16,539 \cdot 10^6$	$1,6021 \cdot 10^7$	$1,5517 \cdot 10^7$

A Figura IV.7 mostra a regressão linear de  $F_5(X)$  cujo cálculo foi feito de acordo com a equação:

$$F_5(X) = \frac{F_4(X) - \beta_4}{(X)} \quad \text{Eq. IV.13}$$

#### IV.7. APRECIACÃO FINAL SOBRE AS MEDIDAS

As constantes de formação  $\beta_1$  e  $\beta_2$  foram sem dúvida as mais exatas e estão expressas com três algarismos significativos, embora não se disponha da verdadeira incerteza.

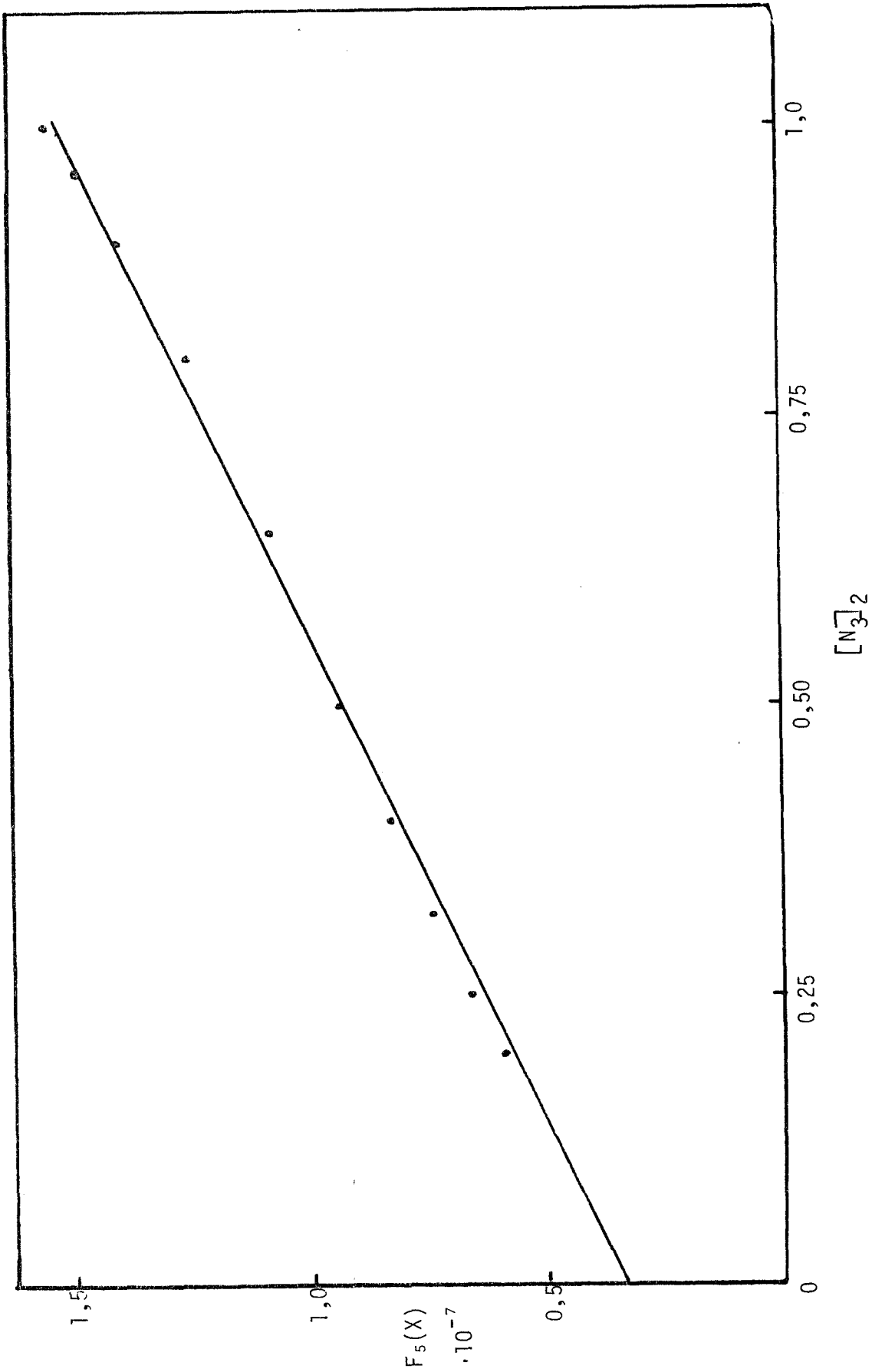


FIGURA IV.7 - Regressão Linear de  $F_5(X)$  vs  $[N_3]_2$ . Determinação de  $\beta_5$ .

As outras constantes apresentam sem dúvida maior incerteza, devido à complexidade de cálculo. Foram observadas mudanças apreciáveis ao longo das aproximações e também com o sistema de cálculo. De qualquer forma, os resultados são bem aceitáveis. Em constantes de valores elevados, tem importância o termo exponencial, de modo que a comparação entre valores de constantes deve ser feito com base nos logarítmos. Observou-se para os valores matriciais os seguintes logarítmos de  $\beta_4$ ,  $\beta_5$  e  $\beta_6$ : 5,85, 6,42 e 7,09, respectivamente. Para os valores obtidos por outro processo, envolvendo linearização de curvas tem-se, para o  $\beta_4$ ,  $\beta_5$  e  $\beta_6$ : 5,70, 6,55 e 7,06 respectivamente. Observou-se excelente concordância em dois até três algarismos para os logarítmos das constantes. Dentro de um processo de refinamento das constantes ficou, porém a dúvida de qual valor final a ser aceito: os valores dos cálculos matriciais, os de linearização de curvas combinado com regressão linear, ou finalmente o valor médio. A decisão veio com base na idéia de que o melhor conjunto de constantes seria aquele que reproduziria com menos erro os valores de  $F_0(X)$  usados no tratamento de dados. Com auxílio de um programa de cálculo, tal conjunto foi feito, estando os valores calculados representados na Tabela IV.9. Verificou-se que o valor de  $\beta_4$ , obtido por extrapolação de curvas linearizadas e o valor de  $\beta_5$  e  $\beta_6$  provenientes da função seguinte foram ligeiramente melhores que os valores médios ou de cálculos matriciais. A Tabela IV.10 apresenta os valores finais escolhidos e o cálculo das constantes sucessivas. Optaram-se pelos médios, visto que as séries satisfazem bem os valores de  $F_0(X)$

TABELA IV.9 - Conjunto de valores de  $F_0(X)$  com os respectivos desvios.

Utilizados para todos  $F_0(X)$   $F_0(X)^*$  com  $B_4, B_5, B_6$  obtidos por regressão e linearização:  $F_0(X)^{**}$  = com  $B_4, B_5, B_6$  obtido por matriz:  $F_0(X)^{***}$  = obtido com  $B_4, B_5, B_6$  médio entre os dois valores anteriores:

$B_1 = 139$   
 $B_2 = 8260$   
 $B_3 = 5,1 \cdot 10^5$

$B_4 = 5,04 \cdot 10^5$   
 $B_5 = 3,53 \cdot 10^6$   
 $B_6 = 1,16 \cdot 10^7$

$B_4 = 7,13 \cdot 10^5$   
 $B_5 = 2,62 \cdot 10^6$   
 $B_6 = 1,24 \cdot 10^7$

$B_4 = 6,09 \cdot 10^5$   
 $B_5 = 3,08 \cdot 10^6$   
 $B_6 = 1,20 \cdot 10^7$

$[N_1]_2$	$F_0(X)$	$F_0(X)^*$	Erro*	$F_0(X)^{**}$	Erro**	$F_0(X)^{***}$	Erro***
$6,25 \cdot 10^{-4}$	1,0903	1,0902	$6,8 \cdot 10^{-3}$	1,0902	$6,8 \cdot 10^{-3}$	1,0902	$6,8 \cdot 10^{-3}$
$1,25 \cdot 10^{-3}$	1,1883	1,1877	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,1877	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,1877	$5,4 \cdot 10^{-2}$
$1,953 \cdot 10^{-3}$	1,3064	1,3068	$2,9 \cdot 10^{-2}$	1,3068	$2,9 \cdot 10^{-2}$	1,3068	$2,9 \cdot 10^{-2}$
$2,500 \cdot 10^{-3}$	1,4051	1,4071	$1,4 \cdot 10^{-1}$	1,4071	$1,4 \cdot 10^{-1}$	1,4071	$1,4 \cdot 10^{-1}$
$3,906 \cdot 10^{-3}$	1,6981	1,6995	$8,1 \cdot 10^{-2}$	1,6995	$8,4 \cdot 10^{-2}$	1,6995	$8,2 \cdot 10^{-2}$
$5,000 \cdot 10^{-3}$	1,9644	1,9656	$6,0 \cdot 10^{-2}$	1,9657	$6,6 \cdot 10^{-2}$	1,9656	$6,3 \cdot 10^{-2}$
$6,250 \cdot 10^{-3}$	2,3199	2,3167	0,13	2,3170	0,12	2,3169	0,13
$7,813 \cdot 10^{-3}$	2,8561	2,8354	0,72	2,8362	0,69	2,8358	0,71
$8,500 \cdot 10^{-3}$	3,1284	3,0943	1,09	3,0953	1,05	3,0948	1,07
$1,000 \cdot 10^{-2}$	3,8051	3,7314	1,93	3,7334	1,88	3,7324	1,91
$1,250 \cdot 10^{-2}$	5,1825	5,0376	2,79	5,0425	2,70	5,0401	2,74
$1,563 \cdot 10^{-2}$	7,3868	7,1714	2,91	7,1830	2,75	7,1772	2,83
$1,700 \cdot 10^{-2}$	8,5366	8,3032	2,73	8,3193	2,54	8,3113	2,63
$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,1486 \cdot 10^1$	$1,1257 \cdot 10^1$	1,99	$1,1287 \cdot 10^1$	1,73	$1,1272 \cdot 10^1$	1,86
$2,500 \cdot 10^{-2}$	$1,7922 \cdot 10^1$	$1,7840 \cdot 10^1$	0,45	$1,7913 \cdot 10^1$	0,04	$1,7877 \cdot 10^1$	0,25
$3,125 \cdot 10^{-2}$	$2,8935 \cdot 10^1$	$2,9571 \cdot 10^1$	2,19	$2,9744 \cdot 10^1$	2,79	$2,9658 \cdot 10^1$	2,49
$4,000 \cdot 10^{-2}$	$5,1014 \cdot 10^1$	$5,4115 \cdot 10^1$	6,07	$5,4560 \cdot 10^1$	6,95	$5,4340 \cdot 10^1$	6,51
$5,000 \cdot 10^{-2}$	$8,8810 \cdot 10^1$	$9,6784 \cdot 10^1$	8,97	$9,7819 \cdot 10^1$	10,14	$9,7306 \cdot 10^1$	9,56
$6,250 \cdot 10^{-2}$	$1,6264 \cdot 10^2$	$1,7821 \cdot 10^2$	9,57	$1,8058 \cdot 10^2$	11,03	$1,7941 \cdot 10^2$	10,31
$8,000 \cdot 10^{-2}$	$3,3462 \cdot 10^2$	$3,6156 \cdot 10^2$	7,98	$3,6714 \cdot 10^2$	9,71	$3,6429 \cdot 10^2$	8,86
$1,000 \cdot 10^{-1}$	$6,6407 \cdot 10^2$	$7,0480 \cdot 10^2$	6,13	$7,1740 \cdot 10^2$	8,03	$7,1120 \cdot 10^2$	7,09
$1,250 \cdot 10^{-1}$	$1,3624 \cdot 10^3$	$1,4186 \cdot 10^3$	4,12	$1,4449 \cdot 10^3$	6,05	$1,4320 \cdot 10^3$	5,10
$1,600 \cdot 10^{-1}$	$3,1557 \cdot 10^3$	$3,2187 \cdot 10^3$	1,99	$3,2737 \cdot 10^3$	3,73	$3,2471 \cdot 10^3$	2,89
$2,000 \cdot 10^{-1}$	$7,0985 \cdot 10^3$	$7,1176 \cdot 10^3$	0,26	$7,2120 \cdot 10^3$	1,58	$7,1672 \cdot 10^3$	0,96
$2,500 \cdot 10^{-1}$	$1,6936 \cdot 10^4$	$1,6769 \cdot 10^4$	0,98	$1,6892 \cdot 10^4$	0,26	$1,6837 \cdot 10^4$	0,58
$3,200 \cdot 10^{-1}$	$4,7793 \cdot 10^4$	$4,7188 \cdot 10^4$	1,26	$4,7185 \cdot 10^4$	1,27	$4,7208 \cdot 10^4$	1,22
$4,000 \cdot 10^{-1}$	$1,3145 \cdot 10^5$	$1,3058 \cdot 10^5$	0,66	$1,2989 \cdot 10^5$	1,15	$1,3030 \cdot 10^5$	0,88
$5,000 \cdot 10^{-1}$	$3,8773 \cdot 10^5$	$3,8895 \cdot 10^5$	0,31	$3,8607 \cdot 10^5$	0,42	$3,8770 \cdot 10^5$	0,00
$6,500 \cdot 10^{-1}$	$1,4851 \cdot 10^6$	$1,5180 \cdot 10^6$	2,21	$1,5101 \cdot 10^6$	1,68	$1,5147 \cdot 10^6$	1,99
$8,000 \cdot 10^{-1}$	$4,5762 \cdot 10^6$	$4,6705 \cdot 10^6$	2,06	$4,6677 \cdot 10^6$	1,99	$4,6709 \cdot 10^6$	2,07
$9,000 \cdot 10^{-1}$	$8,9357 \cdot 10^6$	$8,9584 \cdot 10^6$	0,25	$8,9834 \cdot 10^6$	0,53	$8,9742 \cdot 10^6$	0,43
$9,600 \cdot 10^{-1}$	$1,3004 \cdot 10^7$	$1,2845 \cdot 10^7$	1,22	$1,2907 \cdot 10^7$	0,74	$1,2881 \cdot 10^7$	0,94
1,000	$1,6539 \cdot 10^7$	$1,6152 \cdot 10^7$	2,33	$1,6251 \cdot 10^7$	1,73	$1,6207 \cdot 10^7$	2,00
$\bar{x}$			$\pm 2,23$		$\pm 2,54$		2,37

utilizados nos cálculos.

TABELA IV.10 - Valores finais das constantes sucessivas.

$\beta_1 = \frac{[\text{UO}_2\text{N}_3^+]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{N}_3^-]} = 1,39 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$	$K_1 = \beta_1 = 1,39 \cdot 10^2$
$\beta_2 = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_2]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{N}_3^-]^2} = 8,26 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2}$	$K_2 = \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_2]}{[\text{UO}_2\text{N}_3^+][\text{N}_3^-]} = 5,94 \cdot 10^1$
$\beta_3 = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_3^-]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{N}_3^-]^3} = 5,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-3}$	$K_3 = \frac{\beta_3}{\beta_2} = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_3^-]}{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_2][\text{N}_3^-]} = 6,17 \cdot 10^1$
$\beta_4 = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4^{2-}]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{N}_3^-]^4} = 6,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}$	$K_4 = \frac{\beta_4}{\beta_3} = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4^{2-}]}{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_3^-][\text{N}_3^-]} = 1,20$
$\beta_5 = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_5^{3-}]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{N}_3^-]^5} = 3,1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-5}$	$K_5 = \frac{\beta_5}{\beta_4} = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_5^{3-}]}{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4^{2-}][\text{N}_3^-]} = 5,08$
$\beta_6 = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_6^{4-}]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{N}_3^-]^6} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-6}$	$K_6 = \frac{\beta_6}{\beta_5} = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_6^{4-}]}{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_5^{3-}][\text{N}_3^-]} = 3,87$

A Figura IV.8 extraída da Tabela IV.11 mostra o diagrama de composição do sistema, onde se observa que as contribuições mais significativas foram as de  $\beta_3$  e  $\beta_6$ .

TABELA IV.11 - Composição dos Complexos para o Sistema  $UO_2^{++}/N_3$  obtidos por meio de dados potenciométricos.

$[N_3]_2$ mol/l	% $UO_2^{++}$	% $UO_2N_3^+$	% $UO_2(N_3)_2$	% $UO_2(N_3)_3^-$	% $UO_2(N_3)_4^{-2}$	% $UO_2(N_3)_5^{-3}$	% $UO_2(N_3)_6^{-4}$
$7,80 \cdot 10^{-3}$	35,3	38,3	17,7	8,55	$7,97 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$9,54 \cdot 10^{-5}$
$1,56 \cdot 10^{-2}$	14,0	30,3	28,1	27,1	0,50	$4,00 \cdot 10^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$
$3,13 \cdot 10^{-2}$	3,36	14,6	27,2	52,5	1,97	$3,13 \cdot 10^{-1}$	$3,79 \cdot 10^{-2}$
$6,25 \cdot 10^{-2}$	0,56	4,84	18,0	69,4	5,19	1,65	$3,99 \cdot 10^{-1}$
$1,25 \cdot 10^{-1}$	0,070	1,21	9,01	69,5	10,4	6,60	3,19
$2,50 \cdot 10^{-1}$	0,006	0,210	3,06	47,3	14,1	17,9	17,4
$5,00 \cdot 10^{-1}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	0,018	$5,32 \cdot 10^{-1}$	16,4	9,82	24,9	48,3
1,00	$6,16 \cdot 10^{-6}$	$8,56 \cdot 10^{-4}$	$5,09 \cdot 10^{-2}$	3,14	3,76	19,1	73,9
2,00	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	0,46	1,11	11,3	87,2

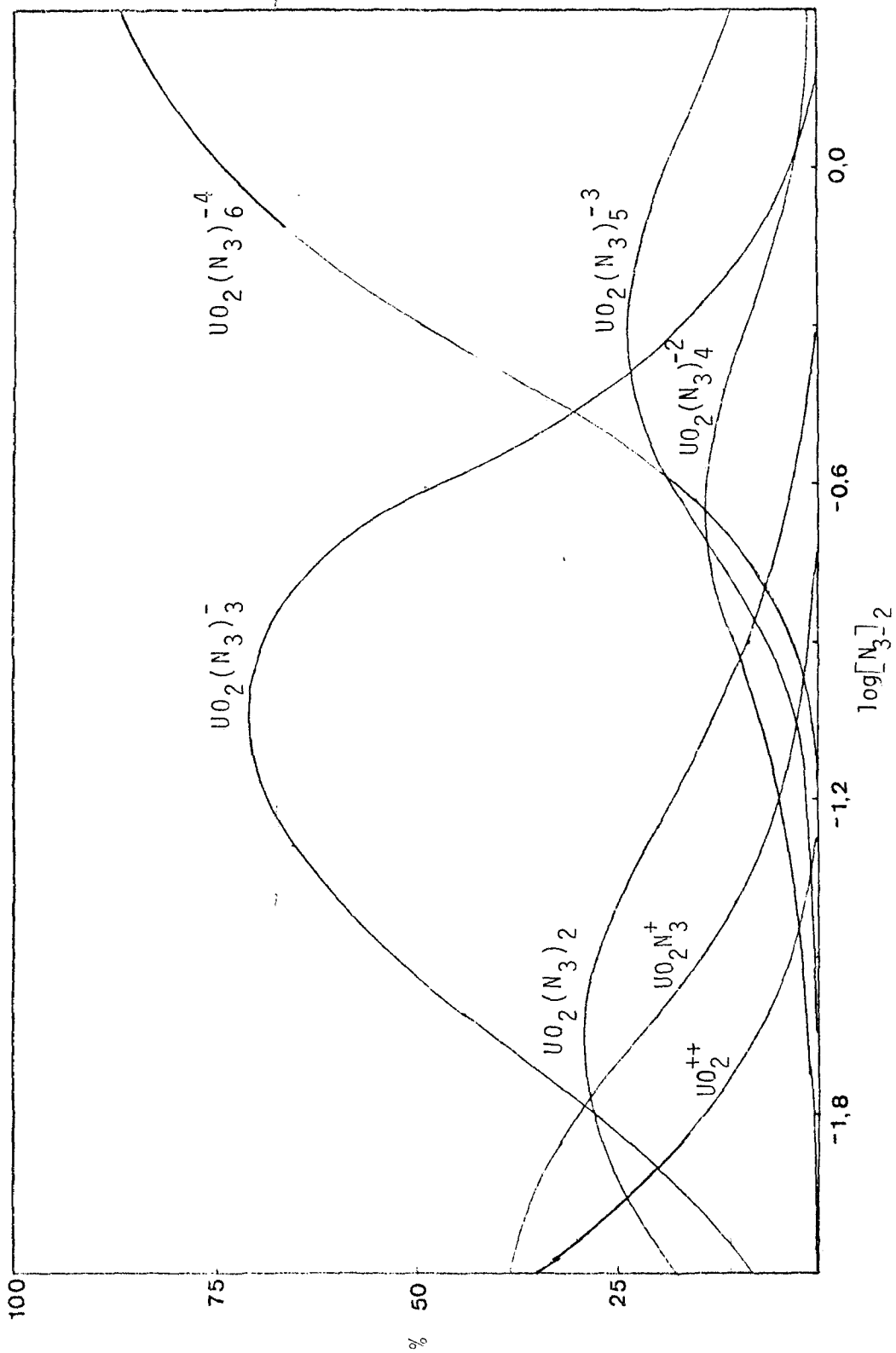


FIGURA IV.8 - Diagrama de composição dos complexos para o sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ . Dados potenciométricos.

#### IV.8. DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE COMPLEXOS PELO MÉTODO GRÁFICO. TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

Uma forma conveniente de titulação potenciométrica foi proposta por BOND<sup>(116)</sup>, para analisar o número de complexos existente num certo sistema de espécies sucessivas. Trata-se de lançar em gráfico  $\log F_0(X)$  em função de  $\log [L]$  e observar as mudanças de coeficientes angulares indicadoras das diversas espécies, de maneira semelhante ao que se faz em condutometria. A extrapolação dos segmentos para concentração 1 M do ligante (valor zero, para  $\log [L]$  pode, nos casos favoráveis indicar o  $\log \beta_n$ . A base do processo, embora não descrita na proposta original de BOND<sup>(116)</sup> é, que na região da espécie de  $n$  ligantes, tem-se:

$$F_n(X) \approx \beta_n [L]^n \quad \text{Eq. IV.14a}$$

Tomando-se o logarítmo, tem-se:

$$\log F_n(X) \approx \log \beta_n + n \log [L] \quad \text{Eq. IV.14b}$$

Esta é, pois, a equação de uma reta, ou melhor de uma função quase linear, visto que há pequena contribuição de outros termos. Cada região onde predomina uma espécie da um pequeno ou grande trecho linear. Para a concentração unitária do ligante desaparece o segundo termo da Equação IV.14b e o  $\log' F_n(X)$  se torna igual ao  $\log \beta_n$ . Assim fica demonstrado que a extrapolação do segmento linear leva a valor aproximado de  $\log \beta_n$ .

A Figura IV.9 com os dados da Tabela IV.2, mostra que há efetivamente seis segmentos de reta, os primeiros dos quais estão bem coerentes com os  $\log \beta_1$ ,  $\log \beta_2$  e  $\log \beta_3$ . Os restantes apenas se aproximam, embora se tenham observado trechos lineares.

#### IV.9. HIDRÓLISE DO CÂTION URANILO

Conforme foi visto no Capítulo II.12, sobre os fundamentos do método competitivo por medidas de pH e posteriormente no Capítulo IV.1, a hidrólise do cátion ou complexos de uranilo é uma realidade que jamais poderia ser negligenciada. Na coleta de dados experimentais, Capítulo IV.1, observou-se porém que facilmente, em poucos segundos, se atingia uma posição de equilíbrio no sistema  $UO_2^{++}/N_3^-/HN_3$ , que foi interpretado, como sendo livre do fenômeno de hidrólise do uranilo.

Lentamente nas soluções de estudo, havia um progressivo abaixamento de pH atribuído à liberação de protons provenientes da hidrólise dos azido complexos de uranilo.

Deve-se pois, neste momento, comentar sobre o que se conhece a respeito da hidrólise do cátion uranilo.

Os primeiros estudos feitos sobre a hidrólise do cátion uranilo foram desenvolvidos por AHRLAND<sup>(37,38)</sup>, em 1949. Esses autores observaram que em solução aquosa acima de  $pH = 2,5$  este cátion começa a sofrer hidrólise lenta e progressiva. De acordo com CORDFUNKE<sup>(19)</sup>, os sais de urânio tem

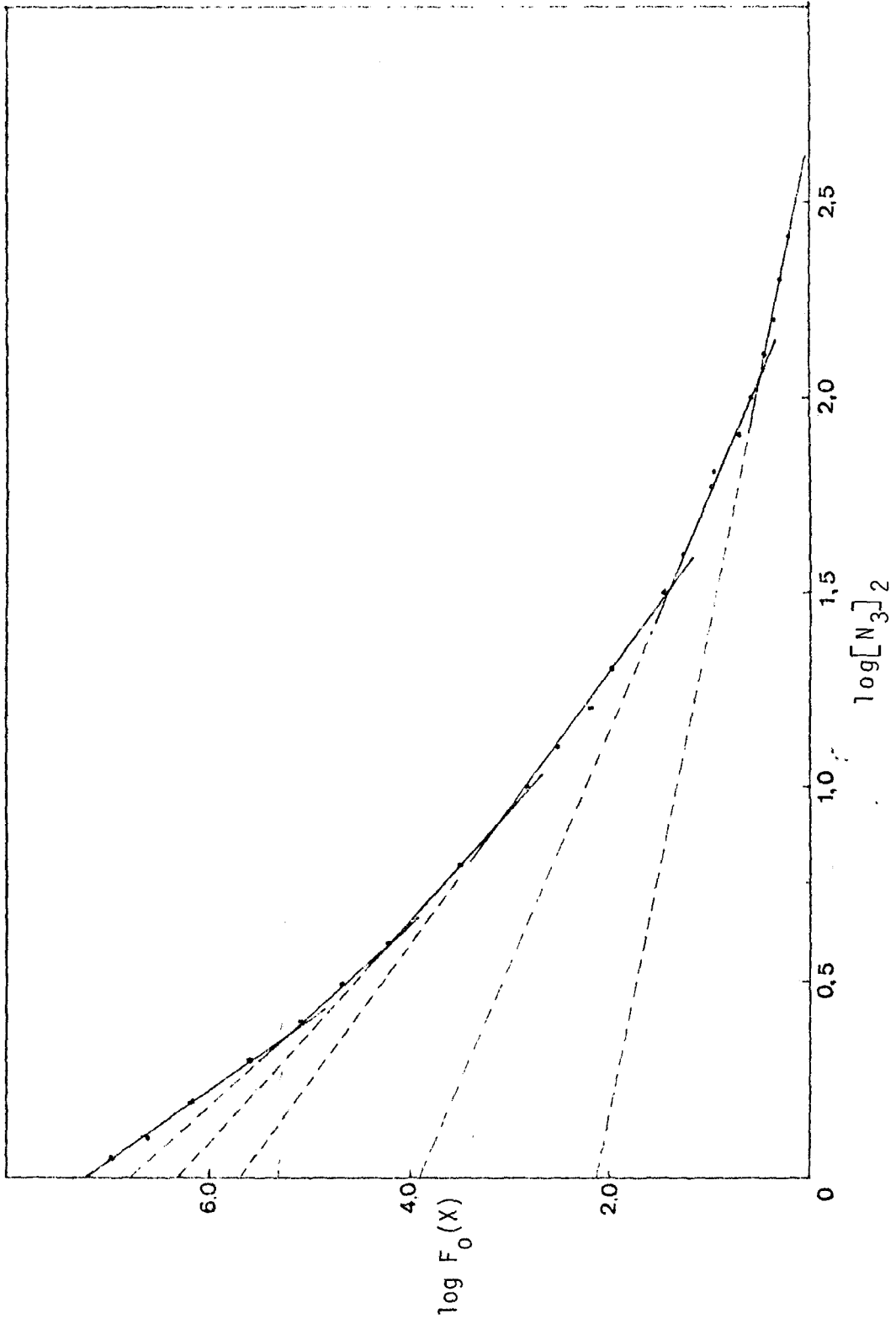
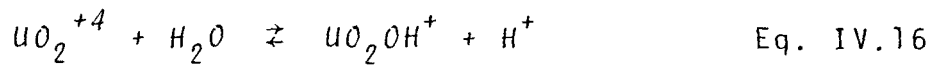
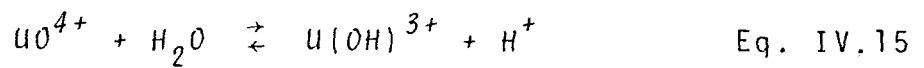
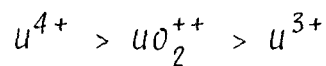


FIGURA IV.9 - Determinação do número de complexos pelo método proposto por BOND.  
Dados retirados da Tabela IV.2.

uma reação ácida em meio aquoso, que é a hidrólise, dada por:

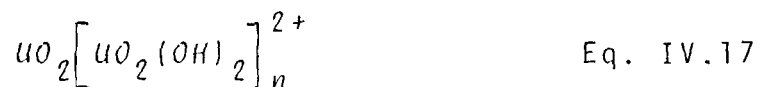


A ordem do aumento de hidrólise depende da carga e do tamanho do íon e a ordem será:



Isto é, o  $U^{4+}$  é o mais facilmente hidrolizado e forma complexos muito mais fortes com um dado ligante, que o uranilo. A hidrólise do íon uranilo tem sido estudada por muitos autores, os quais propuseram várias formas para as espécies presentes em soluções ácidas.

