

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**COMPORTAMENTO DE EXTRAÇÃO DE ESPÉCIES
COMPLEXAS META-AZOTETO COM
TRI-n-OCTILAMINA-BENZENO.
APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE IMPUREZA
EM TÓRIO PURO**

LUIZ ANTONIO OLIVEIRA BUENO

**Tese apresentada ao Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares como
parte dos requisitos para a obtenção do
grau de "Doutor em Ciências - Área
Tecnologia Nuclear".**

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

**São Paulo
1980**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**COMPORTAMENTO DE EXTRAÇÃO DE ESPÉCIES
COMPLEXAS METAL-AZOTETO COM
TRI-n-OCTILAMINA-BENZENO.
APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS
EM TÓRIO PURO**

LUIZ ANTONIO OLIVEIRA BUENO

Tese apresentada ao Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos
para obtenção do grau de "Doutor em Ciências
- Área Tecnologia Nuclear."

Orientador: Dr. Alcídio Abrão



São Paulo
1980

A

Ana,
Luciana,
Rodrigo,
Micheline
e meus irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão, Gerente do Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela orientação recebida.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente Hernani Augusto Lopes de Amorim, onde realizei este trabalho.

Ao Dr. José Adroaldo de Araújo, Gerente do Projeto Reprocessamento, pelas facilidades concedidas que tornaram possível a execução da tese.

Ao Dr. Gilberto Orivaldo Chierice pela colaboração no início deste trabalho.

À Dra. Ludmila Federgrün, responsável pelo Laboratório Analítico do Centro de Engenharia Química do IPEN, pela colaboração recebida.

Aos demais colegas do Centro de Engenharia Química que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

ÍNDICE

| | pág. |
|---------------------|---|
| CAPÍTULO I | |
| 1.1. | INTRODUÇÃO 1 |
| 1.2. | OBJETIVO 2 |
| CAPÍTULO II | |
| | CONSIDERAÇÕES GERAIS 4 |
| II.1. | Extração líquido-líquido 4 |
| II.1.1. | Definição de alguns termos relacionados com a extração líquido-líquido 5 |
| II.1.1.1. | Coeficiente de distribuição 5 |
| II.1.1.2. | Porcentagem de extração 6 |
| II.1.1.3. | Fator de separação 6 |
| II.2. | Extração com amina de alta massa molecular ... 7 |
| II.2.1. | Mecanismos de extração com aminas 8 |
| II.3. | Azidas 8 |
| II.3.1. | Considerações gerais 8 |
| II.4. | Proposição 11 |
| CAPÍTULO III | |
| | REAGENTES, INSTRUMENTOS, MÉTODOS ANALÍTICOS 12 |
| III.1. | Reagentes 12 |
| III.2. | Instrumentos 13 |
| III.2.1. | pHmetro 13 |
| III.2.2. | Espectrofotômetro de absorção atômica 13 |
| III.2.3. | Espectrofotômetro de absorção molecular 14 |
| III.2.4. | Espectrometria gama 15 |
| III.2.5. | Fluorímetro 15 |
| III.3. | Métodos Analíticos 15 |
| III.3.1. | Determinação de urânio 15 |
| III.3.2. | Complexação com tiouréia 16 |
| III.3.3. | Determinação de tório 16 |
| III.3.4. | Determinação de zircônio e háfnio 16 |
| III.3.5. | Equilíbrio da amina com HNO_3 17 |