SUTTON<sup>(117)</sup> fez estudos de medidas crioscópicas, e concluiu que durante a hidrólise do cátion uranilo há formação de íons poliméricos, como  $U_2O_5^{2+}$ ,  $U_3O_8^{2+}$  e  $U_3O_8(OH)^+$ . Para soluções diluídas a existência dos íons  $UO_2(OH)^+$  e  $(UO_2)_2(OH)^{3+}$  também foram sugeridas<sup>(37,118)</sup>, as quais em estágios posteriores fornecem formas poliméricas como  $(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$ ,  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ ...  $(UO_2)_3(OH)_8^{2-}$  (117-120). Como se pode observar a hidrólise acontece em vários estágios e, para as espécies formadas SILLEN<sup>(121)</sup> propõe o mecanismo das ligações, com um núcleo central (core-link), onde o íon uranilo é envolvido por um complexo com duplas pontes  $OH^-$  e tem por fórmula geral:

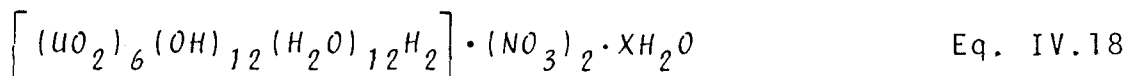


e nesses complexos o n varia de um a seis<sup>(122)</sup>. Entretanto, as duas espécies principais são dadas como  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$  e  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ <sup>(123)</sup>. O resultado esperado não está de acordo com o mecanismo da ligação de núcleo (core-link) onde se assume que cada ligação pode ser adicionada sem problema e em coordenação hexagonal.

O comportamento hidrolítico do urânio em solução foi estudado por potenciometria onde são observadas as curvas de inflexão do pH quando se adiciona íons  $OH^-$ . O número, bem como as fórmulas estudadas em solução ainda se mostram bastante confusos, e não são conclusivos nesses trabalhos. As reações de hidrólise do urânio para formas poliméricas na realidade são extremamente pequenas<sup>(124)</sup>, e o verdadeiro estado de equilíbrio é muito difícil de se estabelecer. A hidrólise dos sais de urânio foi estudada também por meio de medidas espectrofotométricas, em meio perclorato e cloreto<sup>(125)</sup> e mostraram que as absorvidades molares aumentam drasticamente com aumento da hidrólise, e os resultados indicam presença dos complexos  $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$  e  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ . BARAN<sup>(126)</sup> estudando os espectros de absorção verificou a existência de vários picos, o que implica diferentes espécies, mas impossível de serem distinguidas. Onde se conclui haver uma possibilidade remota de existir somente uma espécie em solução e que cada mudança de posição durante os estágios progressivos de hidrólise ocorre devido a alteração do número de ligantes  $OH^-$ .

WOODHEAD et al<sup>(127)</sup> postularam a existência do dímero do íon urânio, mas simplesmente como intermediário durante

a formação da espécie hexâmera, que finalmente se desproporciona por meio de reação lenta, dando o hidróxido de urânio insolúvel  $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$ . Esses autores isolaram o nitrato do cátion hexâmero, de cor amarelo forte como sendo:



A hidrólise do urânio IV pode acontecer em soluções de ácido perclórico abaixo de 1 N. Em torno de pH 2, somente íon monômero existe  $U(OH)^{3+}$ . Mas para  $pH > 2$ , a polimerização foi observada<sup>(128-131)</sup>. NOTZ et al<sup>(132)</sup> propuseram a presença de espécies polinucleares, para o caso do íon urânio e a fórmula geral é dada por:



#### IV.10. HIDRÓLISE NO SISTEMA $UO_2^{++}/N_3^-$

Diversas séries de medidas foram feitas nesse trabalho, sobre a hidrólise dos Azoteto complexos. Adicionaram-se cerca de 30, 60 e 90 mM de  $UO_2^{++}$  às soluções de  $HN_3/N_3^-$  de pH acima de 5, esperando-se 15 minutos para a efetuação da leitura do pH. O tratamento dos dados, conforme o programa de cálculo, mencionado no Capítulo II.12, programa que consta do Apêndice desse trabalho, foi feito com base na mono-hidrólise, responsável pela formação de espécies mononucleares,  $UO_2OH^+$ ,

ou binucleares,  $U_2O_5^{++}$ . Neste programa, um artifício de cálculo utilizado, foi considerar a acidez de hidrólise como sendo análoga a  $C_{H^+}$ , numericamente igual a  $C_{UO_2^{++}}$  (ver Eq. II.84 no Capítulo II.12). Considerou-se esse mecanismo de hidrólise apenas como um ponto de partida para um extenso estudo a ser feito posteriormente. Desconsiderando-se o fenômeno de hidrólise, o programa de cálculo levou a valores absurdos. Porém, adotando-se a hidrólise acima, o programa levou a cálculo de valores de  $\bar{n}$  bem mais razoáveis, porém com reprodutibilidade precária. Observou-se, em linhas gerais o seguinte:

1) A adição de uranilo leva a valores razoáveis até 0,5 M de azoteto, tendendo para 3 ou 4 ligantes de azoteto sobre o cátion mononuclear.

2) A partir de 0,5 M do ligante os valores de  $\bar{n}$  começaram a decrescer significando que a correção de hidrólise está sendo muito alta. Neste caso, é muito provável que pela forte complexação de azoteto haja apenas condições de "meia hidrólise", isto é, formação de espécies binucleares, como  $U_2O_4OH^{3+}$ , resultante da associação de  $UO_2^{++}$  com  $UO_2OH^+$ .

3) Concentrações mais altas de  $UO_2^{++}$  adicionadas levam a resultados sistematicamente mais baixos que aqueles provenientes de menor concentração de uranilo. Isto pode estar simplesmente ligado ao fato de que havendo mais uranilo há liberação de mais íons  $H^+$  por hidrólise. Ocorre então um abaixamento do pH de equilíbrio, com certa regressão parcial da hidrólise.

A Figura IV.10 mostra dados de  $\bar{n}$  em condições de

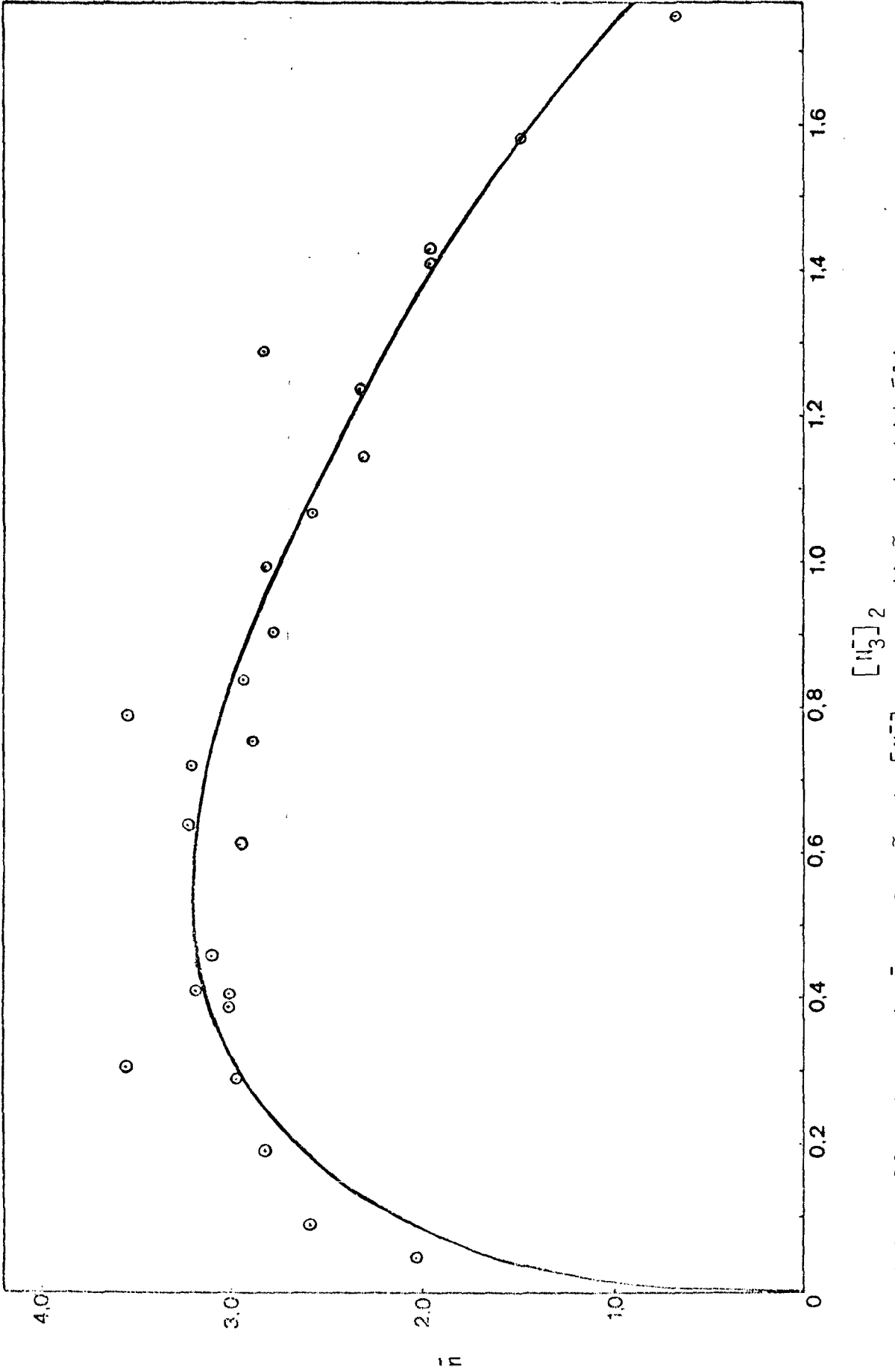


FIGURA IV.10 - Curva de  $\bar{n}$  em função de  $[N_3]_2$  em condições de hidrólise.

hidrólise. O fenômeno voltará a ser estudado com base na idéia de introduzir urânio monohidrolizado ou provocar certas condições, como será visto na parte final desta tese.

#### IV.11. FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DE $UO_2^+$ COM $N_3^-$

Os dados polarográficos de medidas de  $E_{1/2}$  contidos na Tabela III.3, podem ser aproveitados para se obterem informações sobre a complexação de Urânio(V), usualmente na forma do cátion. Como se sabe, a redução polarográfica se dá de U(VI) a U(V) em perclorato ou azoteto. Os valores de  $(\Delta E_{1/2})_{c,s}$  (ver Parte II), permitem chegar a valores de  $F_0(X)_{ox/red}$ . Como o  $F_0(X)_{ox}$  é conhecido e podem ser calculadas as constantes de formação do cátion uranilo, para cada concentração do ligante, pode-se calcular o  $F_0(X)_{red}$ , referente a complexação de urânio(V) pela seguinte equação:

$$F_0(X)_{red} = \frac{F_0(X)_{ox}}{F_0(X)_{ox/red}} \quad \text{Eq. IV.20}$$

O primeiro passo é avaliar a concentração de azoteto de equilíbrio na superfície da gota, na situação do  $E_{1/2}$ . A Tabela III.1 mostra os dados de  $\Delta E_{1/2}$ , dados em função de  $[N_3^-]_1$ . Esta é a concentração de ligante simplesmente corrigida do teor de  $HN_3$ , resultante da protonação do ligante por adição de  $HClO_4$ :

$$[N_3^-]_1 = C_{N_3^-} - [HN_3] \quad \text{Eq. IV.21}$$

Esta concentração deve sofrer uma correção para des contar o ligante consumido para formar o complexo de uranilo, pela concentração  $C_{UO_2^{++}}$ :

$$[N_3^-]_2 \approx [N_3^-]_1 - n_{ox} \cdot C_{UO_2^{++}} \quad \text{Eq. IV.22}$$

Nesta equação acima,  $\bar{n}_{ox}$  foi calculado com as constantes de  $\beta_1$  a  $\beta_6$  dos complexos de  $UO_2^{++}$  com  $N_3^-$ , para a concentração  $[N_3^-]_1$ . Num cálculo mais exato ter-se-ia que utilizar um processo iterativo, com cálculos sucessivos de  $\bar{n}_{ox}$  com os valores de  $[N_3^-]_2$ . Tal porém não foi necessário para concentrações de  $N_3^-$  da ordem de 0,17 M. Na situação de  $E_{1/2}$  a avaliação da concentração de ligante livre, tem que ser refeita. Durante a redução do U(VI) há liberação parcial de ligantes que chegaram por difusão à superfície da gota. Mas o urânio (V) formado fica com parte do ligante, menor do que a existente no U(VI). De acordo com o exposto na Parte III, e como mostra o gráfico de  $(E_{1/2})_x$  em função de  $\log[N_3^-]_1$ , Figura IV.11, existe uma diferença média,  $\Delta\bar{n}$ , de aproximadamente dois ligantes. Ora, como o número de coordenação de urânio (VI) com  $[N_3^-]$  é seis, o dado acima sugere que para U(V) tem-se somente a quatro ligantes. É pois razoável supor que  $\bar{n}_{red}$  para cada concentração do ligante seja aproximadamente:

$$\bar{n}_{red} \approx \frac{4}{6} \bar{n}_{ox} \quad \text{Eq. IV.23}$$

Como a metade do uranilo é reduzida na região do  $E_{1/2}$ , a concentração analítica,  $C'_{N_3^-,red}$ , de azoteto ligado no urânio (V) é:

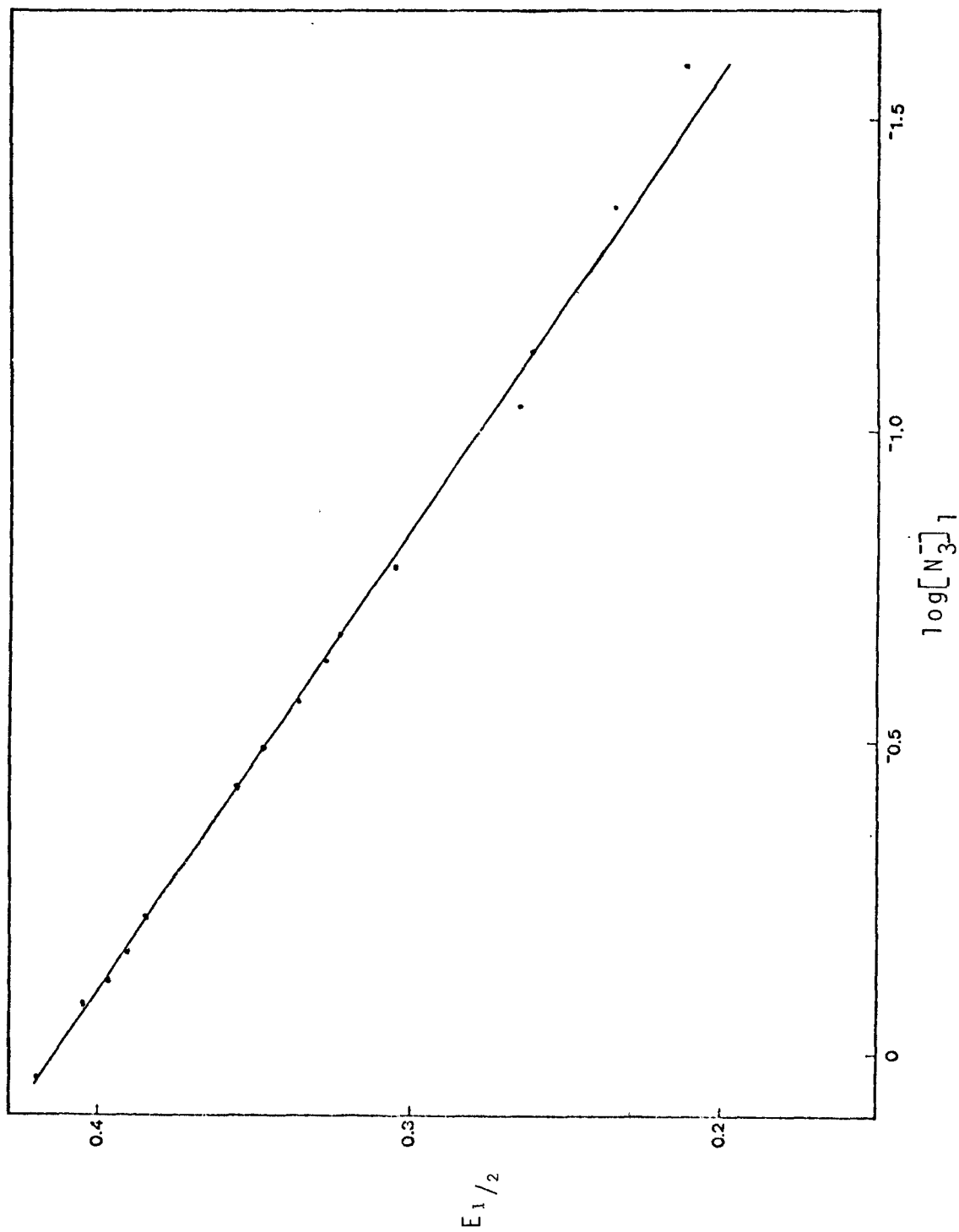


FIGURA IV.11. Dados Experimentais de  $E_{1/2}$  em Função de  $\log[N_3]_1$  retirados da Tabela III.1.1.

$$C'_{N_3^-, \text{red}} = \frac{C_M \cdot \bar{n}_{\text{red}}}{2} \quad \text{Eq. IV.24}$$

Para a forma oxidada o ligante ligado a seguinte concentração:

$$C'_{N_3^-, \text{ox}} \approx \frac{C_M \cdot \bar{n}_{\text{ox}}}{2} \quad \text{Eq. IV.25}$$

Como o número de coordenação do cátion uranilo é maior que o do cátion uranoso, tem-se uma liberação de ligante,  $\Delta C'_{N_3^-}$  que vai aumentar ligeiramente o valor de  $[N_3^-]_2$ :

$$\Delta C'_{N_3^-} = C_M \cdot \bar{n}_{\text{ox}} - \left( \frac{C_M \cdot \bar{n}_{\text{red}}}{2} + \frac{C_M \cdot \bar{n}_{\text{ox}}}{2} \right) \quad \text{Eq. IV.26}$$

Levando-se em conta a Equação IV.25, obtem-se:

$$\Delta C'_{N_3^-} \approx \frac{4/6 C_M \cdot \bar{n}_{\text{ox}} + C_M \cdot \bar{n}_{\text{ox}}}{2} \quad \text{Eq. IV.27}$$

$$\Delta C'_{N_3^-} \approx C_M \cdot \bar{n}_{\text{ox}} - \frac{5}{6} C_M \cdot \bar{n}_{\text{ox}} = \frac{1}{6} C_M \cdot \bar{n}_{\text{ox}} \quad \text{Eq. IV.28}$$

Portanto, tem-se pela adição de  $\Delta C'_{N_3^-}$  a  $[N_3^-]_2$

$$[N_3^-]_3 \approx [N_3^-]_2 + \frac{1}{6} C_M \cdot \bar{n}_{\text{ox}} \quad \text{Eq. IV.29}$$

Esta é, pois, a concentração aproximada do ligante na superfície da gota de mercúrio, na região do  $\Delta E_{1/2}$ . O valor é aproximado porque não se considerou as pequenas diminuições de  $\Delta C'_{N_3^-}$  devido a difusão de volta para a solução o que se constitui num problema muito difícil de resolver. Também se fez

uma avaliação aproximada de  $\bar{n}_{red}$  com base no  $\bar{n}_{ox}$ . De qualquer modo, as correções são pequenas para valores  $C_{UO_2^{++}}$  da ordem de 2 a 4 mM e concentrações de ligantes superiores a 0,01 M.

A Tabela IV.12, com os dados experimentais da Parte III, mostra a relação entre  $[N_3^-]_1$ ,  $[N_3^-]$  e  $[N_3^-]_3$ .

Finalmente, na Tabela IV.13, constam os dados interpolados e normalizados, de  $(N_3^-)_3$  e  $F_0(X)_{ox,red}$ , com o cálculo  $F_0(X)_{red}$ , bem como  $F_1(X)$ ,  $F_2(X)$  e  $F_3(X)$ , resultante dos cálculos subsequentes das constantes.

Os valores abaixo de 0,175 não foram aproveitados por resultarem em valores de  $F_1(X)$  com tendência alta, quando próxima da origem.

A Figura IV.12 mostra a dificuldade de extrapolar  $\beta_1$ , mas a linearização de curva permitiu chegar a bom resultado, Figura IV.13. Na função seguinte  $F_2(X)$ , o problema de extrapolação é mais grave e também foi solucionado pela linearização como pode ser visto na Figura IV.14.  $F(X)$  deu uma reta, Figura IV.15, cujo coeficiente angular é  $\beta_4$ .

Assim, chegaram-se aos seguintes valores de constantes:

$$\beta_1 = \frac{[UO_2N_3]}{[UO_2^+][N_3^-]} = 1,16 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \quad K_1 = 1,16 \cdot 10^2 \quad \text{Eq. IV.30}$$

$$\beta_2 = \frac{[UO_2(N_3)_2^-]}{[UO_2^+][N_3^-]^2} = 1,67 \text{ M}^{-2} \quad K_2 = 1,44 \cdot 10^{-2} \quad \text{Eq. IV.31}$$

TABELA IV.12 - Relação entre  $[N_3^-]_1$ ,  $[N_3^-]_2$  e  $[N_3^-]_3$  com o  $F_0(X)_{ox,red}$  para obtenção de  $F_0(X)_{red}$ , com os dados experimentais da Tabela III.1.

$[N_3^-]_1$ (M)	$[N_3^-]_2$ (M)	$[N_3^-]_3$ (M)	$C_{UO_2^{++}}$ (mM)	$\bar{n}_{ox}$	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$F_0(X)_{ox/red}$	$F_0(X)_{ox}$	$F_0(X)_{red}$
0,0000	0,0000	0,0000	2,000	----	----	----	----	----
0,0259	0,0219	0,0226	1,835	2,20	0,0321	3,4882	$1,4426 \cdot 10^1$	3,1357
0,0434	0,0339	0,0355	3,686	2,59	0,0549	8,4721	$4,0329 \cdot 10^1$	4,7602
0,07327	0,0680	0,0689	1,835	2,89	0,0803	$2,2767 \cdot 10^1$	$2,3646 \cdot 10^2$	$1,0386 \cdot 10^2$
0,09103	0,0799	0,0818	3,686	3,01	0,0847	$2,7022 \cdot 10^1$	$3,8905 \cdot 10^2$	$1,4397 \cdot 10^2$
0,16428	0,1579	0,1590	1,835	3,46	0,1246	$1,2769 \cdot 10^2$	$3,1807 \cdot 10^3$	$2,4910 \cdot 10^2$
0,2116	0,2047	0,2059	1,835	3,75	0,1423	$2,5430 \cdot 10^2$	$7,9896 \cdot 10^3$	$3,1418 \cdot 10^2$
0,2301	0,2159	0,2183	3,686	3,87	0,1463	$2,9714 \cdot 10^2$	$9,9514 \cdot 10^3$	$3,3491 \cdot 10^2$
0,2741	0,2588	0,2614	3,686	4,13	0,1557	$4,2840 \cdot 10^2$	$2,0171 \cdot 10^4$	$4,9059 \cdot 10^2$
0,3216	0,3055	0,3082	3,686	4,38	0,1668	$6,5989 \cdot 10^2$	$4,0167 \cdot 10^4$	$6,0869 \cdot 10^2$
0,3656	0,3487	0,3515	3,686	4,58	0,1768	$9,7388 \cdot 10^2$	$7,1797 \cdot 10^4$	$7,3733 \cdot 10^2$
0,5662	0,5768	0,5801	3,686	5,25	0,2046	$2,8735 \cdot 10^3$	$8,3244 \cdot 10^5$	$2,8969 \cdot 10^2$
0,6914	0,6715	0,6748	3,686	5,39	0,2101	$3,5595 \cdot 10^3$	$1,8538 \cdot 10^6$	$5,2080 \cdot 10^2$
0,7439	0,7339	0,7356	1,835	5,45	0,2173	$4,7107 \cdot 10^3$	$2,9551 \cdot 10^6$	$6,2732 \cdot 10^2$
0,8269	0,8064	0,8098	3,686	5,53	0,2253	$6,4316 \cdot 10^3$	$5,0024 \cdot 10^6$	$7,7778 \cdot 10^2$
1,1050	1,0840	1,0875	3,686	5,68	0,2403	$1,1531 \cdot 10^4$	$2,6084 \cdot 10^7$	$2,2621 \cdot 10^3$

TABELA IV.13 - Dados Interpolados dos Valores Experimentais Polarográficos para o Sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ .  
 $\beta_1$  obtido por Linearização = 116 e  $\beta_2$  da mesma maneira = 1,67. Por Regressão Linear,  
 $\beta_3 = 657$  e  $\beta_4 = 1169,82$

$[N_3^-]_t$	$F_0(X)_{ox/red}$	$F_0(X)_{ox}$	$F_0(X)_{red}$	$F_1(X)_{red}$	$F_2(X)_{red}$	$F_3(X)_{red}$	$F_0(X)_{redcalc}$	Erro %
0,0100	0,3214	3,7324	---	---	---	---	---	---
0,0150	0,7869	6,6981	---	---	---	---	---	---
0,0200	1,4855	$1,1223 \cdot 10^1$	---	---	---	---	---	---
0,0250	2,4318	$1,7878 \cdot 10^1$	---	---	---	---	---	---
0,0500	$1,1241 \cdot 10^1$	$9,7319 \cdot 10^1$	---	---	---	---	---	---
0,0750	$2,7525 \cdot 10^1$	$3,0187 \cdot 10^2$	---	---	---	---	---	---
0,1000	$5,1991 \cdot 10^1$	$7,1150 \cdot 10^2$	---	---	---	---	---	---
0,1250	$8,5059 \cdot 10^1$	$1,4328 \cdot 10^3$	---	---	---	---	---	---
0,1500	$1,2723 \cdot 10^2$	$2,6098 \cdot 10^3$	---	---	---	---	---	---
0,1750	$1,7884 \cdot 10^2$	$4,4372 \cdot 10^3$	$2,4811 \cdot 10^1$	$1,3606 \cdot 10^2$	$1,1429 \cdot 10^2$	---	$2,5970 \cdot 10^1$	4,46
0,2000	$2,4019 \cdot 10^2$	$7,1152 \cdot 10^3$	$2,9873 \cdot 10^1$	$1,4437 \cdot 10^2$	$1,4185 \cdot 10^2$	---	$3,1390 \cdot 10^1$	4,85
0,2500	$3,9318 \cdot 10^2$	$1,6860 \cdot 10^4$	$4,2881 \cdot 10^1$	$1,6752 \cdot 10^2$	$2,0608 \cdot 10^2$	---	$4,4940 \cdot 10^1$	4,58
0,3000	$5,8814 \cdot 10^2$	$3,5770 \cdot 10^4$	$6,0479 \cdot 10^1$	$1,9826 \cdot 10^2$	$2,7420 \cdot 10^2$	---	$6,3170 \cdot 10^1$	4,25
0,3500	$8,2669 \cdot 10^2$	$7,04220 \cdot 10^4$	$8,5185 \cdot 10^1$	$2,4053 \cdot 10^2$	$3,5580 \cdot 10^2$	---	$8,7530 \cdot 10^1$	2,68
0,4000	$1,1103 \cdot 10^3$	$1,3053 \cdot 10^5$	$1,1757 \cdot 10^2$	$2,9141 \cdot 10^2$	$4,3850 \cdot 10^2$	---	$1,1967 \cdot 10^2$	1,75
0,4500	$1,4402 \cdot 10^3$	$2,3007 \cdot 10^5$	$1,5975 \cdot 10^2$	$3,5277 \cdot 10^2$	$5,2616 \cdot 10^2$	---	$1,6138 \cdot 10^2$	1,01
0,5000	$1,8175 \cdot 10^3$	$3,8838 \cdot 10^5$	$2,1369 \cdot 10^2$	$4,2538 \cdot 10^2$	$6,1876 \cdot 10^2$	$1,2340 \cdot 10^3$	$2,1467 \cdot 10^2$	0,46
0,5500	$2,2433 \cdot 10^3$	$6,3143 \cdot 10^5$	$2,8147 \cdot 10^2$	$5,0995 \cdot 10^2$	$7,1627 \cdot 10^2$	$1,2990 \cdot 10^3$	$2,8168 \cdot 10^2$	0,07
0,6000	$2,7184 \cdot 10^3$	$9,9320 \cdot 10^5$	$3,6536 \cdot 10^2$	$6,0727 \cdot 10^2$	$8,1878 \cdot 10^2$	$1,3620 \cdot 10^3$	$3,6475 \cdot 10^2$	-0,17
0,6500	$3,2444 \cdot 10^3$	$1,5172 \cdot 10^6$	$4,6764 \cdot 10^2$	$7,1790 \cdot 10^2$	$9,2600 \cdot 10^2$	$1,4220 \cdot 10^3$	$4,6639 \cdot 10^2$	-0,27
0,7000	$3,8214 \cdot 10^3$	$2,2583 \cdot 10^6$	$5,9096 \cdot 10^2$	$8,4280 \cdot 10^2$	$1,0383 \cdot 10^3$	$1,4810 \cdot 10^3$	$5,8929 \cdot 10^2$	-0,28
0,7500	$4,4505 \cdot 10^3$	$3,2843 \cdot 10^6$	$7,3798 \cdot 10^2$	$9,8264 \cdot 10^2$	$1,1555 \cdot 10^3$	$1,5380 \cdot 10^3$	$7,3631 \cdot 10^2$	-0,23
0,8000	$5,1322 \cdot 10^3$	$4,6779 \cdot 10^6$	$9,1148 \cdot 10^3$	$1,1381 \cdot 10^3$	$1,2776 \cdot 10^3$	$1,5950 \cdot 10^3$	$9,1048 \cdot 10^2$	-0,11
0,8500	$5,8676 \cdot 10^3$	$6,5390 \cdot 10^6$	$1,1144 \cdot 10^3$	$1,3099 \cdot 10^3$	$1,4046 \cdot 10^3$	$1,6500 \cdot 10^3$	$1,1150 \cdot 10^3$	0,06
0,9000	$6,6571 \cdot 10^3$	$8,9870 \cdot 10^6$	$1,3500 \cdot 10^3$	$1,4989 \cdot 10^3$	$1,5366 \cdot 10^3$	$1,7050 \cdot 10^3$	$1,3533 \cdot 10^3$	0,25
0,9500	$7,5015 \cdot 10^3$	$1,2161 \cdot 10^7$	$1,6211 \cdot 10^3$	$1,7054 \cdot 10^3$	$1,6731 \cdot 10^3$	$1,7590 \cdot 10^3$	---	---
1,0000	$8,4014 \cdot 10^3$	$1,6228 \cdot 10^7$	$1,9316 \cdot 10^3$	$1,9316 \cdot 10^3$	$1,8156 \cdot 10^3$	$1,8330 \cdot 10^3$	$1,9457 \cdot 10^3$	0,72

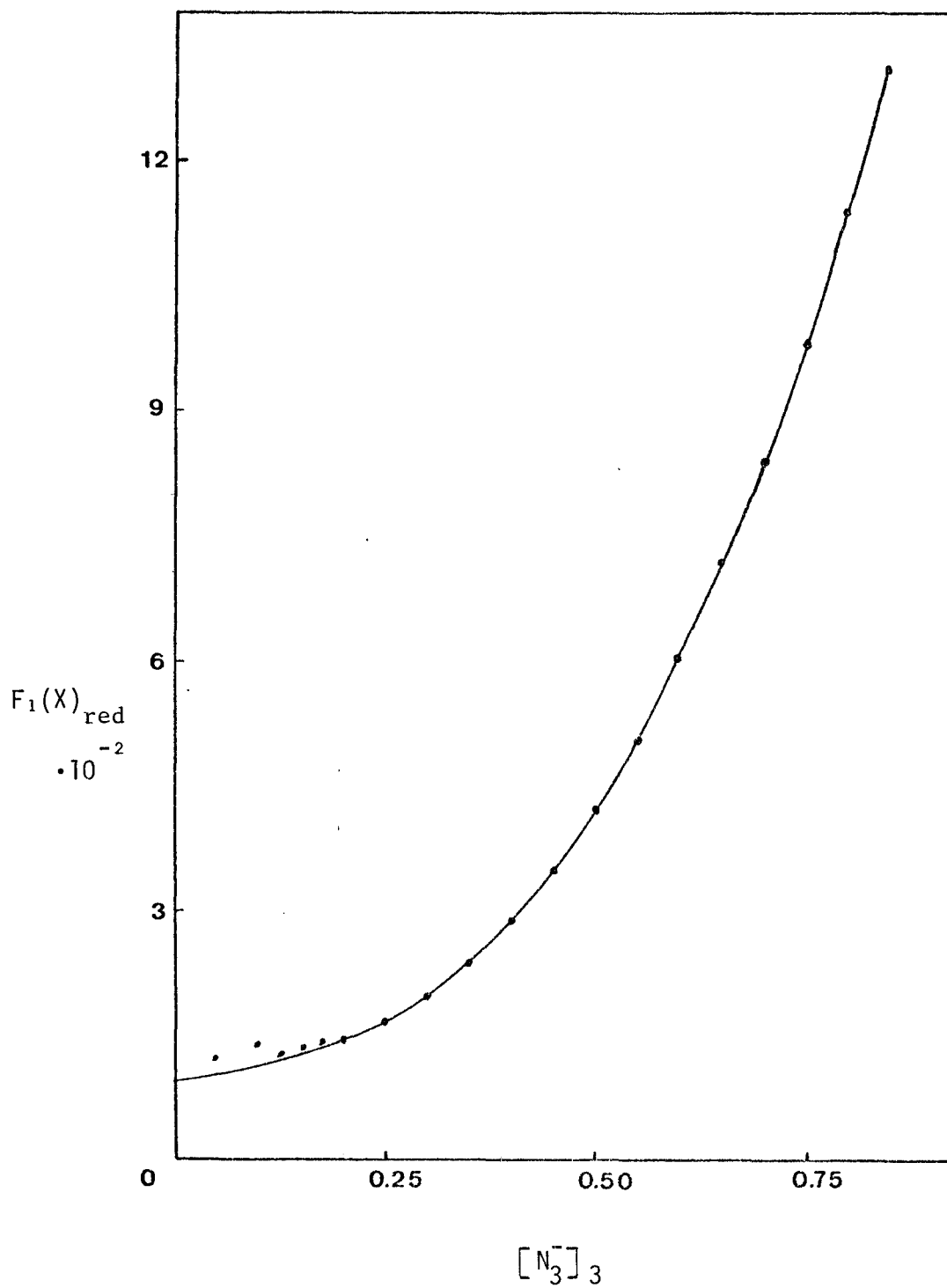


FIGURA IV.12 - Extrapolação da Função  $F_1(X)_{red}$  vs  $[N_3^-]_3$ .