| | | |
|--------------------------|--|----|
| III.3.6. | Obtenção de pastilhas para microdeterminação de urânio por fluorimetria | 17 |
| CAPÍTULO IV | | |
| PARTE EXPERIMENTAL | | 18 |
| IV.1. | Procedimento de extração | 18 |
| IV.2. | Escolha do elemento matriz | 19 |
| IV.3. | Tório | 19 |
| IV.3.1. | Determinação do pH de precipitação de tório para o sistema Th^{4+} -azoteto | 19 |
| IV.3.2. | Comportamento de extração dos íons complexos Th^{4+} -azoteto | 20 |
| IV.3.2.1. | Extração com amina sem tratamento prévio ... | 20 |
| IV.3.2.2. | Extração com amina pré-equilibrada com HNO_3 1M | 21 |
| IV.3.3. | Determinação da melhor concentração de HNO_3 para o pré-equilíbrio da tri-n-octilamina .. | 22 |
| IV.3.4. | Método de determinação de tório a nível de traços | 23 |
| IV.3.4.1. | Curva padrão para tório por espectrofotometria de absorção molecular | 23 |
| IV.3.5. | Eliminação de tório da fase orgânica | 25 |
| IV.3.5.1. | com HCl | 25 |
| IV.3.5.2. | com EDTA | 26 |
| IV.3.6. | Conclusões | 26 |
| IV.4. | Urânio | 27 |
| IV.4.1. | Reações dos íons urânio com azoteto | 27 |
| IV.4.2. | Extração de urânio (VI) no sistema HNO_3 - NaN_3 .. | 28 |
| IV.4.3. | Extração de urânio em HClO_4 e HClO_4 - NaN_3 | 28 |
| IV.4.4. | Escolha do diluente | 32 |
| IV.4.5. | Concentração do agente extrator | 33 |
| IV.4.6. | Tempo de contato | 34 |
| IV.4.7. | Influência da razão volumétrica das fases ... | 34 |
| IV.4.8. | Reprodutibilidade | 35 |
| IV.4.9. | Extração de urânio com amina equilibrada com ácido nítrico | 35 |
| IV.4.10. | Métodos de determinação de urânio | 37 |
| IV.4.10.1. | Método espectrofotométrico direto | 37 |
| IV.4.10.2. | Método fluorimétrico | 39 |

| | | |
|----------|---|----|
| IV.4.11. | Reversão de urânio | 40 |
| IV.4.12. | Determinação espectrofotométrica de urânio utilizando arsenazo-III como complexante | 40 |
| IV.4.13. | Extração de urânio (VI) no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$.. | 41 |
| IV.4.14. | Extração de urânio na presença de tório | 43 |
| IV.4.15. | Conclusões | 44 |
| IV.5. | Ferro | 45 |
| IV.5.1. | Reação dos íons Fe^{3+} com azoteto | 45 |
| IV.5.2. | Extração de Fe(III) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 46 |
| IV.5.3. | Extração de Fe(III) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 47 |
| IV.5.4. | Extração de Fe(III) em presença de tório | 48 |
| IV.5.5. | Curvas de calibração para ferro por espectrofotometria de absorção atômica | 49 |
| IV.5.6. | Escolha do diluente | 49 |
| IV.5.7. | Concentração do agente extrator | 49 |
| IV.5.8. | Tempo de contato | 52 |
| IV.5.9. | Influência da razão volumétrica das fases | 53 |
| IV.5.10. | Reprodutibilidade | 53 |
| IV.5.11. | Reversão de ferro | 54 |
| IV.5.12. | Espectro de absorção molecular | 54 |
| IV.5.13. | Conclusões | 56 |
| IV.6. | Cádmio | 57 |
| IV.6.1. | Reações dos íons Cd^{2+} com azoteto | 57 |
| IV.6.2. | Extração de Cd(II) no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 57 |
| IV.6.3. | Extração de Cd(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 59 |
| IV.6.4. | Curva de calibração para cádmio por espectrofotometria de absorção atômica | 59 |
| IV.6.5. | Conclusões | 61 |
| IV.7. | Cobre | 61 |
| IV.7.1. | Reações dos íons Cu^{2+} com azoteto | 61 |
| IV.7.2. | Extração de Cu(II) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 62 |
| IV.7.3. | Extração de Cu(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 64 |
| IV.7.4. | Extração de Cu(II) em presença de tório | 65 |
| IV.7.5. | Curvas de calibração para cobre por espectrofotometria de absorção atômica | 65 |
| IV.7.6. | Espectro de absorção molecular | 66 |
| IV.7.7. | Conclusões | 66 |
| IV.8. | Níquel | 69 |
| IV.8.1. | Reações dos íons Ni^{2+} com azoteto | 70 |
| IV.8.2. | Extração de Ni(II) no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 70 |