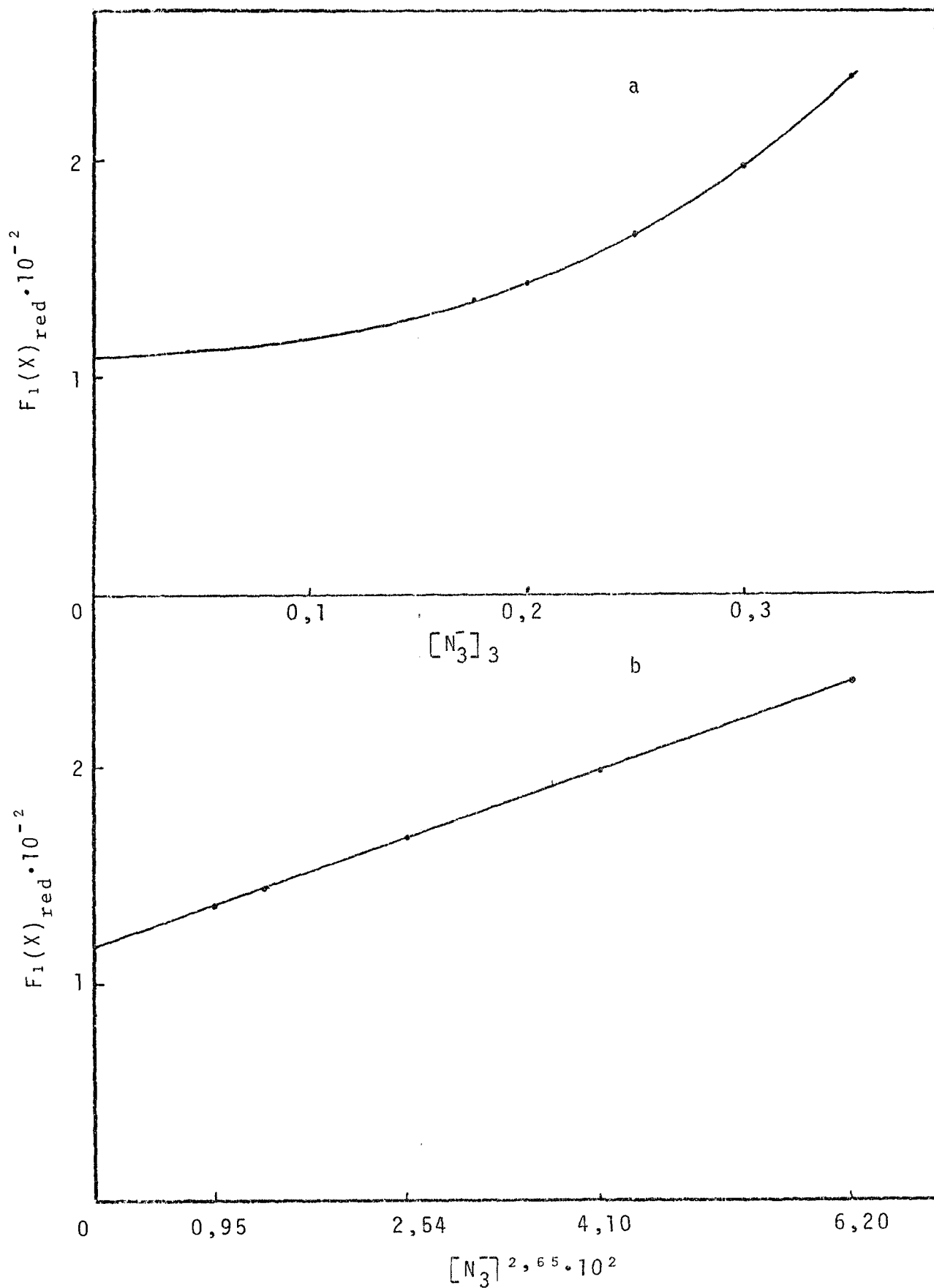


FIGURA IV.13 - a) Extrapolação da Função  $F_1(X)$ .

b) Extrapolação da Função  $F_1(X)$  linearizada.

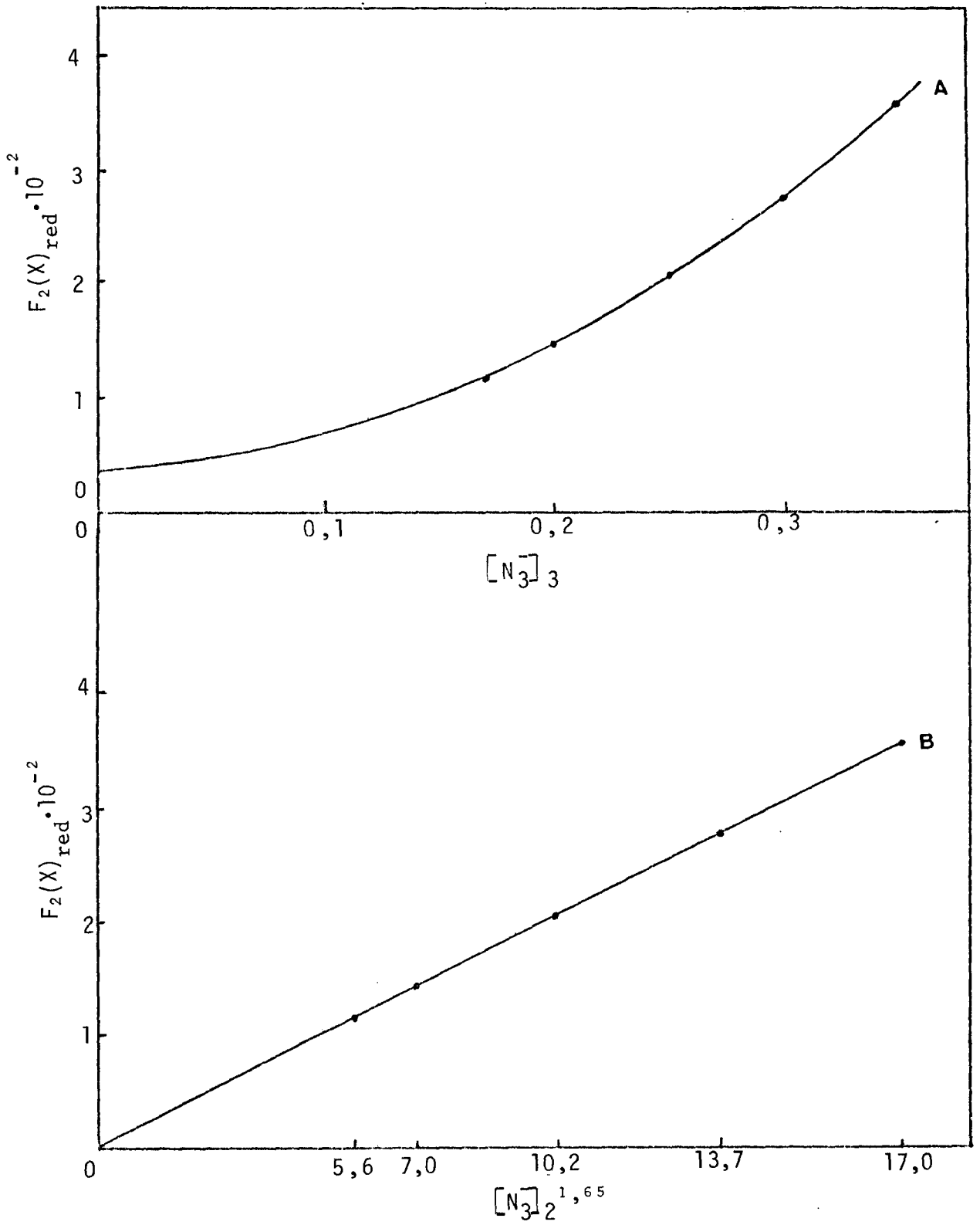


FIGURA IV.14 - Extrapolação e Linearização da função  $F_2(X)$ .

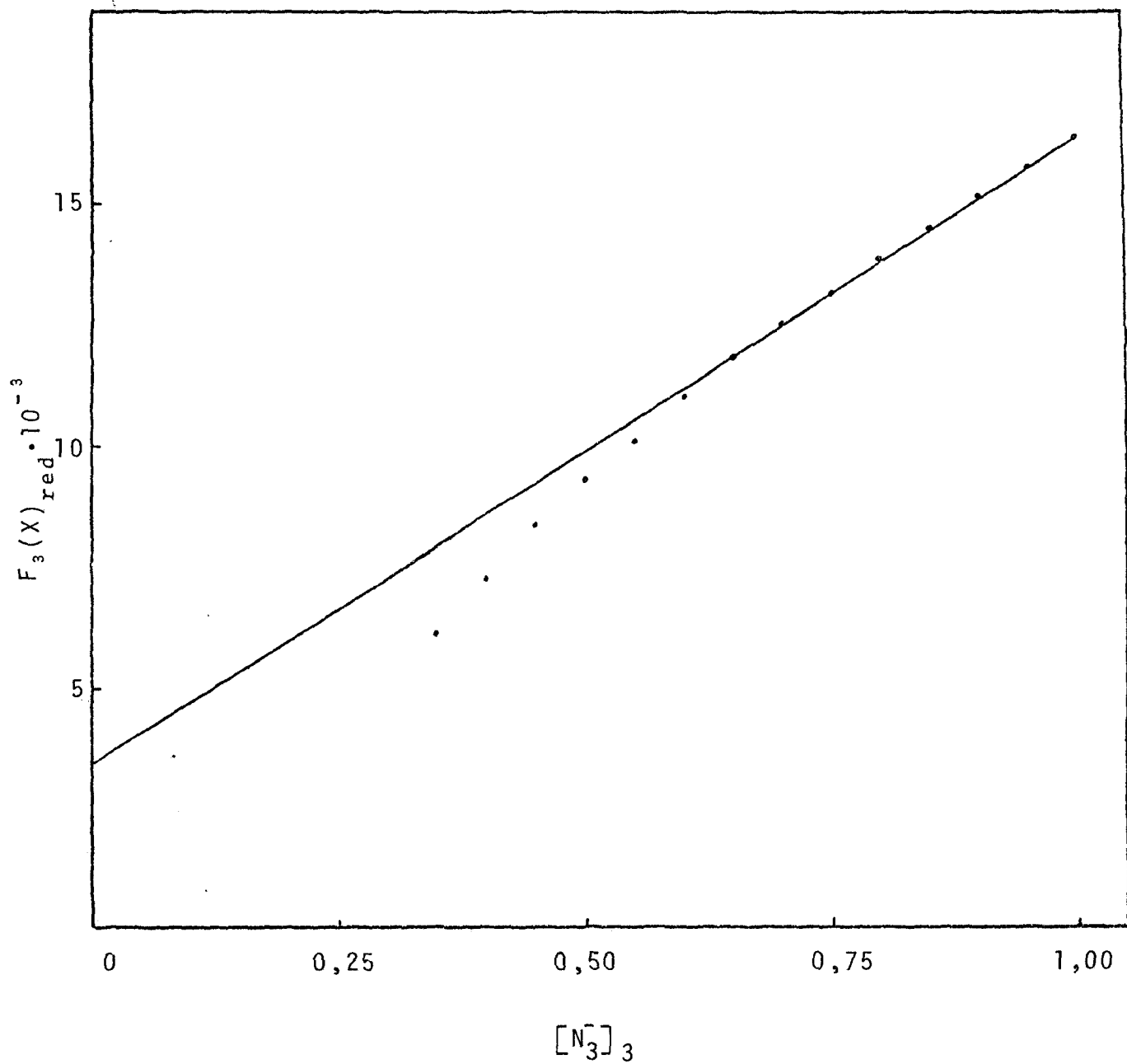


FIGURA IV.15 - Extrapolação da função  $F_3(X)_{red}$  vs  $[N_3^-]_3$ .

$$\beta_3 = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_3^{-2}]}{[\text{UO}_2^+][\text{N}_3^-]^3} = 6,57 \cdot 10^2 \text{ M}^{-3} \quad K_3 = 3,93 \cdot 10^2 \quad \text{Eq. IV.32}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{UO}_2(\text{N}_3)_4^{-3}]}{[\text{UO}_2^+][\text{N}_3^-]^4} = 1,17 \cdot 10^3 \text{ M}^{-4} \quad K_4 = 1,78 \quad \text{Eq. IV.33}$$

O cálculo matricial não foi satisfatório talvez pelo fato de faltarem dados de  $F_0(X)$  em função de  $[\text{N}_3^-]_3$  na região abaixo de 0,175 M do ligante.

A Figura IV.16 proveniente da Tabela IV.14 mostra o diagrama de composição do sistema  $\text{UO}_2^+/\text{N}_3^-$ .

TABELA IV.14 - Composição dos Complexos de  $\text{UO}_2^+$  com Azoteto.

$[\text{N}_3^-]_3$	% $\text{UO}_2^+$	% $\text{UO}_2\text{N}_3$	% $\text{UO}_2(\text{N}_3)_2^{-}$	% $\text{UO}_2(\text{N}_3)_3^{2-}$	% $\text{UO}_2(\text{N}_3)_4^{3-}$
$7,80 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^1$	$4,75 \cdot 10^1$	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$
$1,56 \cdot 10^{-2}$	$3,61 \cdot 10^1$	$6,37 \cdot 10^1$	$1,39 \cdot 10^{-2}$	$8,34 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$
$3,125 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^1$	$7,80 \cdot 10^1$	$3,51 \cdot 10^{-2}$	$4,31 \cdot 10^{-1}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$
$6,25 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^1$	$8,60 \cdot 10^1$	$7,73 \cdot 10^{-2}$	1,90	$2,12 \cdot 10^{-1}$
$1,25 \cdot 10^{-1}$	5,85	$8,48 \cdot 10^1$	$1,53 \cdot 10^{-1}$	7,51	1,67
$2,50 \cdot 10^{-1}$	2,22	$6,45 \cdot 10^1$	$2,32 \cdot 10^{-1}$	$2,28 \cdot 10^1$	$1,06 \cdot 10^1$
$5,00 \cdot 10^{-1}$	$4,66 \cdot 10^{-1}$	$2,70 \cdot 10^1$	$1,94 \cdot 10^{-1}$	$3,83 \cdot 10^1$	$3,41 \cdot 10^1$
1,00	$5,14 \cdot 10^{-2}$	5,96	$8,58 \cdot 10^{-2}$	$3,77 \cdot 10^1$	$6,01 \cdot 10^1$
2,00	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$9,58 \cdot 10^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^1$	$7,73 \cdot 10^1$

A Tabela IV.13 mostra também os valores de  $F_0(X)_{\text{red}}$  calculados com as constantes. O confronto desses valores com aqueles da 4ª coluna, que deram origem ao cálculo das constantes levaram a um desvio médio relativo de 1,5%.

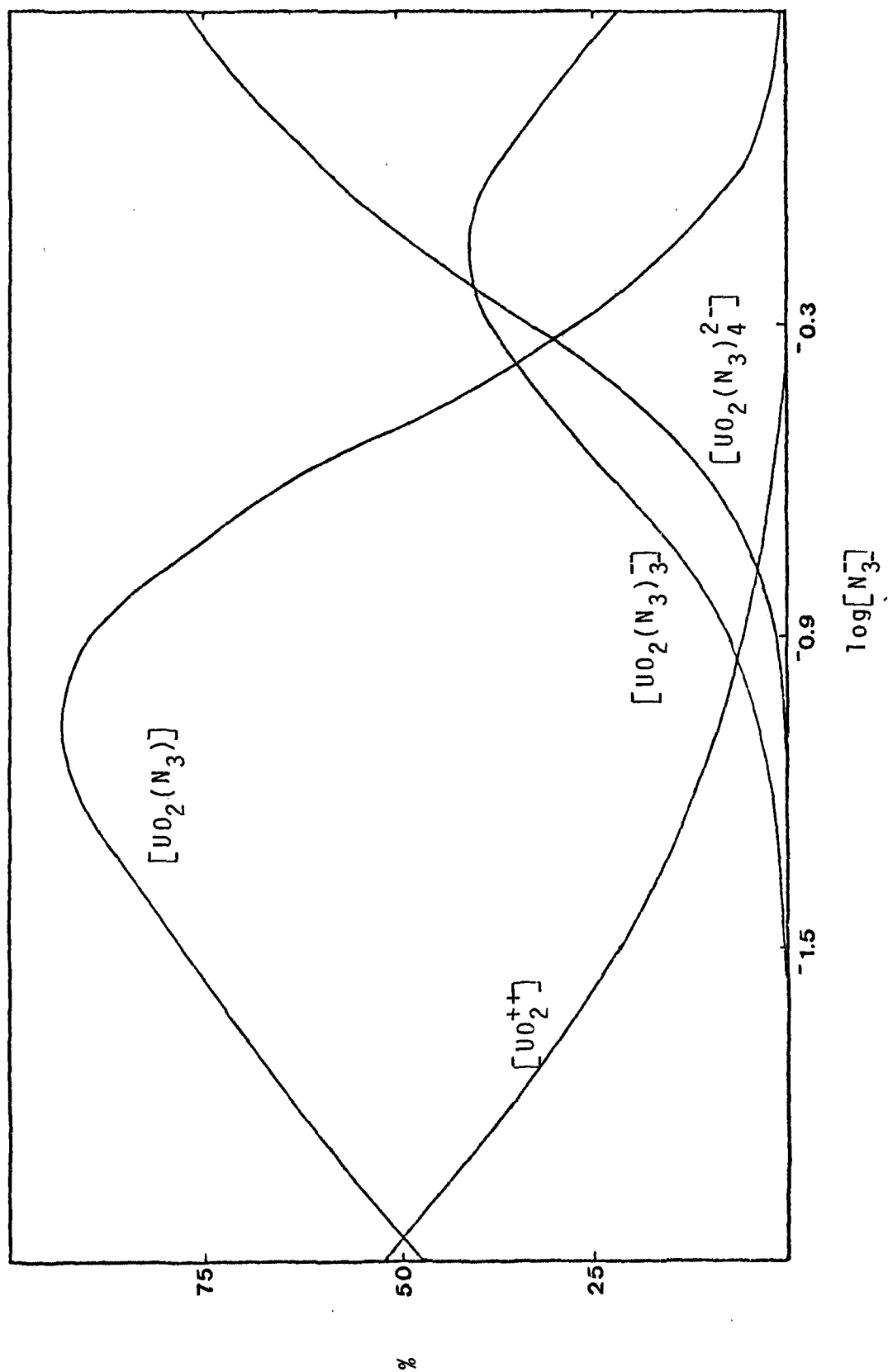


FIGURA IV.16 - Diagrama de Composição do Sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ .

IV.12. ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO SISTEMA  $UO_2^{++}/SCN^-$ 

No Capítulo II.12 discutiu-se o fundamento do processo competitivo para estudos de complexos de tiocianato, usando-se o sistema  $SCN^-$ ,  $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg^0$  como eletrodo indicador para o anion  $SCN^-$ . Os problemas potenciométricos que poderiam surgir pela adição de uranilo às soluções de medida foram discutidos no Capítulo III.4.

Ficou claro que havia conveniência de usar nas soluções em estudo uma concentração de  $Hg(SCN)_4^{2-}$  10 mM em vez de 1,0 mM, como foi usado nos estudos iniciais. Quanto ao uranilo, sua concentração foi diminuída para 75 e 50 mM. Nessas condições foram observadas leituras potenciométricas bem estáveis, utilizando-se o eletrodo gotejante de mercúrio na presença e na ausência de uranilo. A célula utilizada foi a mesma mencionada no Capítulo II.12, e uranilo foi adicionado no compartimento do eletrodo indicador. Maiores detalhes desse procedimento estão descritos na Parte Experimental do presente trabalho.

A Figura IV.17 mostra a variação de potencial  $E_x$  do eletrodo gotejante com a concentração analítica do tiocianato\* na ausência ou presença de uranilo 50 mM ou 75 mM. A base do processo gráfico para avaliar  $\bar{n}$  está mostrada na referida figura, onde se observa que para um certo potencial, define-se três posições a, b e c sobre o eixo das abcissas.

---

\* Esta concentração analítica não inclui o tiocianato ligado ao mercúrio para formar  $Hg(SCN)_4^{2-}$ , ela representa a concentração de equilíbrio ou está somada ao tiocianato ligado ao uranilo.

Estes pontos assinalados correspondem respectivamente ao tiocianato de equilíbrio  $[\text{SCN}^-]_2$  e as outras concentrações iniciais  $[\text{SCN}^-]_1$  na presença de  $\text{UO}_2^{++}$  50 e 75 mM. O uso da Equação II.94 do Capítulo II.14, leva ao cálculo de

$$\bar{n} = \frac{[\text{SCN}^-]_1 - [\text{SCN}^-]_2}{C_{\text{UO}_2^{++}}} \quad \text{Eq. IV.34}$$

A Tabela IV.15 reúne os dados referentes a obtenção de  $\bar{n}$  por via gráfica com base nas três curvas da Figura IV.17. Observaram-se diferenças de  $\bar{n}$  provenientes das duas curvas, diferenças estas atribuíveis ao erro do processo gráfico. Na verdade os valores de  $\bar{n}$  estão sujeitos a um pequeno erro. Foram colocados em gráfico, a média das duas séries em função da concentração de  $[\text{SCN}^-]_2$  e a melhor curva foi traçada desde a origem, onde se tem  $\bar{n} = 0$  para  $[\text{SCN}^-]_2 = 0$ . Sobre esta curva foram tomados diversos pontos para integração conforme foi descrito no Capítulo II.15, para se achar  $F_0(X)$ .

Desses valores foram obtidos os valores de  $F_1(X)$ , procedendo-se a análise gráfica como foi amplamente descrita na Parte II.

O processo gráfico não deu bons resultados pois algumas extrapolações foram difíceis, especialmente a de  $\beta_2$ . Porém, ficou evidenciado que havia quatro complexos sucessivos.

O cálculo matricial por nivelamento das equações simultâneas, reagrupadas em quatro equações nos levou as constantes de equilíbrio apresentadas na Tabela IV.16.

TABELA IV.15 - Dados para obtenção de  $\bar{n}$  no Estudo Potenciométrico do Sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ .

E(X) (mV)	$[SCN^-]_2$ (M) sem $UO_2^{++}$	$[SCN^-]_1$ (M)		$\bar{n}$ $UO_2^{++}=50mM$	$\bar{n}$ $UO_2^{++}=75mM$	$\bar{n}$ médio
		$UO_2^{++}=50mM$	$UO_2^{++}=75mM$			
+50	0,040		0,064		0,32	0,32
+40	0,052		0,082		0,40	0,40
+30	0,064	0,096	0,104	0,64	0,53	0,59
+20	0,076	0,116	0,128	0,80	0,69	0,75
+10	0,092	0,140	0,158	0,96	0,88	0,92
0,0	0,120	0,170	0,192	1,00	0,96	0,98
-10	0,148	0,208	0,232	1,20	1,12	1,16
-20	0,184	0,252	0,280	1,36	1,28	1,32
-30	0,234	0,304	0,336	1,40	1,36	1,38
-40	0,288	0,364	0,408	1,52	1,60	1,56
-50	0,352	0,432	0,488	1,60	1,81	1,71
-60	0,428	0,514	0,580	1,72	2,02	1,87
-70	0,520	0,620	0,692	2,00	2,29	2,15
-80	0,632	0,746	0,832	2,28	2,67	2,48
-90	0,772	0,900	0,984	2,56	2,82	2,69
-100	0,944	1,080	1,172	2,72	3,04	2,88
-110	1,148	1,288	1,400	2,80	3,36	3,08
-120	1,380	1,540	1,648	3,20	3,57	3,39
-130	1,660	1,830	1,924	3,40	3,42	3,46

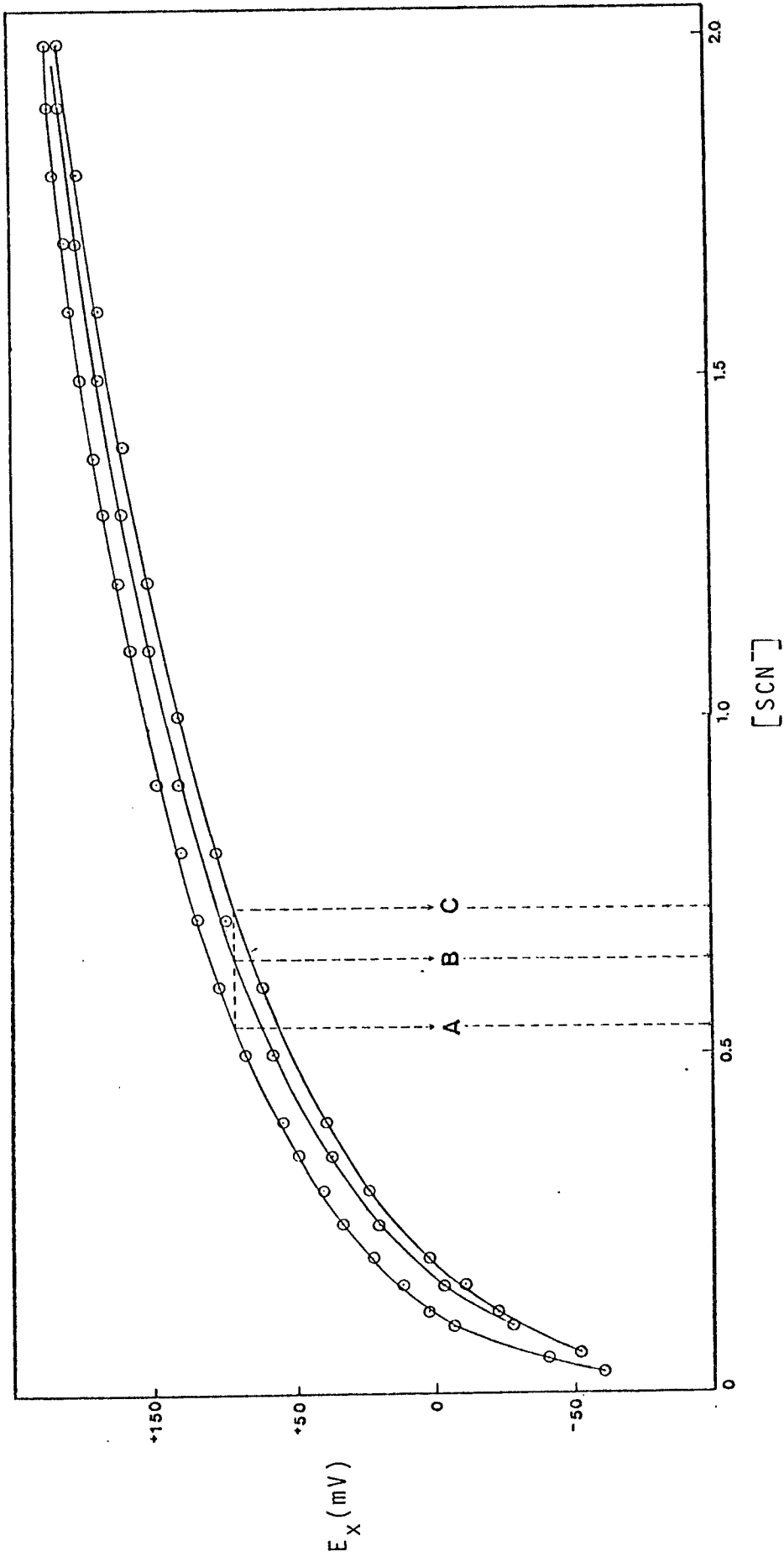


FIGURA IV.17 - Variação do Potencial,  $E_x$ , do EGM vs ECS para várias concentrações de  $SCN^-$ .  
 A) Ausência de  $UO_2^{++}$ ; B)  $[UO_2^{++}] = 50$  mM; C)  $[UO_2^{++}] = 75$  mM.

TABELA IV.16 - Valores de  $\beta_n$  obtidos por meio de Cálculos Matriciais por Nivelamento.

$\beta_1 = \frac{[UO_2(SCN)^+]}{[UO_2^{++}][SCN^-]} = 7,74 \text{ M}^{-1}$	$K_1 = 7,74$
$\beta_2 = \frac{[UO_2(SCN)_2]}{[UO_2^{++}][SCN^-]^2} = 23,8 \text{ M}^{-2}$	$K_2 = 3,07$
$\beta_3 = \frac{[UO_2(SCN)_3^-]}{[UO_2^{++}][SCN^-]^3} = 28,1 \text{ M}^{-3}$	$K_3 = 1,22$
$\beta_4 = \frac{[UO_2(SCN)_4^{-2}]}{[UO_2^{++}][SCN^-]^4} = 53,9 \text{ M}^{-4}$	$K_4 = 1,92$

A linearização de curva foi aplicada à extrapolação de  $\beta_1$  e  $\beta_2$  mas os resultados foram comparáveis aos resultados obtidos por cálculos matriciais e por esse motivo não serão relatados.

É importante notar que realmente se evidenciam a presença do quarto complexo, não mencionados em estudos anteriores, conforme discutido amplamente na parte introdutória, Capítulo I.3.

Há grande discordância com relação aos valores anteriormente determinados. A Tabela IV.17 mostra aproximação razoável dos valores obtidos para  $\beta_1$  por AHRLAND<sup>(39)</sup> e os de DAVIES et al<sup>(41)</sup>, por método espectrofotométrico, de razoável

aplicação para sistemas de um componente. A aplicação do método espectrofotométrico a sistema de apenas um componente.

A aplicação do método espectrofotométrico a sistema contendo várias espécies raramente leva a bons resultados. Os valores obtidos por BANERJEA e TREPETHI<sup>(40)</sup> parecem totalmente discordantes em relação aos valores seguintes de  $\beta_2$  e  $\beta_3$ , cabendo mencionar não serem os métodos de resina de troca iônica confiáveis para tais estudos. Nenhum deles mencionam a existência do quarto complexo.

TABELA IV.17 - Comparações dos Valores de  $\beta_n$  obtidos por diferentes autores, com os resultados do presente trabalho, para o Sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ .

Autores	Referência	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	Método
Presente Trabalho	--	7,7	24	28	54,0	Potenciometria Indireta
Ahrland	16	5,7	5,5	15	--	Espectrofotométrico
Banerjea Tripathi	18	0,05	11,2	12	--	Resina de troca iônica
Davies Monk	19	8,55	--	--	--	Espectrofotométrico

É oportuno mencionar que considerável experiência foi adquirida nas últimas duas décadas sobre determinação de constantes de equilíbrio, especialmente quanto ao processo de cálculo, conforme se enfatizou em alguns Capítulos da Parte II.

As discrepâncias acima podem estar ligadas a métodos inadequados de medidas, processos de cálculo utilizados ou a faixa de variação de concentração do ligante. Acredita-se que o presente processo de medida e cálculo tenha levado a valores das constantes mais reais. É perfeitamente possível a presença de quatro ligantes de tiocianato no cátion uranilo, sem impedimento estérico como pode ocorrer com outros grupos. O valor de  $\beta_3$  mostrou-se superior ao de  $\beta_2$  o que tem sido observado em outros estudos, quando os complexos de azoteto quase sempre mostram um valor mais baixo de  $\beta_3$  que  $\beta_2$ , caso do Cd(II) e Zinco(II).

A Figura IV.18 com os dados da Tabela IV.18, traz o diagrama de composição do sistema onde se observa que a espécie de dois ligantes, atinge uma contribuição porcentual máxima em 0,4 M do ligante. Essa seria a região mais conveniente para a extração com solvente da espécie neutra  $UO_2(SCN)_2$ . A Figura IV.19 traz o diagrama de distribuição na forma usual, ou seja, logarítmica.

TABELA IV.18 - Dados para o Diagrama de Composição do Sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ . Estudos Potencio-  
métricos.

$[SCN^-]$	$\log [SCN^-]$	% $UO_2^{++}$	% $UO_2(SCN)^+$	$UO_2(SCN)_2$	$UO_2(SCN)_3^-$	$UO_2(SCN)_4^{--2}$
0,0442	-1,3547	$7,19 \cdot 10^1$	$2,45 \cdot 10^1$	3,37	$1,74 \cdot 10^{-1}$	$1,49 \cdot 10^{-1}$
0,0625	-1,2041	$6,32 \cdot 10^1$	$3,04 \cdot 10^1$	5,92	$4,31 \cdot 10^{-1}$	$5,21 \cdot 10^{-1}$
0,0884	-1,0536	$5,29 \cdot 10^1$	$3,60 \cdot 10^1$	9,92	1,02	$1,74 \cdot 10^{-1}$
0,1250	-0,9031	$4,16 \cdot 10^1$	$4,00 \cdot 10^1$	$1,56 \cdot 10^1$	2,27	$5,48 \cdot 10^{-1}$
0,1768	-0,7525	$3,01 \cdot 10^1$	$4,10 \cdot 10^1$	$2,26 \cdot 10^1$	4,66	1,59
0,2500	-0,6021	$1,97 \cdot 10^1$	$3,79 \cdot 10^1$	$2,95 \cdot 10^1$	8,62	4,16
0,5000	-0,3010	5,64	$2,17 \cdot 10^1$	$3,38 \cdot 10^1$	$1,97 \cdot 10^1$	$1,90 \cdot 10^1$
0,7071	-0,1505	2,39	$1,30 \cdot 10^1$	$2,87 \cdot 10^1$	$2,36 \cdot 10^1$	$3,23 \cdot 10^1$
1,0000	0,0000	$8,72 \cdot 10^{-1}$	6,71	$2,09 \cdot 10^1$	$2,44 \cdot 10^1$	$4,71 \cdot 10^1$
1,4120	+0,1505	$2,82 \cdot 10^{-1}$	3,07	$1,35 \cdot 10^1$	$2,23 \cdot 10^1$	$6,08 \cdot 10^1$
2,0000	+0,3010	$8,33 \cdot 10^{-2}$	1,28	7,80	$1,87 \cdot 10^1$	$7,20 \cdot 10^1$

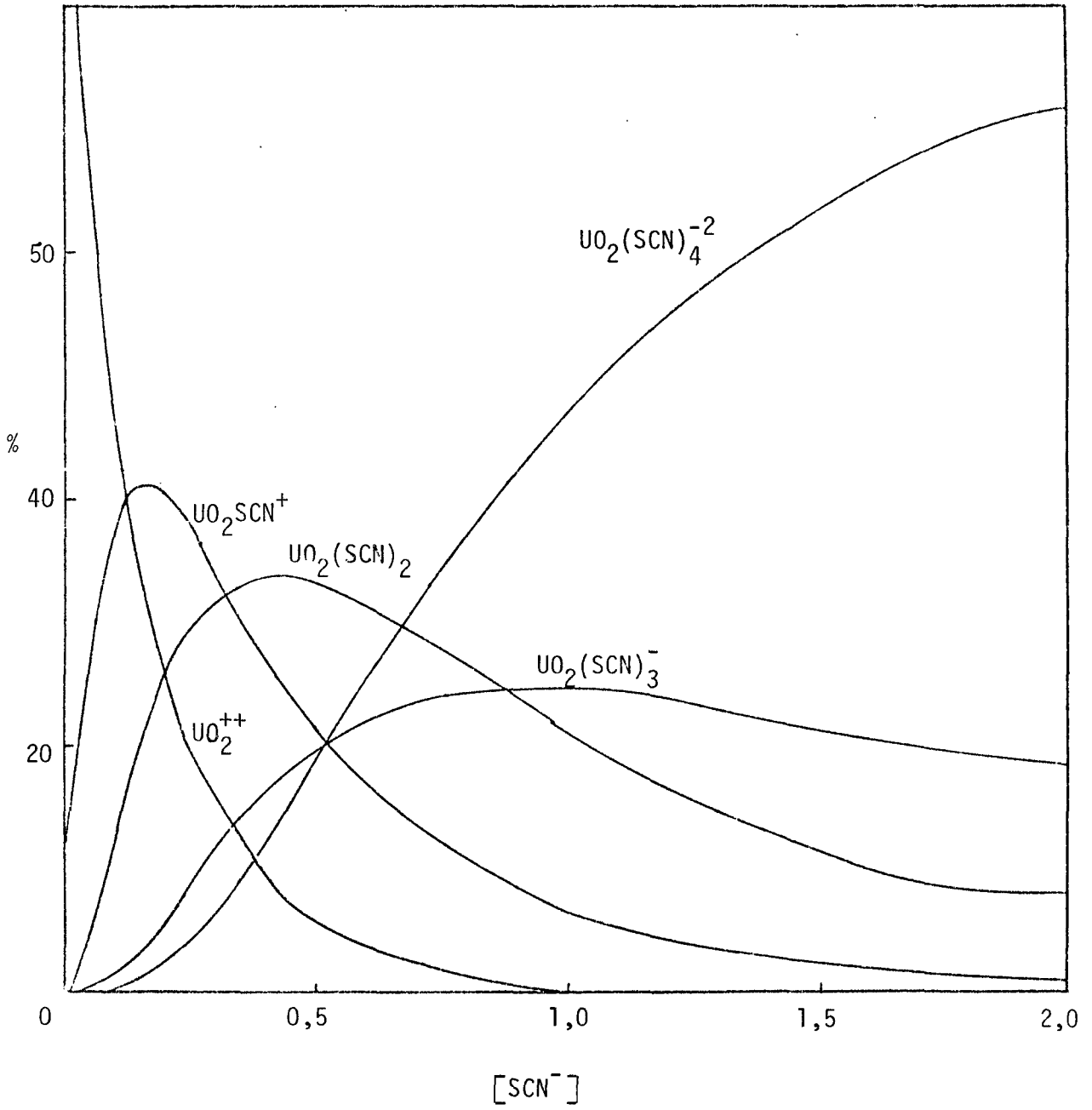


FIGURA IV.18 - Diagrama de Composição do sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ .

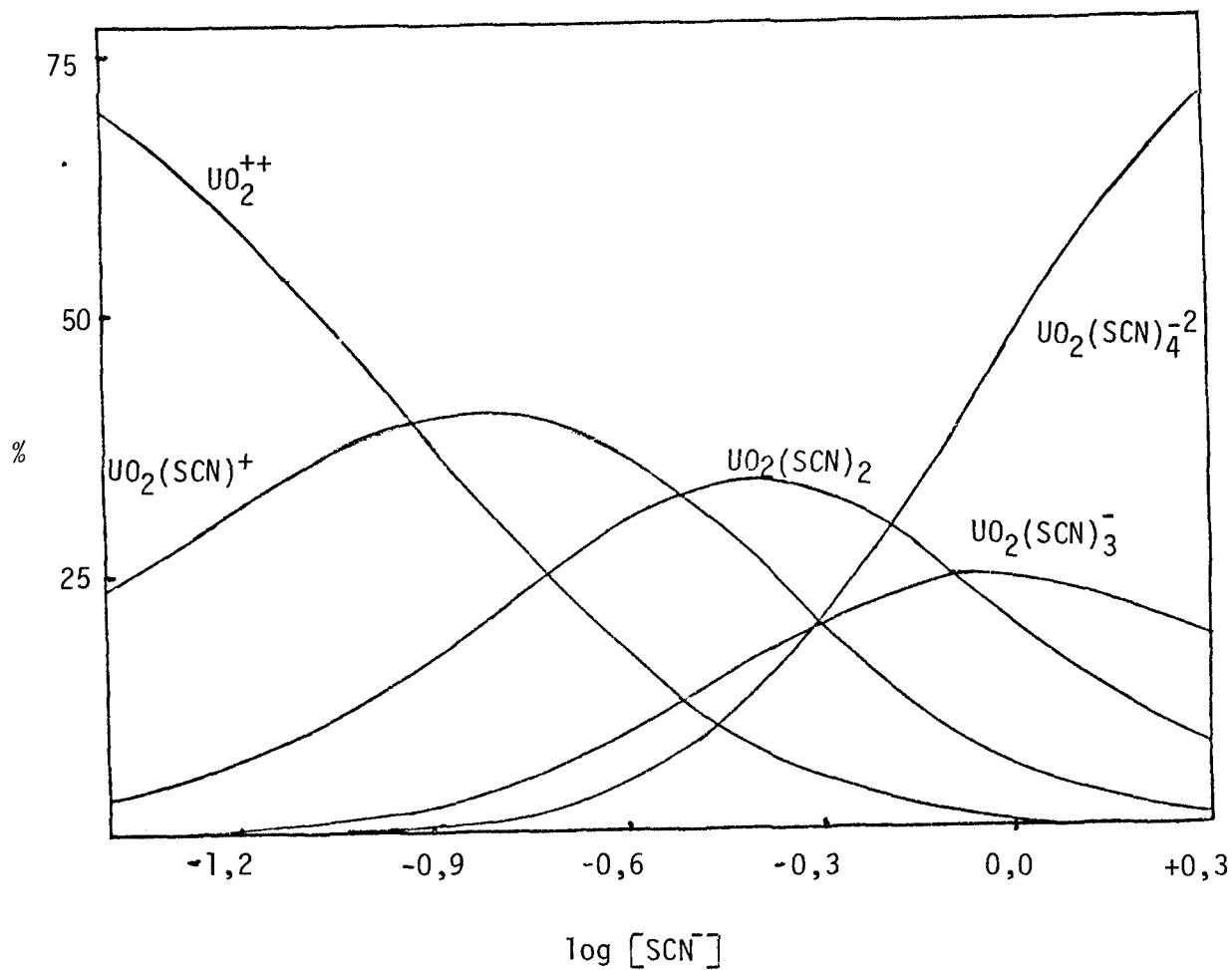


FIGURA IV.19 - Diagrama de distribuição percentual das espécies presentes no sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ .

PARTE V - ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DOS SISTEMAS  $UO_2^{++}/N_3^-$  E  
 $UO_2^{++}/SCN^-$ .

## V.1. ESTUDOS PRELIMINARES E BASES PARA A DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO ION URANILO EM AZOTETO

Na introdução, discutiu-se o que havia na literatura sobre a reação  $UO_2^{++}/N_3^-$  e  $UO_2^{++}/SCN^-$ . Deve-se destacar o fato de serem esses estudos incompletos, e realizados na região do espectro visível.

Despertou particular interesse para os objetivos do presente trabalho, o comportamento do cátion uranilo já estudado de maneira sucinta por FEINSTEIN<sup>(31)</sup> e SHERIFF et al (28-30). Um dos objetivos da presente tese, foi inicialmente, desenvolver aplicações analíticas para o uranilo, utilizando métodos espectrofotométricos, pelo fato das soluções contendo azoteto, apresentarem alta sensibilidade comparativamente a outros complexantes, tais como: tiocianato, acetato e tartarato; apresentando ainda essas soluções elevada estabilidade de cor.

Por diversas razões essa parte do estudo não foi completada, estando ainda em desenvolvimento, em colaboração, por outro pesquisador do Grupo de Química Analítica do Instituto de Química - USP, J.F. de ANDRADE<sup>(133)</sup>. Entretanto,

desses estudos preliminares saíram resultados interessantes cujas características são descritas sucintamente, pois o assunto desvia muito do estudo dos equilíbrios envolvidos nesse sistema, e fogem totalmente dos objetivos iniciais. Resumidamente, foram os seguintes resultados que merecem alguns comentários, por serem objetos de futuras investigações:

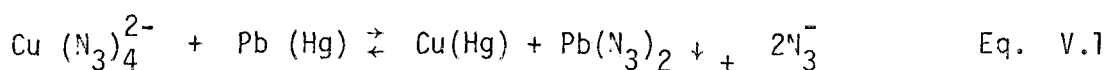
1) Quer na região do visível, quer na região do ultra-violeta, os íons Fe(III e Cu II) interferem mutuamente e na determinação espectrofotométrica do uranilo, U(VI).

2) Esses três elementos absorvem no ultra-violeta, como contivessem um extenso espectro de transferência de carga observado na região do visível.

3) A literatura não fazia qualquer menção aos máximos observados no ultra-violeta para o uranilo e Fe(III) em azoteto. A sensibilidade desses máximos é consideravelmente superior aos observados na região do visível ou próximo dela, em torno de 400 nm.

4) Tanto Fe(III) como o uranilo em tiocianato se observa um pico no ultra-violeta com sensibilidade muito superior a do visível.

5) A interferência do Cobre (II) nas soluções contendo uranilo e Fe (III) em azoteto é facilmente eliminada por agitações com soluções com amálgama de chumbo.



O azoteto de chumbo é facilmente eliminado por cen -

trifugação. O complexo de Fe(III) (cor vermelho  $\lambda_{\text{max}}$  446) sofre pequena descoloração por reoxidação rápida.

6) A descoloração de Fe(III) foi tentada com fluoreto sem resultado, em meio aquoso. Porém em meio acetona-água, pequenas concentrações de fluoreto tem um efeito muito mais marcante que em meio aquoso. Nessas condições o Cu (II) praticamente não é afetado, o que pode ser também um método para eliminar a interferência de Fe(III) no espectro do Cu(II). O espectro de uranilo é ligeiramente afetado nessas condições.

A determinação simultânea de Cobre(II) e Ferro(III) em azoteto e a determinação de Cobre(II) em alta concentração de Ferro(III), está sendo estudada, por ANDRADE<sup>(133)</sup>. Neste caso foi possível a eliminação deste interferente, agitando-se a solução com o NaF sólido (de pequena solubilidade em meio acetona-água), provocando a precipitação de  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$ . Esta bem poderia ser uma forma de eliminar a interferência de Fe(III) em uranilo, em meio acetona-água, aproveitando a experiência adquirida no estudo dos sistemas  $\text{Fe(III)/N}_3^-$  e  $\text{Cu(II)/N}_3^-$ .

O presente trabalho desviou para o estudo dos equilíbrios e aproveitamento das constantes de equilíbrio para se conseguir analisar com certa exatidão as medidas espectrofotométricas do uranilo em soluções de azoteto e tiocianato, e chegar aos valores de absortividades molares em sistemas de vários componentes, por não se dispor de suficiente exatidão nas medidas espectrofotométricas. A complexidade do sistema se encontra aumentada pelo duplo número de incógnitas, além

das absorptividades molares,  $\epsilon_n$ , surgem como incógnitas as constantes de formação dos complexos. Tentar resolver estes sistemas para ambos tipos de incógnitas como tem sido feito geralmente, não parece ser uma atitude sensata. É muito mais razoável tentar estudar os equilíbrios separadamente, eliminando-se assim grande número de incógnitas. Artifícios desse tipo foram usados no sistema  $\text{Cu(II)/N}_3^-$  (134), com bons resultados.

## V.2. EQUAÇÃO PARA UM SISTEMA DE MUITOS COMPONENTES E MÉTODO GRÁFICO DE ANÁLISE

O sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$  e  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$  em que vários complexos se formam, apresentam como características espectrofotométricas na região de estudo:

- a) a não absorção pelo ligante;
- b) pequena absorção por  $\text{UO}_2^{++}$  não complexado;
- c) forte absorção pelos complexos, que aumenta com o número de ligantes;
- d) deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de onda maiores a medida que aumenta a concentração do ligante.

Para um certo comprimento de onda a absorbância medida é dada pela expressão das Leis de Beer-Lambert-Bonger:

$$A = \bar{\epsilon} b C_{\text{UO}_2^{++}} \quad \text{Eq. V.2}$$

em que  $\bar{\epsilon}$  é a absorptividade molar média do urânio no meio complexante;  $b$  é a espessura da célula, em cm, sendo usualmente de 1,000 cm. Nessas condições, e para fim de simplificação, tem-se:

$$A = \bar{\epsilon} \cdot C_{UO_2^{++}} \quad \text{Eq. V.3}$$

A concentração analítica do urânio,  $C_{UO_2^{++}}$ , na presença do complexante anionico  $L^-$  (azoteto ou tiocianato) é:

$$C_{UO_2^{++}} = [UO_2^{++}] + [UO_2L^+] + \dots [UO_2L_j^{(j-2)-}] \quad \text{Eq. V.4}$$

Tendo em vista as constantes de formação  $\beta_n$ , dos complexos sucessivos, chega-se a (ver Parte II):

$$C_{UO_2^{++}} = [UO_2^{++}] [1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_j[L]^j] = [UO_2^{++}] F_0(X) \quad \text{Eq. V.5}$$

A absorbancia medida é a soma das absorbancias de todas as espécies presentes, as quais, pela Lei de Beer-Lambert-Bonger permite chegar a seguinte expressão:

$$A = \epsilon^0[UO_2^{++}] + \epsilon_1[UO_2L^+] + \dots + \epsilon_j[UO_2L_j^{(j-2)-}] \quad \text{Eq. V.6}$$

Relacionando-se as concentrações das espécies com as constantes de formação e rearranjando, tem-se:

$$A = [UO_2^{++}] \left( \epsilon^0 + \epsilon_1\beta_1[L] + \dots + \epsilon_j\beta_j[L]^j \right) \quad \text{Eq. V.7}$$

Combinando-se as Equações IV.3 com IV.5 e IV.7, tem-se finalmente:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon^0 + \epsilon_1 \beta_1 [L] + \epsilon_2 \beta_2 [L]^2 + \dots + \epsilon_j \beta_j [L]^j}{F_0(X)} \quad \text{Eq. V.8a}$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon^0 + \epsilon_1 \beta_1 [L] + \dots + \epsilon_j \beta_j [L]^j}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_j [L]^j} \quad \text{Eq. V.8b}$$

Quando na solução do ligante se adiciona  $UO_2^{++}$  então a Equação V.8a, se converte em:

$$\Delta \bar{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon_1 + \beta_1 [L] + \dots + \Delta \epsilon_j \beta_j [L]^j}{F_0(X)} \quad \text{Eq. V.9}$$

ou ainda

$$\Delta \bar{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon_1 + \beta_1 [L] + \dots + \Delta \epsilon_j \beta_j [L]^j}{1 + \beta_1 [L] + \dots + \beta_j [L]^j} \quad \text{Eq. V.10}$$

YASTMIRSKY<sup>(56)</sup> propôs um processo gráfico baseado no uso de funções subsidiárias das Equações V.8a e V.8b acima para analisar em termos de  $\epsilon_n$  e  $\beta_n$ .

A aplicação ao sistema cobre (II)/azoteto, de características espectrofotométricas muito favoráveis, mostrou a inconveniência do uso de tal método devido ao grande número de incógnitas.

Um processo gráfico mais conveniente, como o usado

nesse trabalho, baseia-se no conhecimento prēvio das constantes.

Assim, rearranjando a Equaçāo V.8a e dividindo por  $[L^-]$  chega-se a funçāo subsidiāria  $\phi_1$ :

$$\phi_1 = \frac{\bar{\epsilon}F_0(X) - \epsilon_0}{[L^-]} = \epsilon_1\beta_1 + \epsilon_2\beta_2[L] + \dots + \epsilon_j\beta_j[L]^{j-1} \quad \text{Eq. V.11}$$

É evidente que:

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} \phi_1 = \epsilon_1\beta_1 \quad \text{Eq. V.12}$$

Por esse motivo a extrapolaçāo grāfica da curva em funçāo de  $[L^-]$  leva a  $\epsilon_1\beta_1$ . Como  $\beta_1$  ē conhecido, chega-se facilmente a  $\epsilon_1$ . A etapa seguinte, semelhantemente ao que se faz no tratamento grāfico de Ledem, para estudo de complexos, ē calcular a funçāo subsidiāria,  $\phi_2$ :

$$\phi_2 = \frac{\phi_1 - \epsilon_1\beta_1}{[L^-]} = \epsilon_2\beta_2 + \dots + \epsilon_j\beta_j[L]^{(j-2)} \quad \text{Eq. V.13}$$

A extrapolaçāo grāfica  $\phi_2$  vs  $[L]$  leva a  $\epsilon_2\beta_2$  de onde se calcula  $\epsilon_2$ . A penūltima funçāo deve seguir a equaçāo da reta:

$$\phi_{j-1} = \epsilon_{j-1}\beta_{j-1} + \beta_j\epsilon_j[L] \quad \text{Eq. V.14}$$

Os recursos de soluçāo matricial ou linearizaçāo de curva poderāo ser aplicados ao presente sistema como recurso

parcial ou total para a solução do sistema, como vem sendo feito nos estudos de equilíbrio.

Quando se usa urânio no branco ou quando se desconta  $\epsilon_0$  de  $\bar{\epsilon}$  tem-se as Equações já vistas, V.8a e V.8b, equivalentes as anteriores. Destas também se podem tirar as funções subsidiárias em função dos  $\Delta\epsilon_n$ ; por exemplo:

$$\phi_1 = \frac{\Delta\bar{\epsilon} F_0(X)}{[L^-]} = \Delta\epsilon_1\beta_1 + \Delta\epsilon_2\beta_2[L] + \dots + \Delta\epsilon_j\beta_j[L^-]^{j-1} \quad \text{Eq. V.15}$$

$$\phi_{j-1} = \frac{\phi_{j-2} - \Delta\epsilon_{j-2}\beta_{j-2}}{[L]} = \Delta\epsilon_{j-1}\beta_{j-1} + \Delta\epsilon_j\beta_j[L] \quad \text{Eq. V.16}$$

Essas equações são apenas ligeiramente diferentes das outras, obtendo-se nas extrapolações de valores de  $\Delta\epsilon_n\beta_n$  em vez de  $\epsilon_n\beta_n$ .

### V.3. ANÁLISE DAS MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS NO SISTEMA $UO_2^{++}/N_3^-$

A Figura V.1 mostra os espectros ultra-violeta de duas soluções de urânio em azoteto de concentrações bem diferentes mostrando que o máximo de absorção tende para região 300-310 nm onde atinge elevada absortividade molar média, em torno de  $1.10^4 \text{ l.mol.cm}^{-1}$ . Não há dúvida que tal valor de  $\bar{\epsilon}$  é muito mais favorável ao trabalho analítico que as medidas feitas na região próxima ao visível em 380-400 nm.

A Tabela V.1 contém os dados experimentais de  $\bar{\epsilon}$

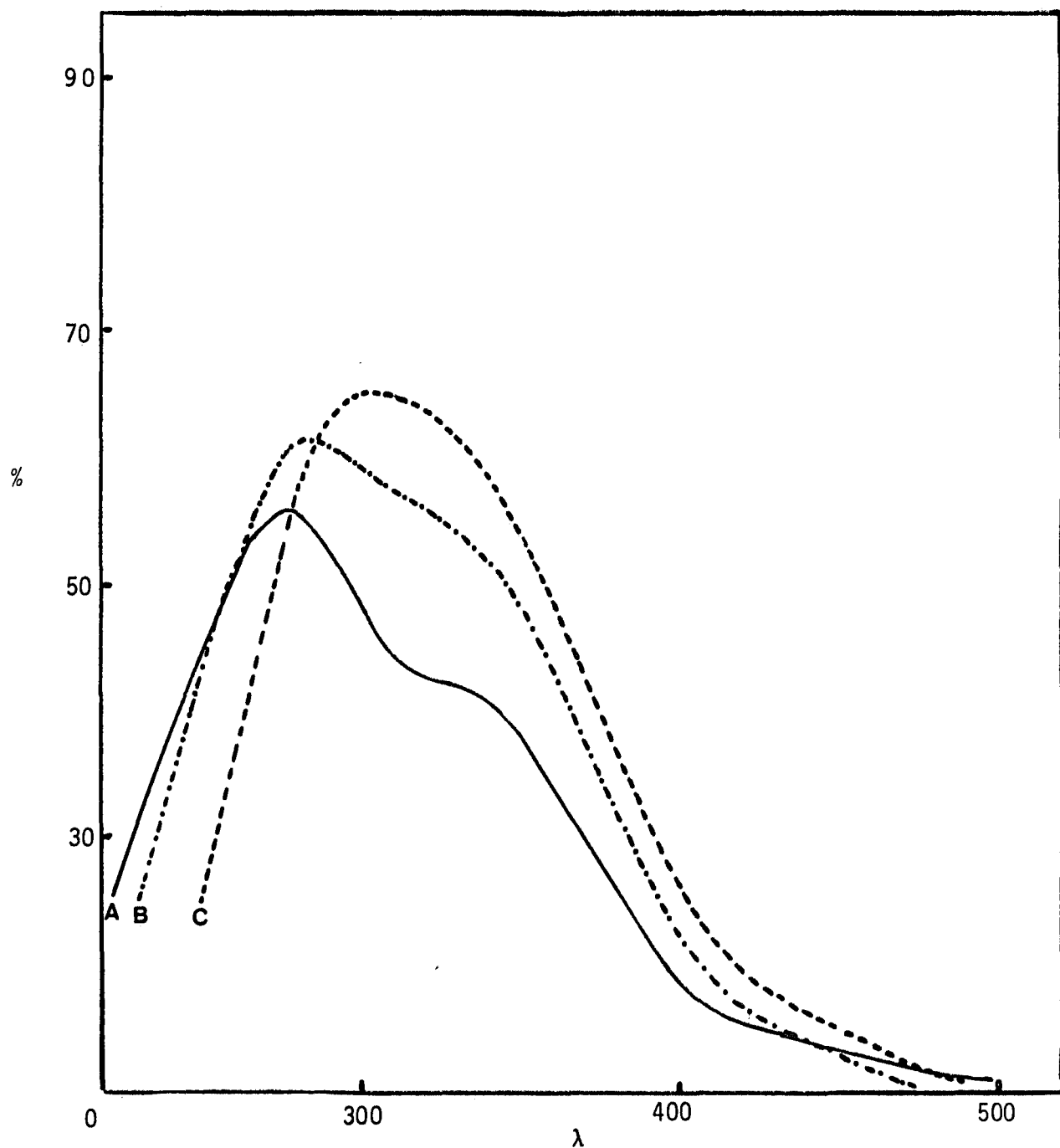


FIGURA V.1. Espectros U.V. do sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$  a diferentes valores de  $[\text{N}_3^-]$ , mostrando o deslocamento do máximo de absorvância para  $\lambda_s$  maiores. A)  $[\text{N}_3^-] = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; B)  $[\text{N}_3^-] = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; C)  $[\text{N}_3^-] = 3,85 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{UO}_2^{++}] = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{UO}_2^{++}] = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{UO}_2^+] = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

TABELA V.1 - Dados Experimentais de  $\bar{\epsilon}$  a Vários Comprimentos de Onda em Função da Concentração de Azoteto e o Número Médio de Ligantes ( $\bar{n}$ ).