| | | pág. |
|----------|---|------|
| IV.8.3. | Extração de Ni(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 70 |
| IV.8.4. | Curva de calibração para níquel por espectro fotometria de absorção atômica | 70 |
| IV.8.5. | Conclusões | 72 |
| IV.9. | Crômio | 74 |
| IV.9.1. | Reações dos íons Cr^{3+} com azoteto | 74 |
| IV.9.2. | Extração de Cr(III) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 74 |
| IV.9.3. | Extração de Cr(III) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 75 |
| IV.9.4. | Extração de Cr(VI) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 76 |
| IV.9.5. | Curvas de calibração para crômio por espec - trofotometria de absorção atômica | 77 |
| IV.9.6. | Conclusões | 77 |
| IV.10. | Tálio | 79 |
| IV.10.1. | Reações dos íons Tl^+ e Tl^{3+} com azoteto | 79 |
| IV.10.2. | Extração de Tl(III) nos sistemas HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 79 |
| IV.10.3. | Extração de Tl(III) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 81 |
| IV.10.4. | Curva de calibração para tálio por espectro - fotometria de absorção atômica | 81 |
| IV.10.5. | Conclusões | 83 |
| IV.11. | Zinco | 83 |
| IV.11.1. | Reações dos íons Zn^{2+} com azoteto | 83 |
| IV.11.2. | Extração de Zn(II) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 83 |
| IV.11.3. | Extração de Zn(II) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 85 |
| IV.11.4. | Extração de zinco em presença de tório | 85 |
| IV.11.5. | Curvas de calibração para zinco por espectro fotometria de absorção atômica | 86 |
| IV.11.6. | Conclusões | 86 |
| IV.12. | Chumbo | 88 |
| IV.12.1. | Reações dos íons Pb^{2+} com azoteto | 88 |
| IV.12.2. | Extração de Pb(II) no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 88 |
| IV.12.3. | Extração de Pb(II) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 88 |
| IV.12.4. | Curva de calibração para chumbo por espectro fotometria de absorção atômica | 90 |
| IV.12.5. | Conclusões | 90 |
| IV.13. | Manganês | 92 |

| | | |
|----------|---|-----|
| IV.13.1. | Reações dos íons Mn^{2+} com azoteto | 92 |
| IV.13.2. | Extração de Mn(II) em $HClO_4$ e sistemas $HNO_3 - NaN_3$ e $HClO_4 - NaN_3$ | 92 |
| IV.13.3. | Curva de calibração para manganês por espectrofotometria de absorção atômica | 92 |
| IV.13.4. | Extração de Mn(VII) no sistema $HNO_3 - NaN_3$ | 95 |
| IV.13.5. | Conclusões | 95 |
| IV.14. | Estanho | 96 |
| IV.14.1. | Reações dos íons Sn^{4+} com azoteto | 96 |
| IV.14.2. | Extração de Sn(II) em $HClO_4$ e sistemas $HNO_3 - NaN_3$ e $HClO_4 - NaN_3$ | 96 |
| IV.14.3. | Curva de calibração para estanho por espectrofotometria de absorção atômica | 98 |
| IV.14.4. | Conclusões | 98 |
| IV.15. | Mercúrio | 98 |
| IV.15.1. | Reações dos íons Hg^{2+} com azoteto | 98 |
| IV.15.2. | Extração de Hg(II) em HNO_3 e sistema $HNO_3 - NaN_3$ | 98 |
| IV.15.3. | Curvas de calibração para mercúrio por espectrofotometria de absorção atômica | 101 |
| IV.15.4. | Conclusões | 101 |
| IV.16. | Bismuto | 101 |
| IV.16.1. | Reações dos íons de Bi^{3+} com azoteto | 101 |
| IV.16.2. | Extração de Bi(III) em HNO_3 e $HNO_3 - NaN_3$ | 101 |
| IV.16.3. | Extração de Bi(III) em $HClO_4$ e $HClO_4 - NaN_3$ | 104 |
| IV.16.4. | Curva de calibração para bismuto por espectrofotometria de absorção atômica | 105 |
| IV.16.5. | Conclusões | 105 |
| IV.17. | Rutênio | 105 |
| IV.17.1. | Reações dos íons Ru^{3+} com azoteto | 105 |
| IV.17.2. | Extração de Ru(III) em HNO_3 e sistema $HNO_3 - NaN_3$ | 107 |
| IV.17.3. | Extração de Ru(III) em presença de tório | 108 |
| IV.17.4. | Curva de calibração para rutênio por espectrofotometria de absorção atômica | 108 |
| IV.17.5. | Espectro de absorção molecular | 110 |
| IV.17.6. | Conclusões | 110 |
| IV.18. | Cobalto | 110 |
| IV.18.1. | Reações dos íons Co^{2+} com azoteto | 110 |
| IV.18.2. | Extração de Co(II) em HNO_3 e $HNO_3 - NaN_3$ | 112 |
| IV.18.3. | Extração de Co(II) em $HClO_4$ e $HClO_4 - NaN_3$ | 112 |