$\bar{n}$	$UO^{++}$ (M)	$[N_3^-]_2$ (M)	$\bar{\epsilon}_{285}$	$\bar{\epsilon}_{290}$	$\bar{\epsilon}_{295}$	$\bar{\epsilon}_{100}$	$\bar{\epsilon}_{305}$	$\bar{\epsilon}_{310}$	$\bar{\epsilon}_{315}$
0,00	$7,31 \cdot 10^{-4}$	----	125,8	101	82	68	61	57	52
0,59	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$4,33 \cdot 10^{-3}$	1328	1292	1226	1168	1113	1076	1040
0,85	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$	1852	1768	1696	1608	1578	1452	1430
1,28	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	2138	2143	2148	2039	1989	1964	1900
1,45	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	2500	2456	2391	2298	2242	2188	2161
1,61	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	2833	2778	2711	2626	2601	2492	2462
2,03	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	3295	3282	3269	3172	3121	3056	2992
2,24	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$2,99 \cdot 10^{-2}$	3614	3627	3653	3666	3633	3588	3390
2,44	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-2}$	----	----	3666	3796	3809	3796	3735
2,71	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$5,77 \cdot 10^{-2}$	----	----	4534	4527	4520	4493	4245
2,97	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$8,54 \cdot 10^{-2}$	----	----	5195	5258	5250	5289	5281
3,22	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	----	----	5909	6036	6073	6054	6045
3,49	$9,15 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	----	----	----	6586	6630	6630	6586
3,76	$7,31 \cdot 10^{-5}$	$2,01 \cdot 10^{-1}$	----	----	----	4979	4856	5609	6115
3,99	$7,31 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-1}$	----	----	----	6429	6634	6744	6689
4,25	$7,31 \cdot 10^{-5}$	$2,86 \cdot 10^{-1}$	----	----	----	7209	7414	7469	7414
4,65	$7,31 \cdot 10^{-5}$	$3,72 \cdot 10^{-1}$	----	----	----	7934	7975	7729	7551
4,90	$7,31 \cdot 10^{-4}$	$4,43 \cdot 10^{-1}$	----	----	----	8235	8413	8427	8194

tirados de espectros tomados em diversas concentrações de azoteto. As concentrações de azoteto foram escolhidas ao acaso. Programa de cálculo descrito no Apêndice, permite cálculos das concentrações de azoteto com base nas constantes de formação de modo a ter valores de  $\bar{n}$  que variassem regularmente.

Os valores de  $\bar{n}$  não são inteiros (embora próximos dos valores inteiros) devido simplesmente a problemas experimentais de pipetagem de volumes de reagentes padronizados.

O sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$  é um sistema de grande complexidade para ser analisado espectrofotometricamente sem artifícios de cálculo. A primeira idéia para o tratamento dos dados foi verificar se havia alguma relação linear entre as medidas experimentais de  $\bar{\epsilon}$  (tomadas em diversas concentrações de azoteto) e o número médio de ligante,  $\bar{n}$ , calculado com as constantes de formação (Parte IV) e a concentração de azoteto de equilíbrio. Tal tipo de gráfico foi anteriormente empregado para  $\epsilon_{\max}$  no sistema  $Cu(II)/N_3^-$  (134) notando-se uma variação do coeficiente angular na região de  $\bar{n} = 2,5$ .

Foram aproveitados os dados experimentais do urânio obtidos em 310 nm para que se fizesse uma série de estudos de análise das absorptividades molares. A Figura V.2 mostra que existem duas relações lineares: uma entre os valores de  $\bar{\epsilon}$  e  $\bar{n}$  até  $\bar{n}$  igual a 2, e outra com os valores de  $\bar{n}$  superiores a 3, resultando no cruzamento das duas linhas em torno de  $n = 2,5$ . Este comportamento sugere que há uma intensificação da potencia de oscilação do fenômeno de transferência de carga, depois da entrada do segundo ligante, isto é, quando se

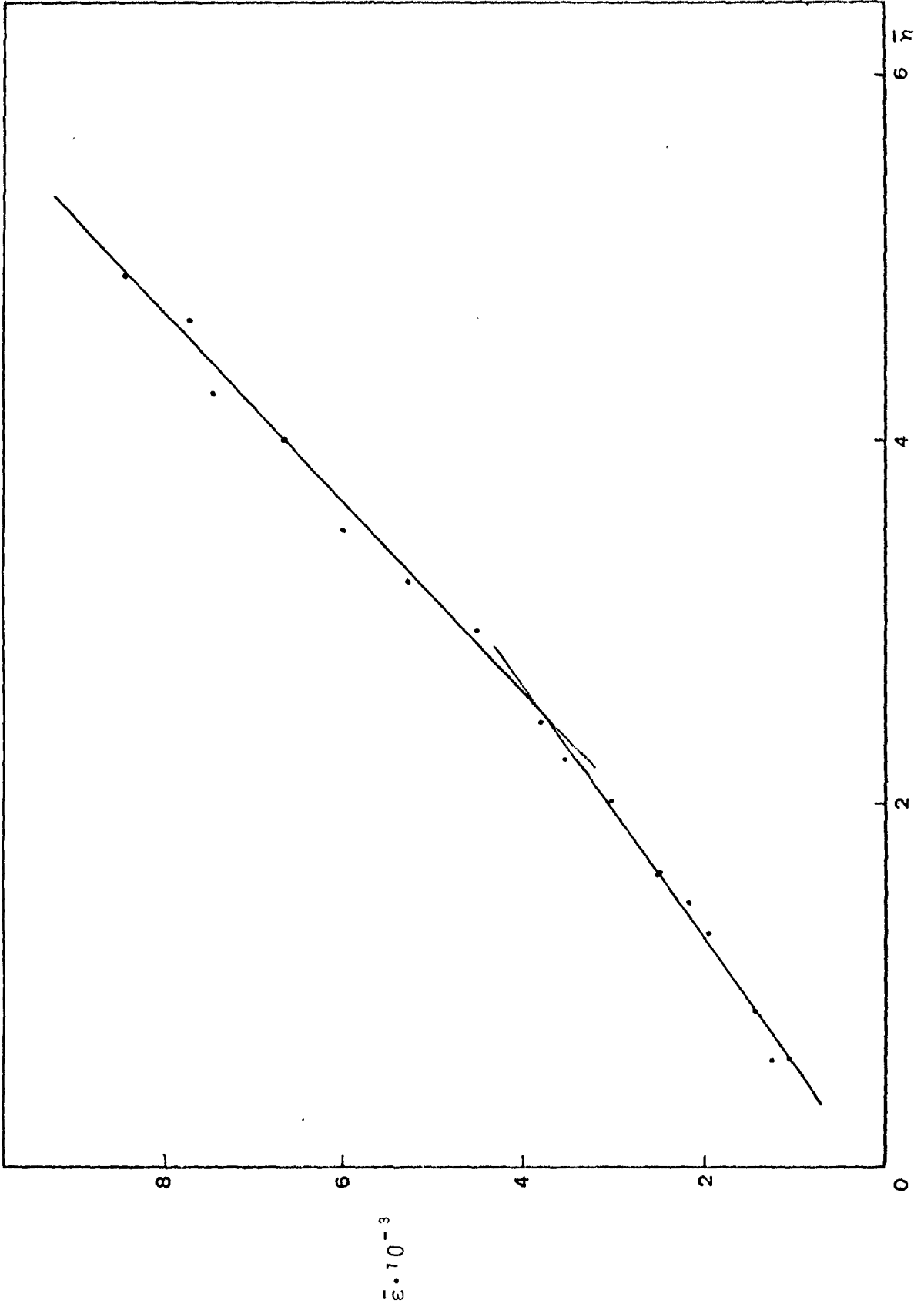


FIGURA V.2. Relações Lineares entre  $\bar{\epsilon}$  (370 nm) e  $\bar{n}$  referente ao sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ .

formam espécies aniônicas. Esse é um fenômeno muito interessante e ainda não explorado, aparentemente. A regressão linear na reta superior permite ajustar por mínimos quadrados a melhor reta que passa pelos pontos experimentais. Usando-se a equação da reta, fez-se na extrapolação para os valores de  $\bar{\epsilon}$  correspondente a  $\bar{n} = 6$ . Ora, como se trata de um sistema de seis espécies, nesta condição de  $\bar{n}$  tem-se apenas a espécie de seis ligantes. Portanto este valor de  $\bar{\epsilon}$  deve corresponder ao  $\epsilon_6$ , supondo-se que a relação linear se mantenha até esta região, o que é muito razoável por ser uma pequena extrapolação de um longo trecho linear, desde  $\bar{n} = 3$ . Assim, ficou eliminada uma incógnita do sistema:

$$\epsilon_6 = 10490$$

Na reta inferior da Figura V.2, pode-se extrapolar  $\bar{\epsilon}$  à concentração zero do ligante obtendo-se  $\epsilon_0$ :

$$\epsilon_0 = 168$$

Dispondo-se das equações das duas retas calcularam-se valores de  $\bar{\epsilon}_n$  para valores entre 0,5 e 2,25 de  $\bar{n}$  (reta inferior) e de 2,75 a 5,75 de  $\bar{n}$  (reta superior) estes valores normalizados estão na Tabela V.2, e foram usados para se fazer vários tratamentos para se achar os valores de  $\epsilon_n$ .

O primeiro tratamento foi o gráfico. Descontou-se de  $\bar{\epsilon}_n$  o valor de  $\epsilon_0$  extrapolado, chegaram-se a valores de  $\phi_1$ , pela Equação V.15. Como  $\epsilon_6$  foi determinado, substituiu-se na Equação V.15 o valor de  $\Delta\epsilon_6\beta_6[N_3]^{-5}$ , definindo a função  $\phi_1'$  como:

TABELA V.2 - VALORES NORMALIZADOS DE  $\varepsilon_n$  E CÁLCULO DAS FUNÇÕES  $\phi'_n$  PARA O TRATAMENTO GRÁFICO.

$\bar{n}$	$[N_3]_2$	$\bar{\varepsilon}$	$\phi'_1$	$\phi'_2$	$\phi'_4$
0,00	0,00	168	----	----	----
0,50	$3,80 \cdot 10^{-3}$	889	$3,2202 \cdot 10^5$	$3,4742 \cdot 10^7$	----
0,75	$5,90 \cdot 10^{-3}$	1249	$4,1383 \cdot 10^5$	$3,7937 \cdot 10^7$	----
1,00	$8,20 \cdot 10^{-2}$	<u>1610</u>	$5,3610 \cdot 10^5$	$4,2207 \cdot 10^7$	----
1,25	$1,07 \cdot 10^{-2}$	1970	$6,9970 \cdot 10^5$	$4,7636 \cdot 10^7$	----
1,50	$1,37 \cdot 10^{-2}$	2330	$9,2724 \cdot 10^5$	$5,3813 \cdot 10^7$	----
1,75	$1,74 \cdot 10^{-2}$	2891	$1,3597 \cdot 10^6$	$6,7224 \cdot 10^7$	----
2,00	$2,23 \cdot 10^{-2}$	<u>3051</u>	$1,7872 \cdot 10^6$	$7,1623 \cdot 10^7$	----
2,25	$2,90 \cdot 10^{-2}$	3412	$2,6864 \cdot 10^6$	$8,6083 \cdot 10^7$	----
2,50	$3,93 \cdot 10^{-2}$	----	----	----	----
2,75	$5,64 \cdot 10^{-2}$	4287	----	----	----
3,00	$8,40 \cdot 10^{-2}$	<u>4765</u>	----	----	----
3,25	$1,20 \cdot 10^{-1}$	5242	----	----	----
3,50	$1,59 \cdot 10^{-1}$	5719	----	----	----
3,75	$2,00 \cdot 10^{-1}$	6196	----	----	----
4,00	$2,42 \cdot 10^{-1}$	<u>6673</u>	----	----	$1,2087 \cdot 10^{10}$
4,25	$2,87 \cdot 10^{-1}$	7150	----	----	$1,2924 \cdot 10^{10}$
4,50	$3,38 \cdot 10^{-1}$	7627	----	----	$1,3903 \cdot 10^{10}$
4,75	$4,01 \cdot 10^{-1}$	8105	----	----	$1,5115 \cdot 10^{10}$
5,00	$4,81 \cdot 10^{-1}$	<u>8582</u>	----	----	$1,6717 \cdot 10^{10}$
5,25	$5,95 \cdot 10^{-1}$	9059	----	----	$1,9056 \cdot 10^{10}$
5,50	$7,90 \cdot 10^{-1}$	9536	----	----	$2,3081 \cdot 10^{10}$
5,75	$9,95 \cdot 10^{-2}$	10013	----	----	----
6,00	----	<u>10490</u>	----	----	----
			$\Delta\varepsilon_1\beta_1=1,90 \cdot 10^5$ $\varepsilon_1 = 1535$	$\Delta\varepsilon_2\beta_2=3,12 \cdot 10^6$ $\Delta\varepsilon_3\beta_3=1,70 \cdot 10^8$ $\varepsilon_2 = 3221$ $\varepsilon_3 = 4393$	$\Delta\varepsilon_4\beta_4=7,28 \cdot 10^9$ $\Delta\varepsilon_5\beta_5=1,97 \cdot 10^{10}$ $\varepsilon_4 = 7425$ $\varepsilon_5 = 8125$

$$\phi_1' = \phi_1 - \Delta\varepsilon_6\beta_6[\bar{N}_3]^{-5} = \Delta\varepsilon_1\beta_1 + \Delta\varepsilon_2\beta_2[\bar{N}_3]^2 + \dots + \Delta\varepsilon_5\beta_5[\bar{N}_3]^4$$

Eq. V.16

A Figura V.3 mostra a extrapolação de valores de  $\phi_1'$  em função de  $[\bar{N}_3]$ , chegando-se a

$$\Delta\varepsilon_1\beta_1 = 1,90 \cdot 10^5$$

$$\varepsilon_1 = 1535$$

A função seguinte  $\phi_2'$  foi então calculada por:

$$\phi_2' = \frac{\phi_1' - \Delta\varepsilon_1\beta_1}{[\bar{N}_3]_3} \quad \text{Eq. V.17a}$$

ou ainda

$$\phi_2' = \Delta\varepsilon_2\beta_2 + \Delta\varepsilon_3\beta_3[\bar{N}_3] + \Delta\varepsilon_4\beta_4[\bar{N}_3]^2 + \Delta\varepsilon_5\beta_5[\bar{N}_3]^3 \quad \text{Eq. V.17b}$$

A extrapolação de  $\phi_2'$  levou a:

$$\Delta\varepsilon_2\beta_2 = 3,12 \cdot 10^6$$

$$\varepsilon_2 = 3221$$

Esta função termina numa região do gráfico praticamente linear onde o coeficiente angular permite determinar:

$$\Delta\varepsilon_3\beta_3 = 1,70 \cdot 10^8$$

$$\varepsilon_3 = 4393$$

Em vista disso, não se analisou a função  $\phi'_3$ , passando-se diretamente ao tratamento dos valores de  $\phi'_4$ :

$$\phi'_4 = \Delta\varepsilon_4\beta_4 + \Delta\varepsilon_5\beta_5[N_3] \quad \text{Eq. V.18}$$

A Figura V.4 mostra a extrapolação linear de  $\phi'_4$  para se obter  $\Delta\varepsilon_4\beta_4$ , sendo  $\Delta\varepsilon_5\beta_5$  o coeficiente angular da reta.

$$\Delta\varepsilon_4\beta_4 = 7,26 \cdot 10^9$$

$$\Delta\varepsilon_5\beta_5 = 1,97 \cdot 10^{10}$$

$$\varepsilon_4 = 7425$$

$$\varepsilon_5 = 8125$$

Assim, completou-se a análise gráfica do sistema.

Outra possibilidade que nos parece razoável, e pode ter grande alcance neste tipo de solução, foi considerar os valores de  $\varepsilon_n$  como sendo numericamente iguais aos de  $\bar{\varepsilon}$  correspondentes aos valores de  $\bar{n}$  iguais a  $n$ . Por exemplo, o valor de  $\varepsilon_2$  poderia ser aquele de  $\bar{\varepsilon}$  correspondente a  $\bar{n} = 2$ . A base desse processo está no fato de as espécies com maior número de ligantes (e que absorvem mais) se encontrarem contrabalanceadas com as de menor número de ligantes (e que absorvem menos), para em média dar o valor de  $\bar{n} = n$ .

Na Tabela V.2 os valores de  $\bar{\varepsilon}$  pertencentes a valores inteiros de  $\bar{n}$  estão assinalados por serem nesse novo critério os valores de  $\varepsilon_n$ :

$$\varepsilon_1 = 1610$$

$$\varepsilon_3 = 4765$$

$$\varepsilon_5 = 8582$$

$$\varepsilon_2 = 3051$$

$$\varepsilon_4 = 6673$$

Estes valores estão bem próximos daqueles determinados por via gráfica.

Um terceiro critério possível de se usar para avaliação dos  $\epsilon_n$  seria basear-se no valor disponível de  $\epsilon_6$ :

$$\epsilon_n = n \left\{ \frac{\epsilon_6}{6} \right\} \quad \text{Eq. V.19}$$

A base desse processo está no fato de que cada ligante que entra tem uma oscilação independente dos outros e aditiva, o espectro resultando da somatória das contribuições individuais. A variação de coeficiente angular no valor de  $n \approx 2,5$  indica que os processos não são inteiramente independentes, dado o reforço de oscilação observado a partir da entrada do segundo ligante. Mas de qualquer forma, foram incluídas como uma alternativa possível de ser usada ao menos de modo aproximado em casos onde não existe outra saída:

$$\begin{array}{ll} \epsilon_1 = 1748 & \epsilon_4 = 6993 \\ \epsilon_2 = 3497 & \epsilon_5 = 8742 \\ \epsilon_3 = 5245 & \end{array}$$

Uma quarta alternativa de cálculo visa obter valores de  $\epsilon_n$  combinando resultados do primeiro processo (o gráfico) com o terceiro, baseado no valor de  $\epsilon_6/6$  por ligante. Há justificativa para isso. Como foi discutido na Parte II, no processo gráfico de determinação de constantes de equilíbrio, o erro positivo cometido numa extrapolação de constantes de equilíbrio causa um erro negativo na extrapolação da constante,

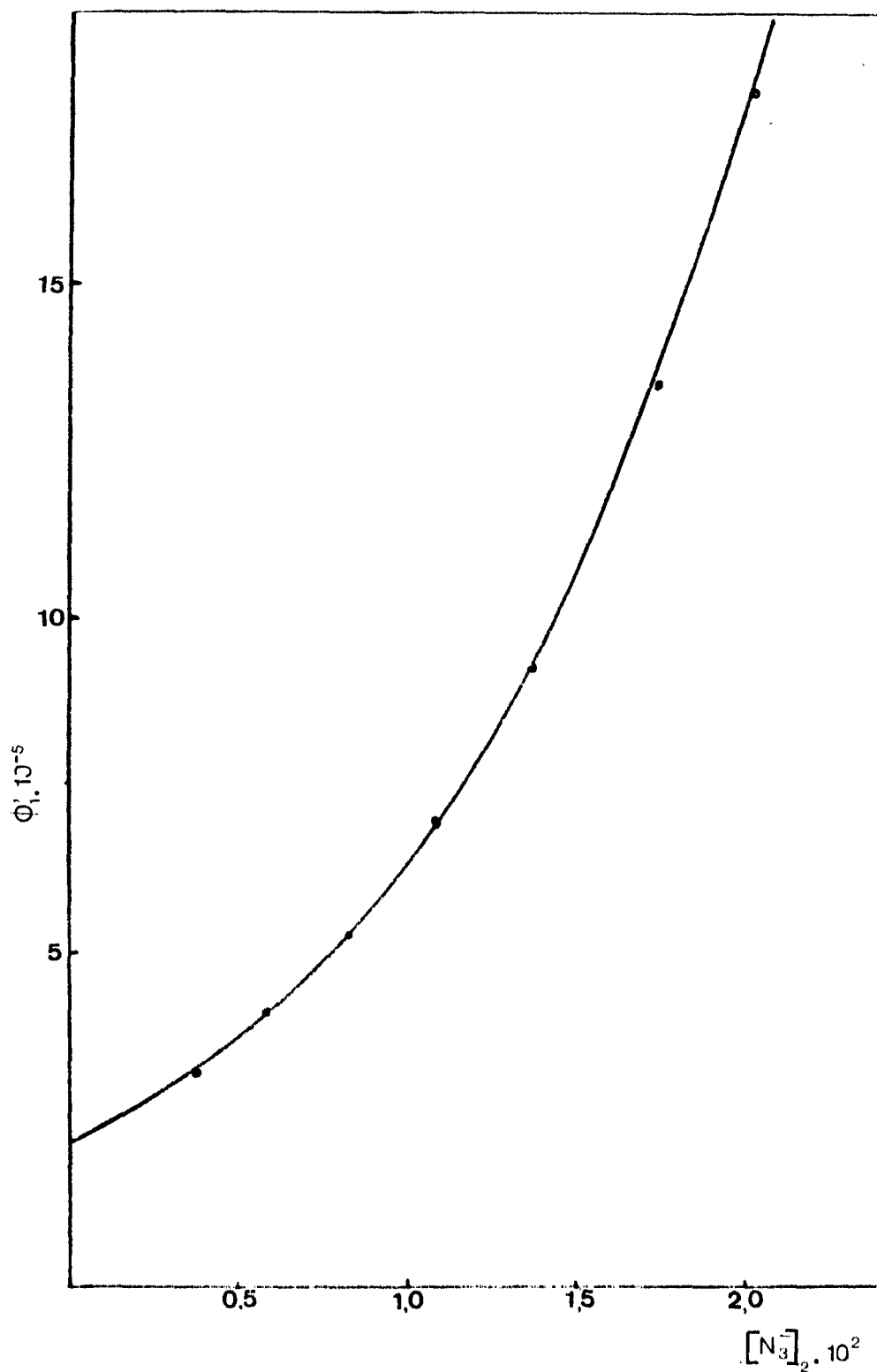


FIGURA V.3. Extrapolação de  $\Phi_1'$  vs.  $[N_3^-]_2$  para obtenção de  $\varepsilon_1$ .

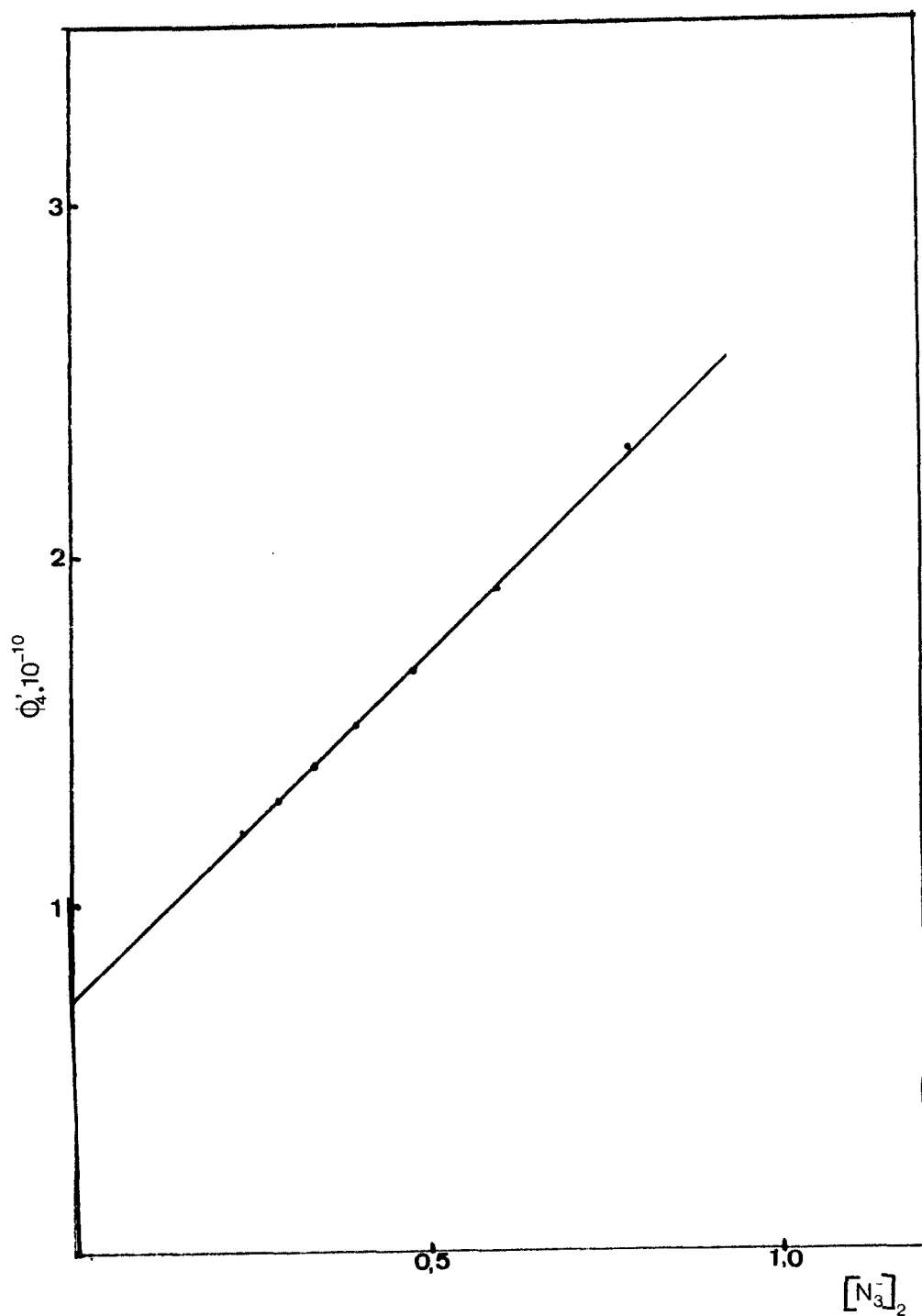


FIGURA V.4. Extrapolação de  $\phi_4'$  vs.  $[N_3^-]_2$  para obtenção de  $\epsilon_4$ .

e vice-versa. No processo gráfico de extrapolação aqui proposto isto também pode ocorrer: se  $\varepsilon_1$  extrapolado se encontra mais elevado que o valor exato, certamente  $\varepsilon_2$  se encontra abaixo do valor exato. Como os valores de  $\bar{\varepsilon}$  vs  $\bar{n}$  definem uma reta até  $\bar{n} \approx 2,5$  a aditividade pode ser usada para avaliar  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  como correção dos valores de gráfico,  $\varepsilon_{1,g}$  e  $\varepsilon_{2,g}$ :

$$\varepsilon_1 = \left( \frac{\varepsilon_{1,g} + \varepsilon_{2,g}}{3} \right) \quad \text{Eq. V.20}$$

$$\varepsilon_2 = 2 \left( \frac{\varepsilon_{1,g} + \varepsilon_{2,g}}{3} \right) \quad \text{Eq. V.21}$$

Assim,  $\varepsilon_1 = 1486$  e  $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1 = 2972$ .

Pelo processo acima  $\varepsilon_1$  é, na verdade, o valor de absorvidade molar médio por entrada de um ligante, baseado na entrada dos dois primeiros ligantes, conforme análise do processo gráfico. Para a entrada dos outros três ligantes para se ter  $\varepsilon_3$ ,  $\varepsilon_4$  e  $\varepsilon_5$  adotou-se a idéia de cálculo do terceiro processo, o anterior, só que para esta região.

Realmente, a aditividade dessa região, definida por outra relação linear de  $\bar{\varepsilon}$  em função de  $\bar{n}$ , pode ser baseado no valor de  $n(\varepsilon_6/6)$  sendo  $\bar{n}$  igual ou superior a três ligantes.

Como se vê, há quatro conjuntos de valores de  $\varepsilon_n$  tendo em comum pelo menos os valores de  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_6$ . Todas as quatro séries de dados se encontram reunidos na Tabela V.3, para fins de comparação.

TABELA V.3 - Comparação entre valores de  $\epsilon_n$  obtidos pelas quatro alternativas de cálculo propostas.

$\epsilon_n$	PROCESSO DE CÁLCULO			
	1	2	3	4
	Gráfico	$\bar{n} = n$ $\epsilon_n = \bar{\epsilon} \cdot \bar{n}$	$\epsilon_n = n(\epsilon_6/6)$	Combinação 1 e 3
$\epsilon_0$	168	168	168	168
$\epsilon_1$	1535	1610	1748	1486
$\epsilon_2$	2923	3051	3497	2972
$\epsilon_3$	4393	4765	5245	5245
$\epsilon_4$	7425	6673	6993	6993
$\epsilon_5$	8125	8582	8742	8742
$\epsilon_6$	10490	10490	10490	10490

Todas as alternativas de cálculos são interessantes, pois representam artificios diferentes a serem usados em outros sistemas. O presente sistema teve condições de ser testado em todas estas possibilidades. Um programa de cálculo que consta do Apêndice, foi usado para aplicação da Equação V.8a, em confronto com o valor de  $\bar{\epsilon}$  da Tabela V.2, computando-se o desvio médio relativo (porcentual). Os valores de  $\bar{\epsilon}$  calculados constam na Tabela V.4, bem como a indicação do desvio médio relativo obtido.

A conclusão é que o processo mais preciso de cálculo foi aquele referente à adoção de  $\epsilon_n$  como igual a  $\bar{\epsilon}$ , onde  $\bar{n} = n$  (processo 2). O processo gráfico (1), foi também exce-

TABELA V.4 - Valores de  $\bar{\epsilon}$  Calculados por Métodos Distintos referentes ao Sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ .

$\bar{n}$	$\bar{\epsilon}_{calc}$ (1)	$\bar{\epsilon}_{calc}$ (2)	$\bar{\epsilon}_{calc}$ (3)	$\bar{\epsilon}_{calc}$ (4)
0,50	888	927	1021	888
0,75	1254	1314	1452	1274
1,00	1613	1695	1882	1666
1,25	1949	2053	2282	2043
1,50	2286	2412	2688	2431
1,75	2622	2769	3085	2825
2,00	2965	3133	3496	3235
2,25	3311	3497	3882	3650
2,50	----	----	----	----
2,75	4103	4297	4725	4571
3,00	4582	4750	5177	5071
3,25	5104	5230	5639	5568
3,50	5631	5718	6098	6050
3,75	6146	6204	6550	6517
4,00	6659	6696	7006	6983
4,25	7149	7173	7445	7429
4,50	7635	7652	7886	7875
4,75	8114	8129	8324	8317
5,00	8587	8604	8761	8757
5,25	9052	9075	9193	9191
5,50	9516	9546	9625	9624
desvio relativo	$\pm 2,00$	$\pm 1,74$	$\pm 7,7$	$\pm 3,79$

lente, seguindo-se ao anterior. A pior solução, contudo foi a terceira baseada no valor de  $\epsilon_n$  como sendo igual a  $n(\epsilon_6/6)$ .

Os resultados mostram que a aditividade tem que ser considerada em duas etapas: a que leva às espécies neutras, e o posterior reforço de oscilação quando se formam as espécies aniônicas.

Cabe ressaltar que a sistemática de cálculo 2, representa um processo de grande potencialidade que será devidamente testado em outros sistemas, inclusive nesta tese, para o sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ .

Relações lineares semelhantes as obtidas em 310 nm foram encontradas para outros comprimentos de onda menores com "quebras" de  $\bar{n} \approx 2,5$ . Não serão mostrados aqui os gráficos correspondentes por apresentarem as mesmas características gerais, entretanto foram feitos os tratamentos devidos com regressão linear dos dados experimentais e determinação dos valores de  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_6$  e  $\bar{\epsilon}$  referentes a valores de  $\bar{n}$  inteiros, para se avaliar os valores  $\epsilon_n$ , conforme a segunda sistemática de cálculo já exposta.

#### V.4. TRATAMENTO DOS DADOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS NO SISTEMA $UO_2^{++}/SCN^-$

A Figura V.5 mostra os espectros do uranilo em soluções de tiocianato. Os máximos de absorção são próximos da região espectral do uranilo em azoteto, embora em comprimentos

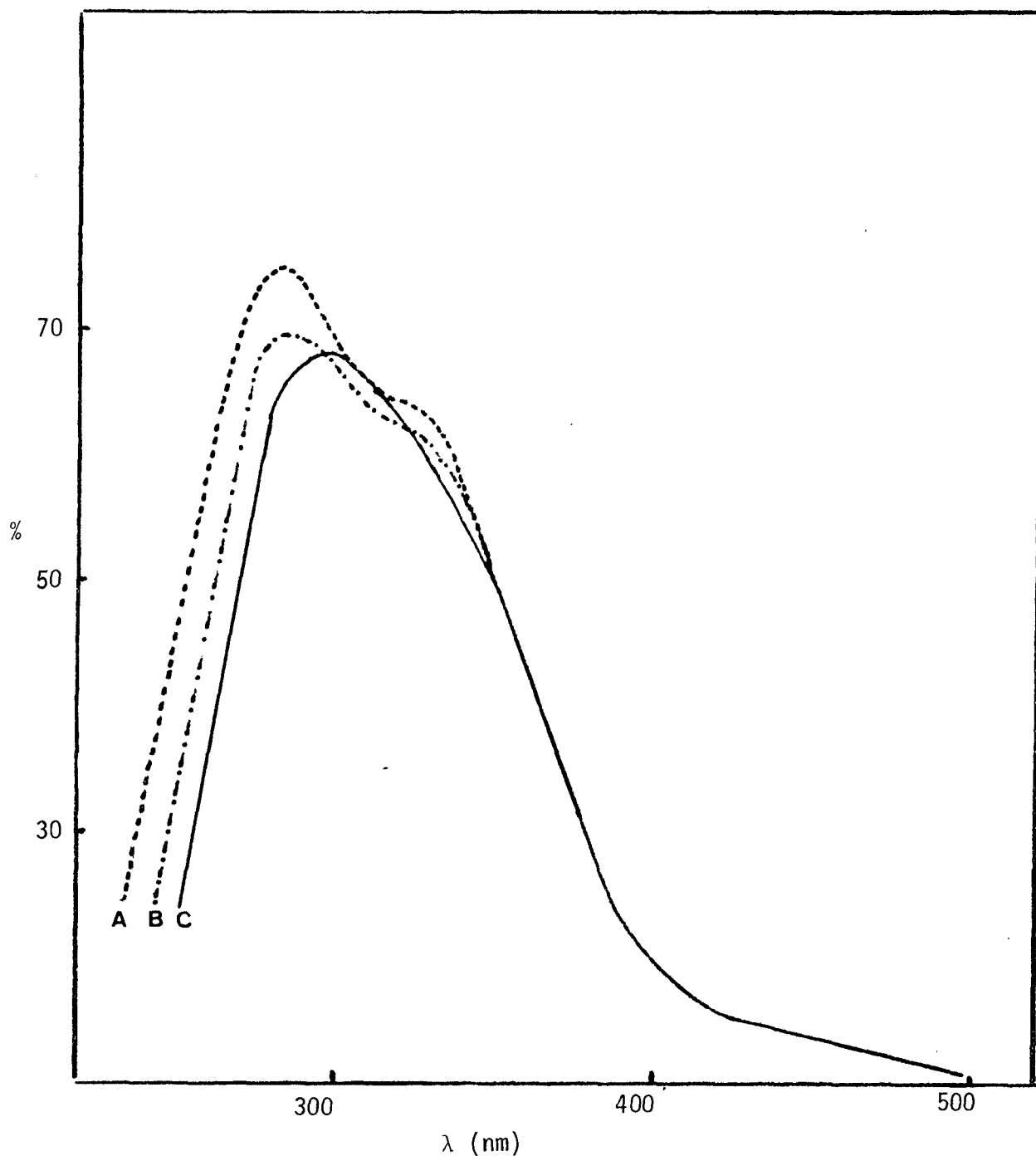


FIGURA V.5. Espectros UV do Sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$  a diferentes valores de  $[\text{SCN}^-]$ , mostrando o deslocamento do máximo de absorvância para  $\lambda$ s maiores. A)  $[\text{SCN}^-] = 0,165 \text{ M}$ ; B)  $[\text{SCN}^-] = 0,413 \text{ M}$ ; C)  $[\text{SCN}^-] = 1,99 \text{ M}$ ,  $[\text{UO}_2^{++}] = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{UO}_2^{++}] = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{UO}_2^{++}] = 7,66 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

de onda algo menores. Em alta concentração de tiocianato o valor de  $\bar{\epsilon}_{\max}$  tende para 295 nm com valores consideravelmente superiores ao do visível, utilizado normalmente para a determinação analítica do uranilo. A absorção no entanto é menor que as observadas para o azoteto. A sensibilidade para fins analíticos seria menor neste caso. Para se investigar o sistema foram tomados espectros em diversas concentrações de tiocianato, correspondentes a valores de  $\bar{n}$  com regular aumento. Dos espectros, obtidos com auxílio de registrador, foram tirados os valores de absorbância, os quais levaram aos  $\bar{\epsilon}$  da Tabela V.5. Colocando-se em gráfico, valores de  $\bar{\epsilon}$  em função de  $\bar{n}$ , referentes a um comprimento de onda como 300 nm, chegou-se a um gráfico típico, semelhante aos obtidos com azoteto, no qual duas retas se definiram com variação do coeficiente angular em torno de  $\bar{n} = 2,5$ . Nessa condição, a reta superior apresentava coeficiente angular maior que aquele referente a valores de  $\bar{n}$  inferiores a 2,5.

Na medida em que se dirigia para comprimentos de onda menores, o coeficiente angular da reta superior tendia para valores menores, devido a diminuição de  $\epsilon_3$  e  $\epsilon_4$ , em função da diminuição do comprimento de onda. Com a reta inferior ocorria o contrário, isto é, o coeficiente angular aumentava, devido ao aumento de  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  em função da diminuição do comprimento de onda. Em 280 nm chegou-se finalmente a uma situação bastante interessante, que não foi verificada no sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ . Obteve-se uma única reta desde baixos valores de  $\bar{n}$  até valores próximos do limite superior 3,75. A Figura V.6, mostra essa condição particular. Para diversos compri-

TABELA V.5 - Dados Experimentais Espectrofotométricos com os  $\bar{\epsilon}_n$  calculados para  $\lambda$  desde 280 até 300 nm.

$\bar{n}$	$[\text{SCN}^-]_2$	$\bar{\epsilon}_{280}$	$\bar{\epsilon}_{285}$	$\bar{\epsilon}_{290}$	$\bar{\epsilon}_{295}$	$\bar{\epsilon}_{300}$
0,50	$7,462 \cdot 10^{-2}$	1301	1288	1237	1188	1135
0,75	$1,169 \cdot 10^{-1}$	1764	1754	1706	1642	1577
1,00	$1,653 \cdot 10^{-1}$	2257	2252	2204	2133	2052
1,50	$2,740 \cdot 10^{-1}$	3002	3049	3022	2961	2880
1,75	$3,404 \cdot 10^{-1}$	3506	3554	3530	3465	3379
2,00	$4,129 \cdot 10^{-1}$	3750	3833	3823	3759	3676
2,25	$4,975 \cdot 10^{-1}$	4182	4293	4320	4320	4182
2,50	$6,002 \cdot 10^{-1}$	4661	4784	4815	4774	4681
2,75	$7,331 \cdot 10^{-1}$	4862	5018	5073	5037	5138
3,00	$9,083 \cdot 10^{-1}$	5640	5837	5915	5901	5823
3,25	1,169	6009	6236	6363	6377	6320
3,50	1,633	6689	7103	7265	7319	7282
3,75	1,996	7826	8154	8338	8400	8338

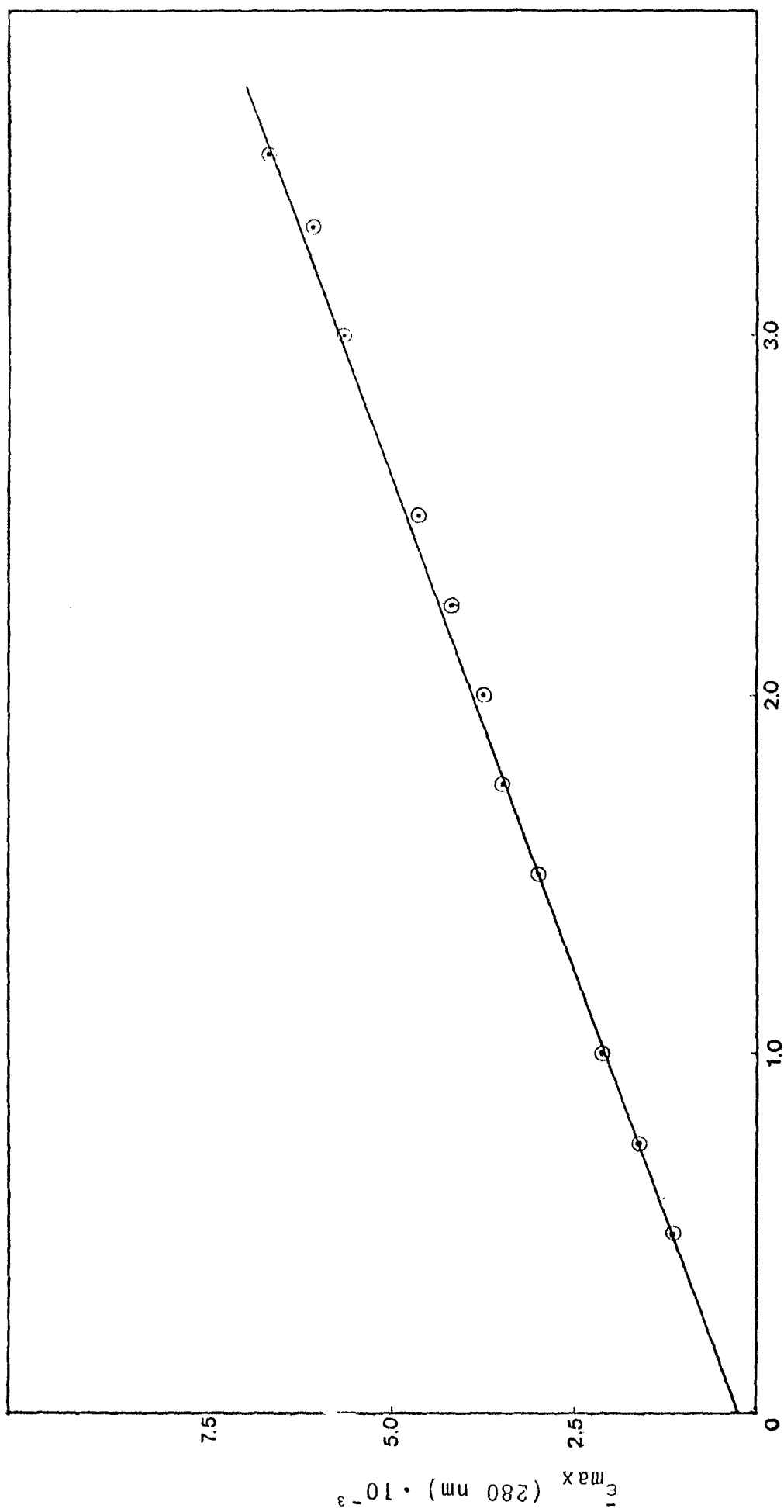


FIGURA V.6. Relação Linear entre  $\bar{\epsilon}_{\max}^0$  (280 nm) e  $\bar{n}$ , referente ao sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ .

mentos de onda foi feito o tratamento anterior de regressão linear (ou regressão linear sobre a única reta em 280 nm), foram extrapolados os valores de  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_4$ . Pelas equações das retas, chegaram-se aos valores de  $\bar{\epsilon}_n$  para valores crescentes de  $\bar{n}$  não se deixando de incluir os importantes valores inteiros 1, 2, 3, 4. Estes dados normalizados se encontram na Tabela V.6.

Em 280 tiraram-se dos valores de  $\bar{\epsilon}$  correspondentes aos valores de  $\bar{n}$  os seguintes  $\epsilon_n$ :

$$\begin{array}{ll} \epsilon_0 = 420 & \epsilon_3 = 5620 \\ \epsilon_1 = 2154 & \epsilon_4 = 7355 \\ \epsilon_2 = 3887 & \end{array}$$

Recalculando-se os valores de  $\bar{\epsilon}$  com os normalizados, chegou-se a erro ínfimo, obtendo-se um desvio médio relativo, 0,12%. Tal fato mostra que aquela segunda sistemática de cálculo aplicada ao sistema  $N_3^-/UO_2^{++}$  foi bem fundamentada, nos outros comprimentos de onda os resultados não foram tão surpreendentes, mas ainda bons como visto na Tabela V.6. A razão do maior desvio neste outro exemplo, se deve à existência de duas retas e não uma reta só como acontece em 280 nm.

Outra sistemática de cálculo foi tentada por via gráfica testada apenas para os dados de  $\bar{\epsilon}$  em 280 nm. Calculou-se a função  $\phi_1'$  para diversos valores normalizados disponíveis de  $\bar{\epsilon}$  e  $[SCN]_2$  na Tabela V.6.

TABELA V.6 - Dados normalizados de  $\bar{\epsilon}_n$  com os valores de  $\bar{n}$  inteiros 1, 2, 3, 4.

$\bar{n}$	[SCN <sup>-</sup> ]	$\bar{\epsilon}_{280}$	$\bar{\epsilon}_{285}$	$\bar{\epsilon}_{290}$	$\bar{\epsilon}_{295}$	$\bar{\epsilon}_{300}$	$\phi_1'$
0,0	----	420	477	394	318	294	----
0,50	$7,462 \cdot 10^{-2}$	1287	1334	1271	1204	1156	$2,3931 \cdot 10^4$
0,60	$8,912 \cdot 10^{-2}$	1460	1505	1447	1381	1328	$2,6168 \cdot 10^4$
0,70	$1,065 \cdot 10^{-1}$	1633	1677	1623	1558	1501	$2,8316 \cdot 10^4$
0,80	$1,250 \cdot 10^{-1}$	1807	1848	1798	1735	1674	$3,0667 \cdot 10^4$
0,90	$1,440 \cdot 10^{-1}$	1980	2019	1973	1912	1846	$3,3233 \cdot 10^4$
1,00	$1,653 \cdot 10^{-1}$	<u>2154</u>	<u>2190</u>	<u>2149</u>	<u>2089</u>	<u>2018</u>	$3,6025 \cdot 10^4$
1,20	$2,058 \cdot 10^{-1}$	2500	2533	2500	2443	2363	$4,2396 \cdot 10^4$
1,40	$2,515 \cdot 10^{-1}$	2847	2876	2851	2798	2708	$4,9922 \cdot 10^4$
1,50	$2,740 \cdot 10^{-1}$	3020	3047	3027	2974	2880	$5,5004 \cdot 10^4$
1,60	$3,010 \cdot 10^{-1}$	3194	3218	3203	3152	3053	$5,8834 \cdot 10^4$
1,80	$3,553 \cdot 10^{-1}$	3541	3561	3553	3506	3398	$6,9475 \cdot 10^4$
2,00	$4,129 \cdot 10^{-1}$	<u>3887</u>	<u>3904</u>	<u>3905</u>	<u>3860</u>	<u>3743</u>	$8,2144 \cdot 10^4$
2,20	$4,830 \cdot 10^{-1}$	4234	4246	4256	4214	4087	$9,8140 \cdot 10^4$
2,40	$5,605 \cdot 10^{-1}$	4580	4589	4607	4569	4432	$1,1806 \cdot 10^5$
2,50	$6,002 \cdot 10^{-1}$	4754	4760	4783	4746	4604	$1,2974 \cdot 10^5$
2,60	$6,523 \cdot 10^{-1}$	4927	4980	5018	4953	4372	$1,4412 \cdot 10^5$
2,80	$7,649 \cdot 10^{-1}$	5274	5444	5508	5387	5240	$1,7969 \cdot 10^5$
3,00	$9,083 \cdot 10^{-1}$	<u>5620</u>	<u>5906</u>	<u>5998</u>	<u>5882</u>	<u>5794</u>	$2,3092 \cdot 10^5$
3,20	1,108	5967	6372	6488	6396	6348	$3,1269 \cdot 10^5$
3,40	1,410	6314	6836	6978	6910	6903	$4,6045 \cdot 10^5$
3,50	1,633	6488	7067	7223	7168	7180	$5,8887 \cdot 10^5$
3,60	1,957	6661	7299	7468	7425	7457	$8,0148 \cdot 10^5$
3,80	----	7008	7763	7938	7939	8001	----
4,00	----	<u>7355</u>	<u>8227</u>	<u>8448</u>	<u>8454</u>	<u>8565</u>	----
Desvio Relativo		$\pm 0,12\%$	$\pm 1,73\%$	$\pm 2,00\%$	$\pm 2,10\%$	$\pm 2,50\%$	$\epsilon_1 \beta_1 = 1,47 \cdot 10^4$ $\epsilon_1 = 1899$ $\epsilon_3 = 4,43 \cdot 10^3$

$$\phi_1' = \frac{\bar{\epsilon} \cdot F_0(X) - \epsilon_0 - \bar{\epsilon}_4 \beta_4 [\text{SCN}^-]^4}{[\text{SCN}^-]} \quad \text{Eq. V.22}$$

tendo  $\phi_1'$  também da seguinte forma:

$$\phi_1' = \epsilon_1 \beta_1 + \epsilon_2 \beta_2 [\text{SCN}^-] + \epsilon_3 \beta_3 [\text{SCN}^-]^2 \quad \text{Eq. V.23}$$

Os valores calculados se encontram na Tabela V.6. A Figura V.7 mostra a curva obtida, que termina num pequeno trecho linear de onde se pode extrapolar  $\epsilon_1 \beta_1$ . O coeficiente angular deste trecho linear, prolongado para dar maior precisão, permite determinar diretamente  $\epsilon_2 \beta_2$ . São os seguintes valores obtidos:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \beta_1 &= 1,47 \cdot 10^4 & \epsilon_1 &= 1899 \\ \epsilon_2 \beta_2 &= 1,27 \cdot 10^5 & \epsilon_2 &= 5343 \end{aligned}$$

O valor de  $\epsilon_1$  foi baixo e refletiu no seguinte,  $\epsilon_2$ , que saiu com valor um tanto elevado.

O cálculo de  $\epsilon_3$  foi feito diretamente de  $\bar{n}$  variando de 2,5 a 3,5, onde predomina a terceira espécie, a partir da seguinte equação:

$$\epsilon_3 = \frac{\phi_1' - \epsilon_1 \beta_1 - \epsilon_2 \beta_2 [\text{SCN}^-]}{\beta_3 [\text{SCN}^-]^2} \quad \text{Eq. V.23}$$

Entretanto, por terem saído muito elevados os valores de  $\epsilon_2$ , obtiveram-se valores baixos para  $\epsilon_3$ :

$$\epsilon_3 = (4,43 \pm 0,45) \cdot 10^3$$

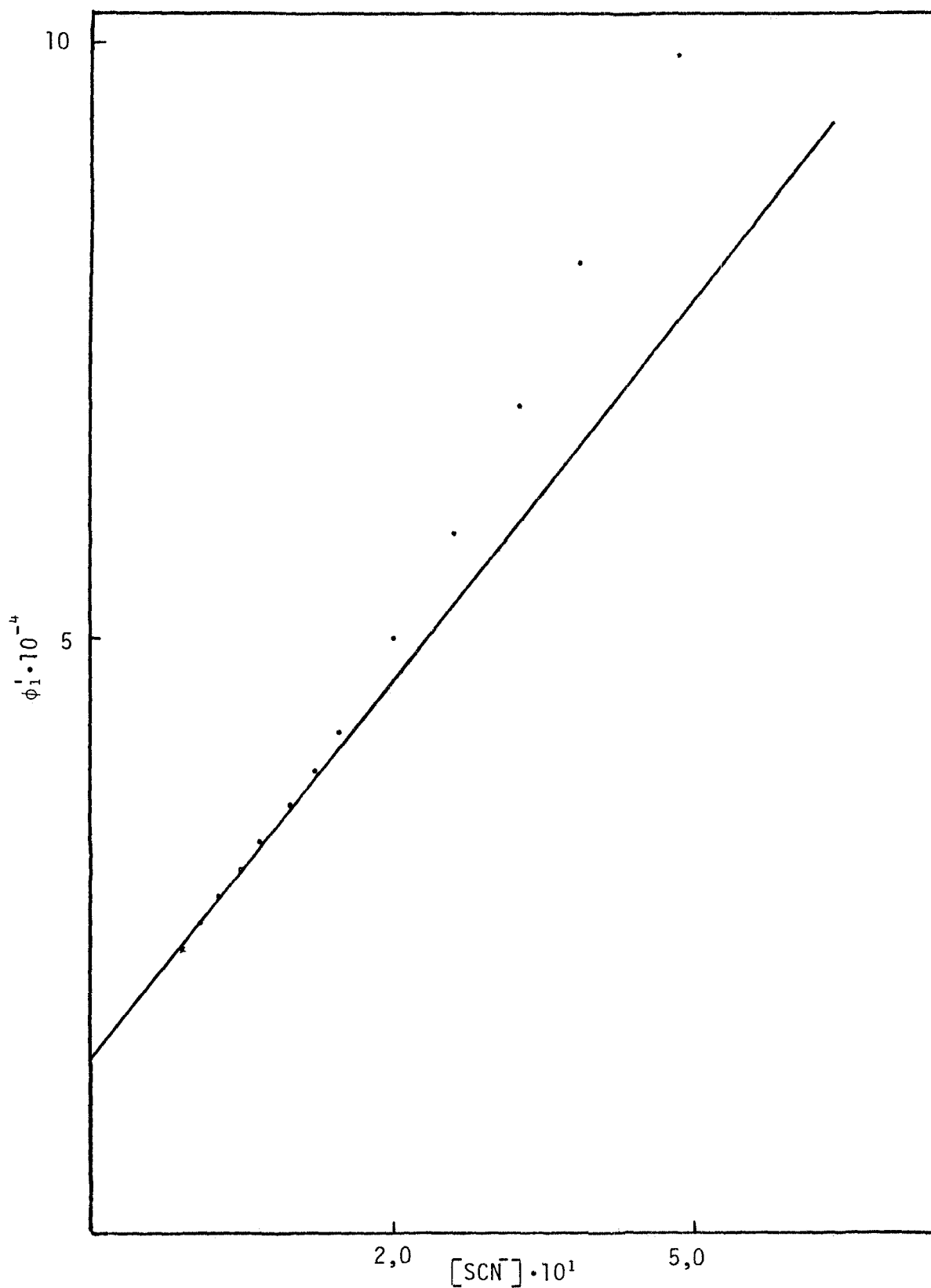


FIGURA V.7 - Extrapolação da função  $\phi_1^i$  para obtenção de  $\beta_1$ .  
 $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$ .

Sistema

A figura V e 3 mostra os dados de  $\varepsilon_n$  para diversos valores de  $\bar{n}$ , inteiros. Isto na verdade seria o espectro individual de cada espécie.

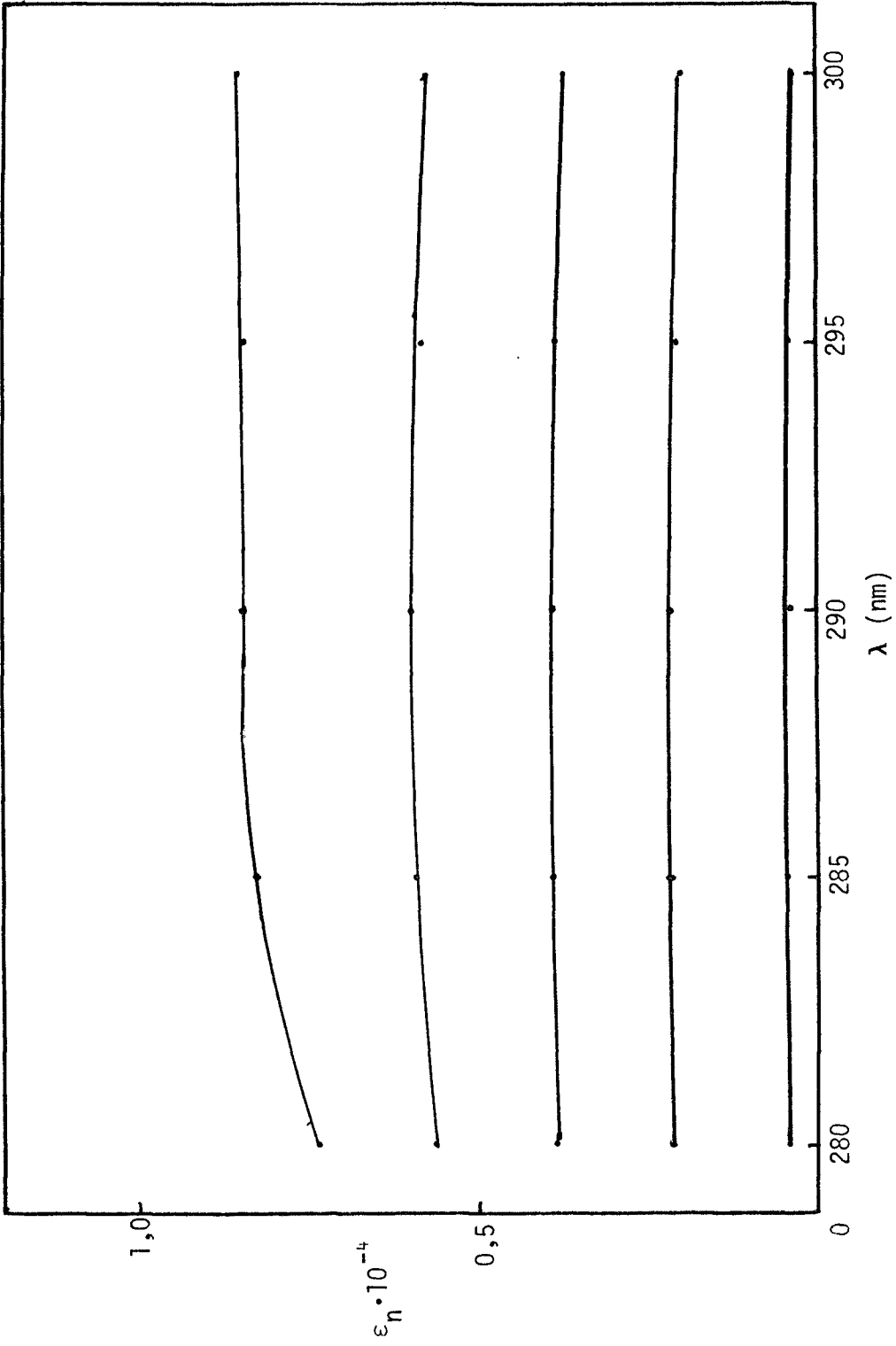


FIGURA V.8 - Relações entre  $\epsilon_n$  e  $\lambda$  a diferentes valores de  $\bar{n}$ . (a-  $\bar{n} = 1,00$ ; b-  $\bar{n} = 2,00$ , c-  $\bar{n} = 3,00$ , d-  $\bar{n} = 4,00$ ).

## VI. PARTE EXPERIMENTAL

## VI.1. APARELHOS UTILIZADOS

### 1) Polarógrafos

As medidas polarográficas foram feitas com sistema multifuncional da Beckman modelo Eletroscan-30, conjugado com um multímetro da Hewlett Packard, modelo 3465A, para determinação dos potenciais, com precisão.

Eventualmente, utilizou-se outro aparelho multifuncional, Methron, Polarecord E-506, para polarografia ac.

### 2) Eletrodo de Mercúrio Gotejante

Nas medidas polarográficas empregou-se um mesmo capilar cujas características  $m^{2/3} t^{1/6}$  foram mantidas constantes. O tempo de gotejamento situou-se em torno de 5 segundos.

### 3) Potenciômetros

Para as medidas de potencial inicial aplicado à célula polarográfica bem como para as medidas precisas do poten-

cial de meia onda, foram utilizados o multímetro da Hewlett Packard, HP-3465A. Para as medidas de pH e potencial no estudo de equilíbrio no sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$  foram utilizados o potenciômetro da Orion Research, modelo 801A digital ionalyzer.

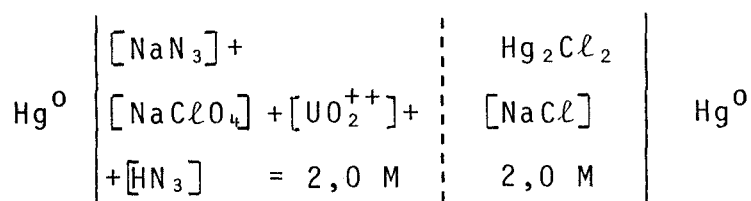
#### 4) Espectrofotômetros

As medidas espectrofotométricas, ponto a ponto, bem como na obtenção de espectros, foram obtidas por meio de um espectrofotômetro Zeiss, modelo PMQ-II.

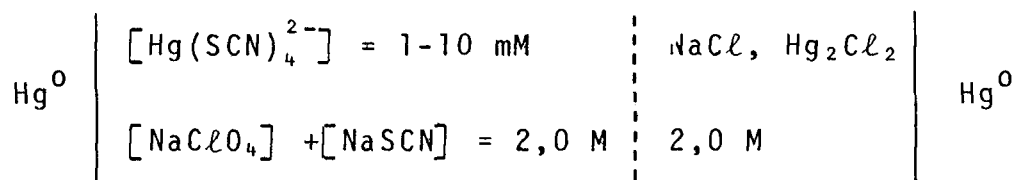
#### 5) Célula Polarográfica (ou potenciométrica)

As medidas polarográficas e potenciométricas foram realizadas em uma célula Methron EA-876. Eventualmente outros tipos de células foram também utilizadas, mas somente nas medidas polarográficas. Essas células consistiram de um compartimento central onde se coloca a solução em estudo e o eletrodo gotejante de mercúrio. Apresentavam duas saídas laterais em forma de J separadas do compartimento central por uma placa porosa de vidro sinterizado, onde foram colocados o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar. A parte frontal da célula dispunha de duas entradas para desaeração (sobre a solução e na solução).

As junções das células, para a polarografia, foram:



Para o caso potenciométrico no sistema  $\text{SCN}^-$ , são:



#### 6) Eletrodo de vidro

O eletrodo de vidro, utilizado nas medidas de pH, foi o eletrodo da Methrohm, modelo E-121, combinado com eletrodo de referência Ag/AgCl em eletrólito suporte de cloreto de sódio 3,0 M. O eletrodo, após ter sido mantido durante uma hora em perclorato de sódio 2,0 M, foi imerso em uma solução 2,0 M de perclorato de sódio e contendo  $1,000 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{H}^+$  livre, para a sua calibração a um pH condicional = 2,000 referente a concentração hidrogeniônica, em lugar de atividade. Nessa calibração foram feitas medidas de pH nas mesmas forças iônicas em que o eletrodo foi calibrado.

### VI.2. REAGENTES E SOLUÇÃO

Foram utilizados reagentes quimicamente puros, de grau analítico, ou reagentes que foram purificados até que apresentassem essas condições.

#### 1) Perclorato de Sódio

As soluções de perclorato de sódio, reagente PA,

Merck, foram preparadas em concentrações em torno de 6,0 M. Em outros casos preparou-se a partir do carbonato de sódio e ácido perclórico<sup>(135)</sup> com algumas modificações<sup>(136)</sup>. A determinação de perclorato foi feita tomando-se 5 ml da solução preparada, secando-se em estufa a 110 °C até peso constante.

## 2) Azoteto de Sódio

O azoteto de sódio (Eastman) foi submetido a tratamento a fim de eliminar os baixos teores de ferro (III) e hidróxido de sódio presentes.

Dissolveu-se o azoteto de sódio em água, a cerca de 90 °C, até próximo da saturação. Filtrou-se, e, a seguir, adicionou-se álcool etílico em igual volume. Resfriou-se e separou-se o sal por filtração, que foi lavado depois com álcool etílico. A seguir o sal foi transferido para um dessecador contendo cloreto de cálcio, ficando sob vácuo por um longo período, isto é, até a total evaporação do álcool etílico. Finalmente foi colocado em estufa a 110 °C por várias horas.

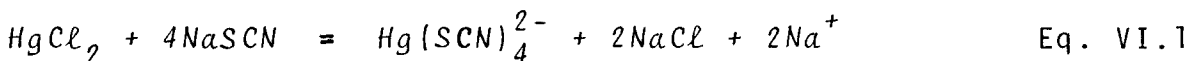
Apesar do produto apresentar características de padrão primário<sup>(136)</sup>, ainda assim foi padronizado. Acrescentou-se, em 25 ml de uma solução de azoteto de sódio já preparada, um excesso de ácido sulfúrico padronizado e aqueceu-se até a fervura por 30 minutos, para liberar todo o  $\text{HN}_3$  formado. A seguir resfriou-se e titulou-se o ácido sulfúrico restante com hidróxido de sódio padronizado.

### 3) Perclorato de Uranilo

O perclorato de uranilo foi preparado a partir do óxido de urânio  $U_3O_8$ , com ácido perclórico a quente. Tomou-se o cuidado de acrescentar um pequeno excesso de ácido perclórico a fim de evitar a hidrólise da solução de perclorato de uranilo. Essas soluções foram padronizadas gravimetricamente utilizando-se oxima<sup>(137)</sup> e/ou hidróxido de amônia, como agente complexante.

### 4) Tiocianato de Mercúrio

O complexo de tiocianato de mercúrio  $Hg(SCN)_4^{2-}$  usado como indicador nas medidas potenciométricas do sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ , foi preparado a partir do cloreto mercúrio com tiocianato de sódio de acordo com a seguinte reação:



Essas soluções foram preparadas deixando-se um excesso de 10% em tiocianato de sódio para garantir que o  $Hg(SCN)_4^{2-}$  ficasse todo nessa forma. Esse excesso tem que ser perfeitamente conhecido, pois somar-se-á na concentração de tiocianato livre.

## VI.3. PROCESSOS DE MEDIDAS

### 1) Medidas Potenciométricas do Sistema $UO_2^{++}/SCN^-$

Nas medidas potenciométricas com eletrodo gotejante de mercúrio, foram tomadas algumas precauções. Primeiramente, as medidas foram feitas quando a gota adquiria a superfície máxima, isto é, quando as leituras em milivolts, do potencímetro atingiam os valores máximos, com o máximo de estabilidade e que fossem reprodutíveis nas próximas gotas. As soluções contendo apenas tiocianato, perclorato de sódio e tiocianato mercúrico foram desaeradas no balão durante 5-10 minutos. Somente se adicionava o ácido desaerado, uranilo e completava-se a marca com água desaerada. Pipetavam-se 10 ml e transferiam-se para a célula. Tomaram-se as medidas de potencial, com e sem uranilo. O eletrodo de referência, bem como todo o sistema foi mantido a  $25,00 \pm 0,01$  °C.

## 2) Medidas Espectrofotométricas

As medidas espectrofotométricas, tanto para o sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ , como para o sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ , foram executadas basicamente da mesma maneira: Primeiramente foram traçados os espectros de cada solução, e depois, obtiveram-se medidas de absorvância ponto a ponto, nas imediações da Absorvância Máxima. Utilizou-se um sistema termostaticado para se fazer as medidas, e todos os espectros foram traçados, de 250 à 500 nm.

## 3) Medidas Precisas de $E_{1/2}$

Os valores precisos do potencial de meia onda foram

obtidos pela técnica descrita por MEITES<sup>(139)</sup> e empregado por NEVES<sup>(136)</sup> onde o potencial é ajustado manualmente e a corrente é medida no polarógrafo. Na região média da onda polarográfica ( $\frac{i_d}{2}$ ) tomaram-se 5 a 6 pontos distanciados uns dos outros 0,5 mV, medindo-se a corrente correspondente a cada ponto. O  $E_{1/2}$  foi calculado por regressão linear de  $E_n$  em função de  $\log \frac{i}{i_d - i}$  por cálculo direto pela equação da onda polarográfica:

$$E_n = E_{1/2} - 0,05916 \quad \text{Eq. VI.2}$$

#### 4) Medidas de pH

As medidas de pH referentes ao sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$  foram realizadas calibrando-se o eletrodo de vidro com uma solução de concentração  $1,000 \cdot 10^{-2}$  M em  $HClO_4$ , mantendo-se a força iônica constante em 2,000 M com  $NaClO_4$ .

Cabe salientar que durante as medidas, as soluções foram agitadas e mantendo-se um pequeno fluxo constante de eletrólito no eletrodo de referência, a fim de manter-se reproduzíveis as funções.

No caso do sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$  a medida não foi feita sob a forma de titulações devido a fenômenos de hidrólise. Sobre 20,00 ml de solução de azoteto colocavam-se de 0,5 a 1,5 ml de ácido perclórico para formar o tampão de  $HN_3/N_3^-$ . Media-se  $pH_1$  e a seguir introduzia-se o volume de urânio que normalmente era inferior a 0,5 ml e media-se o  $pH_2$  assim que o

pH estabilizava, em tempo sempre inferior a meio minuto. Nas medidas visando interações de hidrólise, media-se em tempo bem mais longo, até 15 minutos.

O eletrodo de vidro antes do uso ficou imerso em solução de  $\text{NaClO}_4$  2,0 M, termostaticada a  $25,0 \pm 0,1$  °C, durante pelo menos 40 minutos. Nessas condições, depois de efetuadas medidas de  $\text{pH}_2$ , por tempos longos, voltava-se ao padrão de ácido perclórico, onde o instrumento, em menos de um minuto voltava a registrar o pH 2,000. Isso mostra a elevada qualidade da instrumentação, aliada a outras condições experimentais favoráveis, como o tratamento prévio do eletrodo de vidro.

## PARTE VII - CONCLUSÕES

### VII.1. EXAME DA LITERATURA

A literatura química sobre o urânio é vasta, mas poucas referências são feitas a reação  $UO_2^{++}/N_3^-$ . Um número um pouco maior de referências são encontradas sobre o sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ .

### VII.2. SOBRE PROCESSOS DE ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

1) O método matricial de análise de equações simultâneas de  $F_0(X)$  usando fator de nivelamento  $f_i = F_0(X)_{\max}/F_0(X)_i$ , tem base matemática definida: confere a cada valor de  $F_0(X)$  nivelado o mesmo desvio resultante da medida potenciométrica.

2) O processo proposto de linearização de curvas para extrapolar com maior exatidão as constantes de equilíbrio, mostrou-se, através dos vários ensaios realizados no presente trabalho, um auxiliar precioso em muitas situações de análise de dados experimentais

3) O sistema  $SCN^-$ ,  $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg^0$  mostrou caracterís

ticas adequadas para a determinação da concentração de equilíbrio do íon tiocianato, nos processos competitivos de estudo de formação de complexos. A linearidade entre  $E_x$  e  $\log[\text{SCN}^-]$  se mantém em ampla faixa de concentrações.

### VII.3. MEDIDAS POLAROGRÁFICAS

1) O uranilo sofre redução em duas etapas em soluções de azoteto, para U(V), e deste para U(IV). A segunda onda só é perceptível em concentrações de ligante inferiores a 0,10 M. A primeira onda é reversível, desde que livre do fenômeno de hidrólise.

2) Em certas condições o  $E_{1/2}$  se mostrou dependente do pH, como consequência da hidrólise, o que pode ser evitado adicionando-se o uranilo em meio ácido e polarografando-se logo a seguir.

3) Há evidências de que  $\text{UO}_2^+$ , íon uranoso, forma complexos com até quatro ligantes.

4) A onda do uranilo em tiocianato se encontra muito próxima da onda de dissolução anódica do mercúrio, com alguma superposição.

5) A onda observada de  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(IV)}$  por polarografia convencional é na verdade a superposição de duas ondas de um elétron, que são muito próximas conforme foi verificado nos estudos polarográficos de corrente alternada (A.C.).

6) Problemas nas medidas potenciométricas no sistema  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{Hg}^0$ , na presença de  $\text{UO}_2^{++}$  estão ligados a esta superposição de ondas.

7) Medidas potenciométricas estáveis nesse sistema se conseguem pelo aumento da concentração de  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ .

8) A corrente residual faradaica, relativamente alta, resultante da lenta redução do tiocianato em meio ácido, não recomenda este íon como componente do eletrólito suporte para a determinação polarográfica do urânio.

#### VII.4. EQUILÍBRIOS NOS DIVERSOS SISTEMAS

1) A introdução do urânio em tampões de azoto/ácido azotídrico leva o pH a duas posições de equilíbrio: uma referente a situação normal de formação de complexos; e a outra a azido complexos hidrolizados.

2) Medidas feitas mostraram a existência de seis complexos sucessivos. A integração da curva  $\bar{n}$  em função de  $\log[\text{N}_3^-]$  levou a valores de  $F_0(X)$  que, devidamente tratados, levaram a constantes globais de formação dos seis complexos.

3) A combinação de medidas potenciométricas do sistema  $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$  com as medidas polarográficas permitiu analisar o sistema  $\text{UO}_2^+/\text{N}_3^-$  onde se formam quatro complexos sucessivos.

4) As medidas feitas na condição de hidrólise tiveram caráter preliminar e mostraram que  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  ou  $\text{U}_2\text{O}_5^{++}$  são os

possíveis cátions hidrolizados que formam complexos com o íon azoteto. A tendência à hidrólise diminui em concentrações de azoteto superiores a 0,50 M.

5) A aplicação do método competitivo permitiu o detalhado estudo do sistema  $UO_2^{++}/SCN^-$ , chegando-se às constantes de equilíbrio.

#### VII.5. ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

1) O urânio tanto em tiocianato como em azoteto apresentam pico de absorção no ultra-violeta na região de 300 nm, com absortividades molares médias próximas de  $10^4 \text{ l.mol.cm}^{-1}$ .

2) O azoteto apresenta características mais favoráveis que o tiocianato, devido a maior sensibilidade e estabilidade de cor.

3) Interferências de cobre (II) e ferro (III) na absorção do urânio em azoteto podem ser eliminadas em meio aquoso com amálgama de chumbo (para cobre (II)) e com fluoreto em meio cetona-água (para ferro (III)).

4) Gráficos de  $\bar{\epsilon}$  vs  $\bar{n}$  mostraram relações lineares com quebra na região de  $n \approx 2,5$ , para o sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$  e  $UO_2^{++}/SCN^-$ . Num único  $\lambda$  uma única reta se define ao longo dos valores de  $\bar{n}$ .

5) O melhor processo de determinação dos valores de  $\epsilon_n$  foi adotar como tal o valor de  $\bar{\epsilon}$  correspondente ao valor de  $\bar{n} = n$ .

6) Curiosamente os  $\bar{\epsilon}_n$  dos complexos de tiocianato são maiores que os do azoteto correspondentes. Entretanto absorção em azoteto é maior devido ao maior número de ligantes.

## PARTE VIII - PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo, embora extenso é um trabalho incompleto, como sempre ocorre em pesquisa científica. A seguir estão algumas idéias para prosseguimento daquilo que se fez nesta tese.

### VIII.1. MÉTODO ANALÍTICO PARA URANILO

A alta sensibilidade observada nos espectros de absorção dos azido complexos de urânio, ainda aumentada em meio acetona-água, pode ser aproveitada para fins analíticos em continuidade às observações preliminares.

O estudo que deverá ser feito em meio acetona aquosa envolve:

- 1) Características espectrais.
- 2) Estudo de interferências, com eliminação de cobre(II) e ferro(III), bem como o exame de outros fenômenos interferentes.
- 3) Determinação simultânea de cobre, ferro e urânio.
- 4) Estudo dos equilíbrios.

### VIII.2. OUTRAS UTILIZAÇÕES DO ELETRODO INDICADOR DE $\text{SCN}^-$ . NOVAS APLICAÇÕES DE PROCESSO COMPETITIVO.

- 1) O sistema  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}/\text{Hg}$ , pode funcionar como

sistema auxiliar em processos competitivos, onde os métodos convencionais não podem ser aplicados.

Um sistema de considerável importância analítica é o  $\text{Co(II)/SCN}^-$ . Há poucos estudos neste sistema dado a inexistência de um eletrodo suficientemente preciso e exato para medir atividade ou concentração de íon de cobalto (II) em meio complexante. O processo competitivo torna-se possível, desde que se use concentrações de  $\text{Hg (SCN)}_4^{2-}$  de 1 mM para baixo.

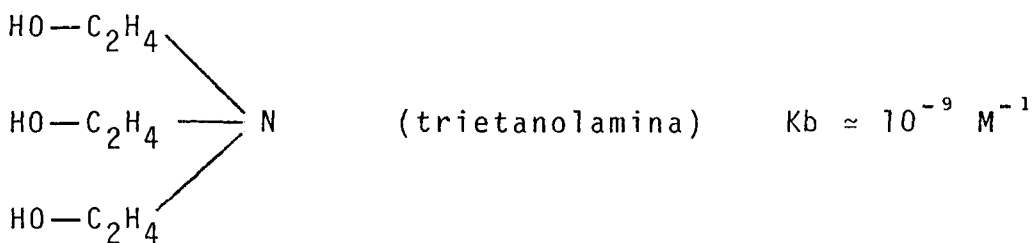
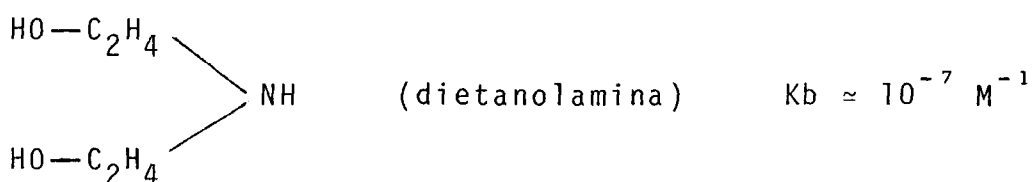
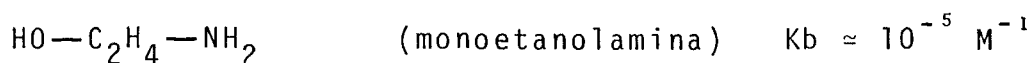
2) Há necessidade de se estabelecer uma conveniente condição experimental para o estudo de sulfato complexos, especialmente de urânio que não foram convenientemente estudados. Sistemas do tipo  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$  e  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}$  seriam certamente os indicados em tal estudo. Cabe antes de tudo conhecer as solubilidades intrínsecas de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  em concentrações crescentes de sulfato.

3) Métodos competitivos, baseados no eletrodo de vidro e em tampões de  $\text{N}_3^-/\text{HN}_3$  podem ser usados para estudos de muitos sistemas envolvendo cátions duros, que devem ser complexados por azoteto:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Be}^{2+}$ ; elementos lantanídeos.

4) O fenômeno de hidrólise não é de modo algum fácil de ser estudado. Acredita-se, porém, que se possam acertar condições de hidrólise bem reproduzíveis. Reiniciando-se esse estudo o primeiro passo é adicionar íons  $\text{OH}^-$  nas soluções, para se verificar se o cátion urânio apresenta resultados coerentes de complexação da forma  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  ou da espécie dimerica  $\text{U}_2\text{O}_5^{++}$  com azoteto. Em conexão com tais estudos poderão

ser tomados polarogramas em condições de hidrólise e feitas as observações espectrofotométricas inerentes nos sistemas sob investigação.

5) Os seguintes ligantes:



são aminas de alto ponto de ebulição, produtos industriais de baixo custo ainda não devidamente explorados sob ponto de vista analítico. Capazes de coordenar preferencialmente pelo nitrogênio amínico devem formar espécies hidrolisadas solúveis de alta absorvidade molar.

Caberia examinar suas características polarográficas, espectrofotométricas e estudar os fenômenos de hidrólise com o eletrodo de vidro, para o cátion uranilo.

6) Outros estudos espectrofotométricos serão realizados sobre as relações observadas entre  $\bar{n}$  e  $[L]$ . O processo de evolução de  $\epsilon_n$  deve ser estendido a outros sistemas, por exemplo  $\text{Fe(III)/N}_3^-$ , onde há transferência de carga, verificando se haveria uma quebra em  $\bar{n} = 2,5$ . Seria interessante ainda, observar se a formação de espécies aniônicas tem efeito marcante nas oscilações, aumentando os valores de  $\bar{\epsilon}$ .

RESUMO

ABSTRACT

GLOSSÁRIO

APÊNDICES

BIBLIOGRAFIA

## - RESUMO -

Considerações foram feitas sobre cálculo de constantes de equilíbrio, propondo-se processo de linearização de curvas para extrapolação de constantes de equilíbrio. Lançou-se a base matemática do processo de cálculo de constantes de equilíbrio por solução matricial, com base num fator de nivelamento.

Fizeram-se estudos polarográficos nos sistemas  $UO_2^{++}/N_3^-$  e  $UO_2^{++}/SCN^-$ , por método competitivo proposto com base no sistema  $SCN^-$ ,  $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg^0$ , estudando-se os quatro equilíbrios globais de formação de complexos de  $UO_2^{++}$  com  $SCN^-$ .

Medidas potenciométricas com eletrodo de vidro permitiram determinar as constantes de formação de seis complexos sucessivos de  $UO_2^{++}$  com  $N_3^-$ . Combinações dessas medidas potenciométricas com as polarográficas foram feitas para estudos de equilíbrio no sistema  $UO_2^{++}/N_3^-$ .

Medidas espectrofotométricas de caráter preliminar, no ultra-violeta, mostraram as possibilidades analíticas, especialmente da reação  $UO_2^{++}/N_3^-$ . Interessantes relações espectrais de absortividade molar média,  $\bar{\epsilon}$  vs  $\bar{n}$ , permitiram chegar a valores de  $\epsilon_n$  dos diversos complexos.

## - ABSTRACT -

Discussion about the determination of equilibrium constants has been done. A proposal of linearization of curves to extrapolate equilibrium constant was successfully tested. The mathematical basis for the use of a weighting factor for treating simultaneous equations in complex equilibria, has been found.

The  $UO_2^{++}/N_3^-$  and  $UO_2^{++}/SCN^-$  systems were studied by polarographic method. The  $SCN^-$ ,  $Hg(SCN)_4^{2-}/Hg^0$  system was proposed for monitoring thiocyanate ion in competitive method to study complex formation in  $UO_2^{++}/SCN^-$  system (four successive complexes formed). Potentiometric measurements with the glass electrode in  $HN_3/N_3^-$  buffers in the presence and absence of  $UO_2^{++}$  lead to the calculation of the overall formation constants of the six successive complexes. Combination of such potentiometric measurements with the polarographic one was carried out to study the equilibria of complex formation in  $UO_2^{++}/N_3^-$  system.

Spectrophotometric measurements with a preliminary character, at ultra violet range, showed the analytical possibilities of  $UO_2^{++}/N_3^-$  reaction. Interesting spectral relationship of overage molar absorptivities,  $\bar{\epsilon}$ , vs  $\bar{n}$ , easily lead to the evaluation of  $\epsilon_n$  of the several complexes.

## - GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS -

$\alpha_i$	grau de formação da espécie $i$ .
$\Delta$	variação.
$\Delta\bar{n}$	diferença de número médio de ligantes entre dois estados de oxidação.
$\gamma$	coeficiente de atividade.
$\mu A$	microamperes.
[ ]	concentração de equilíbrio em mol/l.
A	Absorbância
antilog	antilogarítmo de base 10.
$\beta_n$	constante de formação global de complexos de $n$ ligantes.
C	concentração analítica em geral, mol/l.
C'	concentração analítica numa certa condição (inicial ou final)
$C_L$	concentração analítica do ligante
$C_M$	concentração analítica do cátion metálico, mol/l.
c	índice indicador de meio complexante.
calc	índice indicando valor calculado.
d	desvio.
$\bar{d}$	desvio médio.
$d_r$	desvio relativo.
$\bar{d}_r$	desvio relativo médio
$d_s$	desvio padrão.
$d_{sr}$	desvio padrão relativo % (coeficiente de correlação).
$\epsilon$	absortividade molar.
$\bar{\epsilon}$	absortividade molar média.

$\epsilon_n$	absortividade molar referente a espécie n.
$\epsilon_{n,g}$	absortividade molar referente à espécie n (obtido pelo método gráfico).
E	potencial.
ECS	eletrodo de calomelano saturado.
$E_{1/2}$	potencial de meia onda.
$E_j$	potencial de junção.
$E^0$	potencial normal de eletrodo.
$E^{0'}$	potencial condicional padrão.
$E_{ref}$	potencial de eletrodo de referência.
e	base dos logarítmos neperianos.
exp	expoente da base e.
exp	Índice indicando valor experimental.
F	Faraday de eletricidade (96494 Coulombs).
$F_0(X)$	função de Leden.
$F_n(X)$	função subsidiária de Leden para as espécies de n ligantes.
$F'_n(X)$	funções $F_n(X)$ que sofreram uma certa modificação conforme texto.
fi	fator de nivelamento de equações simultâneas.
I	corrente
$I^2$	constante de Ilkovič.
i	nº genérico.
L	ligante
log	logarítmo de base 10.
$M^{m+}$	câtion metálico de nº de oxidação m.
$M^{n+}$	câtion metálico de nº de oxidação n.
m	vazão do eletrodo gotejante de mercúrio em mg/s.

max	Índice indicando valor máximo de uma função
mV	milivolts.
n	nº de ligantes, carga, etc.
$\bar{n}$	número médio de ligantes.
$n_{e-}$	nº de elétrons em reação de eletrodo, na equação de Nernst.
ox	Índice indicador de forma oxidada.
R	constante dos gases.
r	coeficiente de determinação (teste dos mínimos quadrados).
red	Índice indicador de forma reduzida.
S	solubilidade intrínseca de um precipitado.
s	Índice indicador de meio não complexante.
t	tempo de vida da gota.
$V_{H+}$	volume de ácido forte.
$V_M$	volume do metal.
$V_T$	volume total de solução.

- APÊNDICES -

O apêndice contém os programas elaborados e utilizados nas várias etapas de cálculos do presente trabalho. Os programas são passíveis de adaptação para o cálculo em sistemas específicos, e podem ser utilizados em calculadoras programáveis do tipo HP-97 ou HP-29.

## - APÊNDICE I -

Programa de Linearização de Curvas do tipo  $y = ax^b$ . ( $F_0(X) = a[L]^b$ ).

001	*LBLA	048	RCL9
002	RCLA	049	÷
003	RCLB	050	-
004	P↔S	051	ST00
005	CLRG	052	RCL5
006	P↔S	053	RCL4
007	STOB	054	X
008	R↓	055	RCL9
009	STOA	056	÷
010	DSP5	057	-
011	FIX	058	ST01
012	RCL0	059	÷
013	RCLA	060	SCI
014	PRTX	061	FRTX
015	YX	062	RCL4
016	RCL5	063	x
017	X↔Y	064	RCL9
018	Σ+	065	÷
019	RCL1	066	RCL6
020	RCLA	067	RCL9
021	YX	068	÷
022	RCL6	069	X↔Y
023	X↔Y	070	-
024	Σ+	071	PRTX
025	RCL2	072	RCL0
026	RCLA	073	X <sup>2</sup>
027	YX	074	RCL1
028	RCL7	075	÷
029	X↔Y	076	RCL7
030	Σ+	077	RCL6
031	RCL3	078	X <sup>2</sup>
032	RCLA	079	RCL9
033	YX	080	÷
034	RCL8	081	-
035	X↔Y	082	÷
036	Σ+	083	DSP9
037	RCL4	084	FIX
038	RCLA	085	PRTX
039	YX	086	P↔S
030	RCL9	087	RCLA
041	X↔Y	088	RCLB
042	Σ+	089	+
043	P↔S	090	STDA
044	RCL8	091	SPC
045	RCL4	092	GTOA
046	RCL6	093	R/S
047	x		

Instruções de Uso - Calculadora HP-97

- a) Os valores de  $x_1$  a  $x_5$  são registrados nas memórias primárias de 0 a 4.
- b) Os valores de  $y_1$  a  $y_5$  são registrados nas memórias primárias de 5 a 9.
- c) O coeficiente ( $b=1$ ) inicial é introduzido na memória A.
- d) O incremento em "b" escolhido é registrado em B.
- e) Pressionando-se o comando A são calculados:
  - 1)  $\lim_{x \rightarrow 0} y$
  - 2) valor de a
  - 3)  $r^2$  (coeficiente de determinação).

## Observação:

O cálculo é cíclico, uma vez que os incrementos são adicionados automaticamente. Os resultados sucessivos passam pelo melhor valor ( $R^2 \rightarrow 1.000$ ), o qual pode ser melhorado diminuindo-se o incremento (memória B), e partindo-se de um valor mais próximo de "b", (memória A).



Instruções de Uso - Calculadora HP-97

- a) Set Flag 0.
- b) Registrar na memória I o número máximo de ligantes. (No presente caso  $N=4$  ou  $N=6$ ).
- c) Informar o valor de  $F_0(X)_{\max}$  à memória secundária 7.
- d) Fornecer um valor de  $[L]$ . Pressionar enter.
- e) Fornecer o valor de  $F_0(X)$  correspondente. Pressionar A.

## Observação:

Após informar os vários planos de valores de  $x$  e  $y$  (pré-escolhidos), pressionar o comando D.

## - APENDICE III -

Programa Usado no Tratamento dos Dados Potenciométricos Em  
Sistemas Metal/Ligante.

001	*LBLA	045	CHS	088	-
002	DSP4	046	10X	089	10X
003	FIX	047	STOI	090	FO?
004	RCLA	048	ST-8	091	PRTX
005	RCLB	049	ST+0	092	RCL7
006	+	050	RCL8	093	XZY
007	RCLC	051	FO?	094	-
008	+	052	PRTX	095	FO?
009	ST06	053	ST-7	096	PRTX
010	FO?	054	ST+0	097	RCLI
011	PRTX	055	RCL7	098	+
012	SCI	056	FO?	099	RCL6
013	RCLI	057	PRTX	100	÷
014	RCLA	058	÷	101	FIX
015	x	059	LOG	102	PRTX
016	RCL6	060	RCLD	103	RCL5
017	÷	061	+	104	RCLE
018	ST07	062	FIX	105	+
019	RCL4	063	FO?	106	RCL9
020	RCLB	064	PRTX	107	-
021	x	065	ST09	108	RCL0
022	RCL6	066	RCLE	109	LOG
023	÷	067	CHS	110	+
024	ST08	068	10X	111	10X
025	RCL2	069	ST-0	112	RCL7
026	RCLC	070	RCLI	113	XZY
027	x	071	-	114	-
028	RCL6	072	SCI	115	RCLI
029	÷	073	STOI	116	+
030	PZS	074	FO?	117	RCL6
031	ST00	075	PRTX	118	÷
032	PZS	076	PZS	119	-
033	ST00	077	RCL0	120	PRTX
034	FO?	078	-	121	SPC
035	PRTX	079	STOI	122	RTN
036	RCL3	080	PZS	123	*LBLB
037	RCLC	081	RCL0	124	RCL3
038	x	082	FO?	125	ST+2
039	RCL6	083	PRTX	126	GSBA
040	÷	084	LOG	127	RCL3
041	ST06	085	RCLE	128	ST-2
042	FO?	086	+	129	RTN
043	PRTX	087	RCL9	130	R/S
044	RCLD				

Instruções de Uso - Calculadora HP-97

Este programa permite calcular os valores de  $\bar{n}$  a partir dos valores de  $\text{pH}_1$  e  $\text{pH}_2$  e outros dados experimentais.

a) Armazenar nas memórias:

$V_L$         STOA  
 $V_{H^+}$       STOB  
 $V_M$         STOC  
 $\text{pH}_1$        STOD  
 $\text{pH}_2$        STOE.

b) Informar às memórias primárias:

$C'_L$         ST01  
 $C'_{H^+,M}$    ST02  
 $C'_M$         ST03  
 $C'_{H^+}$       ST04  
 $\text{SpH}$        ST05

c) Pressionar o comando A. São fornecidos os valores de:  $V_T$ ,  $[H^+]_M$ ,  $[M]$ ,  $[HL]_1$ ,  $[L]_2$ ,  $\text{pK}$ ,  $\Delta[L]_2$ ,  $[L]_3$ ,  $\Delta[L]$ ,  $\bar{n}$  e  $\Delta\bar{n}$ , não sendo considerados os efeitos de hidrólise.

d) Pressionar o comando B. São fornecidos os valores anteriores afetados pelo efeito de hidrólise.

## - APÊNDICE IV -

Programa para Integração de Curvas do tipo  $\bar{n}$  vs  $[L]$  com Obtenção dos Valores de  $F_0(X)$  Correspondentes.

```

001      *LBLA
002      ST04
003      R↓
004      ST03
005      R↓
006      ST02
007      R↓
008      ST01
009      RCL2
010      LOG
011      RCL1
012      LOG
013      -
014      ST05
015      RCL3
016      x
017      ST06
018      RCL4
019      RCL3
020      -
021      RCL5
022      x
023      2
024      ÷
025      RCL6
026      ÷
027      PRTX
028      RTN
029      *LBLB
030      ST+7
031      RCL7
032      PRTX
033      10x
034      PRTX
035      RTN
036      *LBLC
037      1
038      -
039      RCL2
040      ÷
041      PRTX
042      SPC
043      RTN
044      R/S

```

Instruções de Uso - Calculadora HP-97

a) Registrar o valor de  $F_0(X)_{lim}$  na memória 5.

b) Dar entrada aos valores:

$L_1$       T

$L_2$       z

$\bar{n}_1$      y

$\bar{n}_2$      x

c) Pressionar o Comando A. É fornecido  $\log F_0(X)$ .

d) Pressionar o Comando B. É fornecido  $\log F_0(X)$  e  $F_0(X)$ .

e) Pressionar o Comando C. É fornecido o valor de  $F_1(X)$ .

## - APÊNDICE V -

Programa para o Cálculo de  $\bar{n}$  e  $F_0(X)$ , a partir das Constantes de Equilíbrio Globais ( $\beta_n$ ).

001	*LBL1	046	ST+7
002	ST01	047	5
003	↓	048	x
004	ST00	049	ST+8
005	b	050	RCL0
006	ST09	051	6
007	GT02	052	FY <sup>X</sup>
008	*LBL3	053	RCL6
009	RCL1	054	x
010	x	055	ST+7
011	ST07	056	6
012	ST08	057	x
013	1	058	ST+8
014	ST+7	059	RCL8
015	RCL0	060	RCL7
016	X <sup>2</sup>	061	÷
017	RCL2	062	RTN
018	x	063	*LBL2
019	SI+7	064	RCL0
020	2	065	GSB3
021	x	066	RCL9
022	ST+8	067	X≤Y?
023	RCL0	068	GT04
024	3	069	RCL1
025	FY <sup>X</sup>	070	ST+0
026	RCL3	071	GT02
027	x	072	*LBL4
028	ST+7	073	X≠Y
029	3	074	RCL0
030	x	075	R/S
031	ST+8	076	↓
032	RCL0	077	RTN
033	4	078	*LBL5
034	Y <sup>X</sup>	079	RCL1
035	RCL4	080	ST-0
036	x	081	1
037	ST+7	082	0
038	4	083	÷
039	x	084	ST01
040	ST+8	085	GT02
041	RCL0	086	*LBL6
042	5	087	ST00
043	FY <sup>X</sup>	088	GSB3
044	RCL5	089	R/S
045	x	090	RCL7
		091	RTN

Instruções de Uso - Calculadora HP-29C

Este programa possibilita o cálculo de  $\bar{n}$  e  $F_0(X)$  a partir de valores de  $[L]$  fornecidos, permitindo calcular o valor de  $[L]$  que corresponda a um valor de  $\bar{n}$  desejado, o qual pode ainda sofrer refinamento.

- a) Os valores de  $\beta_1$  a  $\beta_6$  são registrados nas memórias de 1 a 6.
- b) Introduzir  $[L]$  na memória x.
- c) Pressionar GSB-6. É calculado o  $\bar{n}$ .
- d) Pressionar R/S. É calculado  $F_0(X)$ .

Para calcular o valor de  $[L]$  correspondente a um determinado  $\bar{n}$ .

- 1) Registrar  $\bar{n} \rightarrow z$   
 valor próximo de  $[L] \rightarrow y$ .  
 incremento em  $|L| \rightarrow x$ .
- 2) Pressionar GSB-1. Saída  $\rightarrow [L]$ .
- 3) Pressionar R/S. Saída  $\rightarrow \bar{n}$ .
- 4) Pressionar GSB5. Saída  $\rightarrow$  novo valor de  $[L]$ .
- 5) Pressionar R/S. Saída  $\rightarrow \bar{n}$  com maior aproximação.

## - APÊNDICE VI -

Programa para o Cálculo de  $\phi_i'$  a partir de  $[L]$  e  $\bar{\epsilon}$ .

```

001      *LBLA
002      ST06
003      R↓
004      ST00
005      RCL1
006      x
007      ST07
008      1
009      ST+7
010      RCLO
011      X2
012      RCL2
013      x
014      ST+7
015      RCLO
016      3
017      YX
018      RCL3
019      x
020      ST+7
021      RCLO
022      4
023      YX
024      RCL4
025      x
026      ST+7
027      ST06
028      RCL6
029      STx7
030      RCL5
031      ST-7
032      RCL8
033      RCL9
034      x
035      ST-7
036      RCL7
037      RCLO
038      ÷
039      PRTX
040      SPC
041      RTN
042      R/S

```

Instruções de Uso - Calculadora HP-97

- 1) Registrar os valores  $\beta_1$  a  $\beta_4$  nas memórias 1 a 4.
- 2) Registrar  $\varepsilon_4$  na memória 9 e  $\varepsilon_0$  na memória 5.
- 3) Dar entrada em  $[L]$  em y e  $\bar{\varepsilon}_n$  em x.
- 4) Pressionar o Comando A. É calculado o valor de  $\phi_1'$ .

## - APÊNDICE VII -

Programa para o Cálculo da Função  $F_4(X)$ .

```

001      *LBLA
002      ST04
003      R↓
004      ST00
005      1
006      ST-4
007      RCLO
008      RCL1
009      x
010      ST-4
011      RCLO
012      X2
013      RCL2
014      x
015      ST-4
016      RCLO
017      3
018      YX
019      RCL3
020      x
021      ST-4
022      RCLO
023      4
024      YX
025      RCL4
026      X÷Y
027      ÷
028      PRTX
029      SPC
030      RTN
031      R/S

```

Instruções de Uso - Calculadora HP-97

- 1) Armazenar as constantes Globais  $\beta_1$  a  $\beta_3$  nas memórias de 1 a 3.
2. Introduzir [L] em y e o valor respectivo de  $F_0(X)$  em x.
3. Pressionar o Comando GSB-A. É calculado o valor de  $F_0(X)$ .

## - APÊNDICE VIII -

Programa para o Cálculo de  $F_3'(X)$ 

```

001      *LBLA
002      ST07
003      R↓
004      ST00
005      1
006      ST-7
007      RCL0
008      RCL1
009      x
010      ST-7
011      RCL0
012      X2
013      RCL2
014      x
015      ST-7
016      RCL0
017      4
018      YX
019      RCL4
020      x
021      ST-7
022      RCL0
023      5
024      YX
025      RCL5
026      x
027      ST-7
028      RCL0
029      6
030      YX
031      RCL6
032      x
033      ST-7
034      RCL0
035      3
036      YX
037      RCL7
038      X↔Y
039      ÷
040      PRTX
041      SPC
042      RTN
043      RCL0
044      R/S

```

Instruções de Uso - Calculadora HP-97

1) Armazenar os valores das Constantes nas memórias:

$\beta_1$       ST01

$\beta_2$       ST02

$\beta_4$       ST04

$\beta_5$       ST05

$\beta_6$       ST06

2) Introduzir [L] em y e o valor correspondente de  $F_0(X)$  em x.

3) Pressionar o Comando GSB-A. É calculado o valor de  $F_3'(X)$ .

## - APÊNDICE IX -

Programa para Cálculo de  $F_0(X)_{\text{calc}}$  e o Erro Porcentual em  
Relação a  $F_0(X)_{\text{exp}}$ .

```
001 *LBLA
002 ST06
003 R↓
004 ST00
005 RCL1
006 x
007 ST05
008 1
009 ST+5
010 RCL0
011 X2
012 RCL2
013 x
014 ST+5
015 RCL0
016 3
017 YX
018 RCL3
019 x
020 ST+5
021 RCL0
022 4
023 YX
024 RCL4
025 x
026 ST+5
027 RCL5
028 PRTX
029 RCL6
030 -
031 RCL5
032 ÷
033 1
034 0
035 0
036 x
037 PRTX
038 SPC
039 RTN
040 R/S
```

Instruções de Uso - Calculadora HP-97

1) Armazenar as Constantes nas memórias:

$\beta_1$       ST01

$\beta_2$       ST02

$\beta_3$       ST03

$\beta_4$       ST04

2) Introduzir o valor de  $[L]$  em "y" e o valor de  $F_0(X)_{exp}$  em "x".

3. Pressionar o Comando GSB-A. É calculado o valor de  $F_0(X)_{calc}$  e o erro porcentual em relação a  $F_0(X)_{exp}$ .

## - APÊNDICE X -

Programa para Cálculo de  $\bar{\epsilon}_{calc}$ ,  $F_0(X)_{calc}$  e erro porcentual entre  $\bar{\epsilon}_{calc}$  e  $\bar{\epsilon}_{exp}$ .

001	*LBLA	030	RCL0
002	ST07	031	4
003	R↓	032	Y <sup>X</sup>
004	ST00	033	RCL4
005	RCL1	034	x
006	x	035	ST+5
007	ST05	036	RCLD
008	RCLA	037	x
009	x	036	ST+6
010	ST06	039	RCLÉ
011	1	040	ST+6
012	ST+5	041	RCL6
013	RCL0	042	RCL5
014	X <sup>2</sup>	043	PRTX
015	RCL2	044	÷
016	x	045	PRTX
017	ST+5	046	RCL7
018	RCLB	047	ST08
019	x	048	-
020	ST+6	049	1
021	RCL0	050	0
022	3	051	0
023	Y <sup>X</sup>	052	x
024	RCL3	053	RCLB
025	x	054	÷
026	ST+5	055	PRTX
027	RCLC	056	SPC
028	x	057	RTN
029	ST+6	058	R/S

Instruções de Uso - Calculadora HP-97

1) Armazenar os valores de  $\epsilon_n$  e  $\beta_n$  nas memórias:

$\epsilon_1$	→	A	$\beta_1$	→	1
$\epsilon_2$	→	B	$\beta_2$	→	2
$\epsilon_3$	→	C	$\beta_3$	→	3
$\epsilon_4$	→	D	$\beta_4$	→	4
$\epsilon_0$	→	E			

2) Introduzir os valores de  $[SCN^-]$  em "y" e  $\bar{\epsilon}_{exp}$  em x.

3) Pressionar o Comando GSB-A.

A calculadora fornece:  $F_0(X)$

$\bar{\epsilon}_{calc}$

% erro.

## - BIBLIOGRAFIA -

1. NEVES, E.F.A. e SENISE, P.; *Mikroch. Acta*, 5, (1957), 640.
2. NEVES, E.F.A. e SENISE, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 81, (1959), 4196.
3. NEVES, E.F.A. e SENISE, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 83, (1961), 4146.
4. NEVES, E.F.A. e SENISE, P.; *Anal. Acad. Brasileira de Ciências*, 41, (1961), 333.
5. SENISE, P. e NEVES, E.F.A.; *Anal. Chim. Acta*, 48, (1969), 177.
6. NEVES, E.F.A.; SENISE, P. e GODINHO, O.E.S.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, (1970), 3641.
7. NEVES, E.F.A. e SANT'AGOSTINO, L.; *Anal. Chim. Acta.*, 49, (1970), 591.
8. NEVES, E.F.A.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, (1971), 725.
9. NEVES, E.F.A. e SENISE, P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, (1971), 351.
10. NEVES, E.F.A. e SENISE, P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, (1972), 915.
11. NEVES, E.F.A. e SENISE, P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, (1972), 1923.
12. FRANCO, D.W. e NEVES, E.F.A.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, (1974), 3851.

13. FRANCO, D.W. e NEVES, E.F.A.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, (1975), 277.
14. FRANCO, D.W.; NEVES, E.F.A. e SENISE, P.; *J. Electroanal. Chem.*, 60, (1975), 341.
15. NEVES, E.F.A.; OLIVEIRA, E. e SANT'AGOSTINO, L.; *Anal. Chem. Acta.*, 87, (1976), 247.
16. ROMANELLI, P.; FRANCO, D.W. e NEVES, E.F.A.; *Anal. Chem. Acta*, 92, (1977), 393.
17. NEVES, E.F.A.; FRANCO, D.W. e ANDRADE, J.; *Anal. Letters*, 10, (1977), 243.
18. NEVES, E.F.A. e TOKORO, R.; *Proceedings of XVIII International Conference on Coordination Chemistry*, São Paulo, Brasil (1977).
19. CORDFUNKE, E.H.P.; *The Chemistry of Uranium* Elsevier Publishing Company, (1969).
20. CLEMENT, J.R. (ed. chief); *Analytical Chemistry of the Manhattan Project* McGraw-Hill Book Company Inc., (1950).
21. KATZ, J.J. e RABINOWITCH, E.; *A Chemistry of Uranium. Part I.* McGraw-Hill Book Company, Inc., (1951). National Nuclear Energy Series - Manhattan Project Technical Section.
22. KATZ, J.J. e SEABORG, T.G.; *The Chemistry of the Actinides Elements.* Methuen & Co. Ltd., London, 1<sup>st</sup> Ed., (1957).

23. BROWN, D.; *A Chemistry of the Actinides*, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Vol. 10, Pergamon Press, 1<sup>st</sup> Ed., (1973).
24. DE MENT, J.; DAKE, H.C.; *Uranium and Atomic Powers*. Chemical Publishing Co., New York, (1945).
25. CHERNIAEV, I.I., (Editor); *Complex Compounds of Uranium*. Transl. from Russian, Jerusalem, (1966).
26. COMYNS, A.E.; *Chem. Rev.*, 60, (1960), 115.
27. *Proceeding of XIX International Conference on Coordination Chemistry*. Praga, Czechoslov., (1978).
28. SHERIFF, F.G. e AWAD, A.M.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, (1961), 94.
29. SHERIFF, F.G. e AWAD, A.M.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, (1962), 179.
30. SHERIFF, F.G. e AWAD, A.M.; *Anal. Chem. Acta*, 26, (1962), 235.
31. FEINSTEIN, H.I.; *Anal. Chem. Acta*, 15, (1956), 288.
32. NAIR, B.K.S.; PRABHU, L.H. e VARTAK, D.E.; *J. Sci. Ind. Research*, (India), 20B, (1961), 489; *C.A.*, 56, (1962), 15147.
33. NEVES, E.F.A.; *Estudos sobre Reação entre Íons Azoteto e Cátions Metálicos, em Meio Aquoso*. Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP, São Paulo, (1965).
34. ZIEGLER, M.; *Ger.*, 1, (1959), 57; *C.A.*, 55, (1961), 4900i.

35. BUENO, L.A.O.; ABRÃO, A.; *Trabalho de Tese de Doutorado em Andamento*, I.E.A., São Paulo.
36. KOLTOFF, I.M. e ERVING, P.J.; *Treatise on Analytical Chemistry, Part II*, Vol. 9, Interscience Publ., (1972).
37. AHRLANDS, S.; *Acta Chem. Scand.*, 3, (1949), 374.
38. AHRLANDS, S.; *Acta Chem. Scand.*, 3, (1949), 783.
39. AHRLANDS, S.; *Acta Chem. Scand.*, 3, (1949), 1067.
40. BANERJEA, D. e TREPETHI, K.K.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, (1961), 199.
41. DAVIES, E.W. e MONK, S.B.; *Trans. Faraday Soc.*, 53, (1957), 442.
42. POLASEK, M. e BARTUSEK, M.; *S.C.R. Fac. Scii. Natur. Univ. Purkynianae, Brun.*, 1(9), (1971), 109; *C.A.*, 77, (1972), 131393V.
43. YEE, W.K. e KWANG, H.H.; *Hua Hsueh Pao*, 29, (1963), 37; *C. A.*, 59, (1963), 5843h.
44. HUCLEUX, M. e DESSAPT, P.; *Comm. Energie at. (France)*, Rappt., 1087 (1959).
45. MARKOV, V.P. e TRAGGEIM, E.N.; *Zhur Neorg Khim*, 5, (1960), 1467, *C.A.*, 55, (1961), 2331.
46. SANDELS, E.B.; *Colorimetric Determination of traces of Metals*, (3<sup>rd</sup> Ed.). Interscience, New York (1959).
47. CROUTHAMEL, C.E. e JONHSON, C.E.; *Anal. Chem.*, 24, (1953), 764.
48. CURRAH, J.E. e BEAMISH, F.E.; *Anal. Chem.*, 19, (1947), 609.

49. SILLEN, L.G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, (1958), 182.
50. LEWIS, G. e RANDALL, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 43, (1951), 5321.
51. KOLTOFF, I.M. e LINGANE, J.J.; *Polarography*, Interscience Publishers, New York, 1952, Vol. I, 2<sup>nd</sup> Ed.
52. DE FORD, D.D.; HUME, D.N. e CAVE, G.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 73, (1951), 5321.
53. DE FORD, D.D. e HUME, D.N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 73, (1951), 5323.
54. ROSSOTTI, F.J.C. e ROSSOTTI, H.; *The Determination of Stability Constants*. McGraw-Hill, New York, (1961).
55. JONES, M.M.; *Elementary Coordination Chemistry*. Prentice Hall Inc., New York, (1964).
56. YATSIMIRSKII, K.B. e VASILEV, V.P.; *Stability Constants of Complex Compounds*. Pergamon Press Ltd., London, (1960).
57. MARTELL, A.F. e CALVIN, M.; *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice-Hall Inc., New York, (1956), 3<sup>rd</sup> Ed..
58. NEVES, E.F.A.; Ref. 33, pg. 18.
59. ROSSOTTI, H.; *Chemical Application of Potentiometry*. Van Nostrand Co. Ltd., London, (1969).
60. HEIROVSKY, J. e ILKOVIC, J.; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 7, (1935), 198.

61. AHRLAND, S.; CHATT, J.; DAVIES, N.R. e WILLIAMS, A.A.; *J. Chem. Soc.*, 264, (1958), 1403.
62. FRONAEUS, S.; *Komplexsystem hos Koppal*, Lund, Eleerupska Bokhandeln, (1948).
63. BJERRUM, J.; *Chem. Rev.*, 46, (1950), 381.
64. MEITES, H.; *Polarographye Techniques*. Interscience Publishers, New York, (1965), 2<sup>nd</sup> Ed.
65. FRONAEUS, S.; *Thesis*, Lund., (1943).
66. LEDEN, I., *Physik Chem.*, 188 A, (1940), 1600.
67. HUME, N.N.; *Proceeding of XVII International Conference on Coordination Chemistry*, (1973), Moscow.
68. Hewlett-Packard, HP 97, Standard Pac., (1977).
69. BRAUNSTEIN, J.; BLANDER, M. e LUNGREN, R.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 84, (1962), 1529.
70. BECK, M.T.; *Chemistry of Complex Equilibria*. Van Nostrand Company, Inc., New York, (1970).
71. SILLEN, L.G. e MARTELL, A.E.; *Stability constants of Metal Ion Complexes. Section I: Inorganic Ligands. Section II: Organic Ligands*. The Chemical Society, London, (1964), Special Publication, 17.
72. BOND, A.M.; *Coord. Chem. Rev.*, 6, (1971), 337.
73. FRANCO, D.W.; *Sobre a Formação de Complexos do Pseudo-Haleto 1,2,3,4-Tiatriazol-5-Tiolato, CS<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup>, com Íons Metálicos em meio Aquoso*. Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP, São Paulo, (1972).

74. NEVES, E.F.A.; Referência 33, pag. 78.
75. MILCKEN, N.C.; *Nova Sistemática de Cálculo de Constante de Formação de Complexos Sucessivos Mononucleares por Solução de Equações Simultâneas*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - USP, São Paulo, (1977).
76. LAITINEM, H.A.; *Chemical Analysis*. McGraw-Hill Company, Inc., New York, (1960).
77. MILCKEN, N.C.; Referência 75, pag. 39.
78. Ibidem, pag. 45.
79. NEVES, E.F.A.; FRANCO, D.W. e MILCKEN, N.C.; *J. Coord.Chem.*, (1979), enviado à publicação.
80. MILCKEN, N.C.; Referência 75, pag. 51 a 55.
81. ROMANETTI, R.; ANTONELLI, G.; GALEA, J. e FERRONI, G.; *J. Chim. Phys.*, 70, (1973) 11.
82. SILLÉN, L.G.; *International Symposium on the Chemistry of Coordination Compounds*. Roma, 1957; *J. Am. Chem. Soc.*, 8 (1958), 177.
83. RINGBON, A. e ERICKSSON, L.; *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953), 1105.
84. ERICKSSON, L.; *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953), 1146.
85. ALEIXO, L.M.; *Estudo da Reação entre Íons Mn II, e Íon Azoto em Solução Aquosa*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (1975).
86. PERRIN, D.D. e DEMPSEY, B.; *Buffers for pH and Metal Ion Control*. Chapman and Hall Laboratory Manual, (1974).

87. BUTLER, J.N.; *Ionic Equilibrium. A Mathematical Approach*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, (1964).
88. GUTZ, I.G.R.; *Estudos de Adsorção e de Equilíbrios no Sistema Cádmio (II)/Piridina/Cloreto. Desenvolvimento de Instrumentação*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, (1978).
89. CHIERICE, G.O; NEVES, E.F.A.; *I Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*. Instituto de Química, USP, São Paulo, (1978).
90. FEIG, F.; *Spot Test In Inorganic Analysis*. 5<sup>a</sup> Ed., Amsterdam, (1958).
91. HERASYMINKO, P.; *Chem. Listy*, 19, (1925), 172; *Trans Faraday Soc.*, 24, (1928), 272.
92. HARRIS, W.E. e KOLTHOFF, I.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, (1945), 1484.
93. KOLTHOFF, F.M. e HARRIS, W.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 68, (1946), 1175.
94. KERN, D.M.H. e ORLEMANN, E.F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 71, (1949), 2102.
95. KRAUS, K.A.; NELSON, F. e JOHNSON, G.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 71, (1949), 2510.
96. KRITCHEVSKY, E.S.; HUIDMAN, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 71, (1949), 2096.
97. HARRIS, W.E. e KOLTHOFF, I.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 69, (1947), 446.

98. *Bibliography of Polarographic Literature. (1945-1967)*. E. H. Sargent & Co., Chicago.
99. ADAM, J.; DOLEZAL, J. e ZYKA, J.; *Zhur Anal. Khim.*, 16, (1961), 395.
100. LAI, T.T. e LIN, H.T.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, (1965), 173.
101. LAI, T.T.; LIN, H.T. e HSIEH, C.C.; *J. Chinese Chem. Soc.* 10, (1963), 33; *C.A.*, 61 (1964), 1516.
102. LAI, T.T. e HSIEH, C.C.; *J. Inorg. Nucl.*, 12, (1966), 225.
103. TSERKOUNITSKAYA, I.A. e BYKHOVTSEVA, T.T.; *Zh. Anal. Khim.* 19, (1964), 574.
104. STRÜBL, R.; *Collection Czechoslov. Chem. Communs*, 10, (1946), 466.
105. BALLENGER, H.F.; *U.S. Governenment, Pub. AECD - 206S*.
106. ELVING, P.J. e BENNETT, C.E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, (1959), 234.
107. SARASWAT, H.C. e PARNESKAR, R.N.; *Indian J. Chem.*, 3 (11), (1965), 178.
108. LAI, T.T. e WEY, S.J.; *Talanta*, 12, (1965), 269.
109. SARAIYA, S.C.; SRINIVASAN, V.S. e SUNDARAM, A.K.; *Anal. Chem. Acta*, 23, (1960), 77.
110. BRANICA, M. e PRAVDIČ, V.; *Proceedings of the Third International Congress of Polarography*. Southampton, (1964), Vol. 1. Edit. by Graham J. Hills, London.

111. MARSHALL, E.D.; *U.S.A.E.C.*; AECD-3289, Decl. Dec. 1957.
112. STABROVSKII, A.I.; *Zhur. Neog. Khim*, 5 (1960) 811.
113. NEVES, E.F.A., Referência 33, pag. 33.
114. WEST, C.A; *J. Chem. Soc.*, 77 (1900), 705.
115. NEVES, E.F.A.; TOKORO, R. e SUAREZ, M.E.V.; *J. Cerem. Research*,  
enviado para publicação.
116. BOND, A.M.; *Coord. Chem. Rev.*, 6 (1971) 377.
117. SUTTON, J.; *J. Chem. Soc., Suppl. Issue* (1949), 5275.
118. BAES, C.J. Jr., e MEYER, N.J.; *Inorg. Chem.*, 1 (1962), 60.
119. PETERSON, A., *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961), 101.
120. RUSH, R.M.; JOHNSON, J.S. e KRAUS, K.A., *Inorg. Chem.*,  
1 (1962) 378.
121. SILLÉN, L.G.; *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962), 1051
122. AHRLAND, A.; HRETANEN, S. e SILLÉN, L.G.; *Acta Chem. Scand.*,  
8, (1964), 1907.
123. ARNEK, R. e KSCHLYTER, A.; *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968),  
1331.
124. HERMANS, M.E.R.; *The Urea Process for UO<sub>2</sub> production*; KEMA,  
Arnhem (1964).
125. RUSH, R.M. e JOHNSON, J.S.; *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 821.
126. BARAN, V.; *Z. Chem.*, 5 (1965), 56.
127. WOODHEAD, J.L.; DEANE, A.D. e FLETCHER, J.M.; *J. Inorg.  
Nucl. Chem.*, 28 (1966), 2175.

128. KRAUS, K. e NELSON, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950), 3901.
129. AHRLAND, S. e LARSON, R.; *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954) 137.
129. KRAUS, K.A. e NELSON, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, (1950), 1391.
131. RIMBACH, E.; *Ber.*, 37 (1904), 461.
132. NOTZ, K.J.; MENDEL, M.G.; HUNTINGTON, C.W. e COLLOPY, T.J. *TID. Report*, 6228 (1960).
133. ANDRADE, J.F.; Trabalho em andamento com fins de Tese de Doutorado.
134. NEVES, E.A. e OLIVEIRA, E.; *Proceeding of XVIII International Conference on Coordination Chemistry*. São Paulo, Brasil (1977).
135. WILLARD, H.H. e SMITH, G.F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 2816.
136. NEVES, E.F.A.; Referência 33, pag. 223.
137. VOGEL, A.I.; *Química Analítica Qualitativa*, Editorial Kapelusz S.A., 5<sup>a</sup> Edição, 1974.
139. MEITES, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950), 2293.