| | | |
|----------|---|-----|
| IV.18.4. | Curvas de calibração para cobalto por espectrofotometria de absorção atômica | 114 |
| IV.18.5. | Espectro de absorção molecular | 114 |
| IV.18.6. | Conclusões | 116 |
| IV.19. | Prata | 116 |
| IV.19.1. | Reações dos íons Ag^+ com azoteto | 116 |
| IV.19.2. | Extração de Ag(I) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 118 |
| IV.19.3. | Extração de Ag(I) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 119 |
| IV.19.4. | Extração de Ag(I) em presença de tório | 120 |
| IV.19.5. | Curvas de calibração para prata por espectrofotometria de absorção atômica | 120 |
| IV.19.6. | Conclusões | 121 |
| IV.20. | Paládio | 121 |
| IV.20.1. | Reações dos íons Pd^{2+} com azoteto | 121 |
| IV.20.2. | Extração de Pd(II) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 123 |
| IV.20.3. | Extração de Pd(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 123 |
| IV.20.4. | Extração de Pd(II) em presença de tório | 125 |
| IV.20.5. | Curvas de calibração para paládio por espectrofotometria de absorção atômica | 126 |
| IV.20.6. | Espectro de absorção molecular | 126 |
| IV.20.7. | Conclusões | 129 |
| IV.21. | Ouro | 129 |
| IV.21.1. | Reações dos íons Au^{3+} com azoteto | 129 |
| IV.21.2. | Extração de Au(III) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 130 |
| IV.21.3. | Extração de Au(III) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 130 |
| IV.21.4. | Extração de Au(III) em presença de tório | 130 |
| IV.21.5. | Curvas de calibração para Au(III) por espectrofotometria de absorção atômica | 133 |
| IV.21.6. | Espectro de absorção molecular | 133 |
| IV.21.7. | Conclusões | 136 |
| IV.22. | Platina | 136 |
| IV.22.1. | Reações dos íons Pt^{4+} e Pt^{2+} com azoteto | 136 |
| IV.22.2. | Extração de Pt(IV) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 137 |
| IV.22.3. | Extração de Pt(IV) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 137 |
| IV.22.4. | Extração de Pt(IV) em presença de tório | 139 |
| IV.22.5. | Curvas de calibração para platina por espectrofotometria de absorção atômica | 140 |
| IV.22.6. | Espectro de absorção molecular | 140 |
| IV.22.7. | Conclusões | 143 |
| IV.23. | Zircônio | 143 |
| IV.23.1. | Reações dos íons Zr^{4+} com azoteto | 143 |

| | pág. | |
|----------------|--|-----|
| IV.23.2. | Extração de Zr(IV) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 144 |
| IV.23.3. | Extração de Zr(IV) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 145 |
| IV.23.4. | Conclusões | 146 |
| IV.24. | Háfnio | 146 |
| IV.24.1. | Reações dos íons Hf^{4+} com azoteto | 146 |
| IV.24.2. | Extração de Hf(IV) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 146 |
| IV.25. | Európio | 147 |
| IV.25.1. | Reações dos íons Eu^{3+} com azoteto | 147 |
| IV.25.2. | Extração de Eu(III) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ | 148 |
| IV.26. | Extração de espécies complexas metal-azoteto em presença de tório | 148 |
| IV.27. | Resultados gerais obtidos para as extrações em HNO_3 , HClO_4 e sistemas $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ | 149 |
| CAPÍTULO V | | |
| | DISCUSSÃO E CONCLUSÕES | 152 |
| V.1. | Aplicações | 155 |
| | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 157 |

RESUMO

Apresenta-se um estudo do comportamento de extração de complexos de íons azoteto (N_3^-) com Cd, Cu, Co, Zn, Mn, Fe, Ni, Cr, Pb, Bi, Hg, Ag, Au, Tl, Sn, Pd, Pt, Ru, Eu, Zr, Hf, U e Th, com uma amina terciária de cadeia longa (tri-n-octilamina), diluída em benzeno. Realizaram-se os experimentos em meio nítrico e perclórico.

Desenvolveu-se um método analítico para a determinação de impurezas (U, Fe, Cu, Zn, Ag, Pd, Pt e Au), a nível de traços, em matriz de tório puro. Deu-se ênfase especial à extração e ao desenvolvimento de métodos para a determinação de alguns microgramas de urânio. O trabalho sugere diversos esquemas para a separação de vários elementos entre si.

Fez-se estudo do pH de precipitação para tório em meio azoteto; pré-equilíbrio da amina com HNO_3 ; utilização de tiourêia como formador de espécies positivas complexas não extraíveis pela amina; reversão de urânio e ferro com soluções de Na_2CO_3 e HNO_3 ; eliminação de tório da fase orgânica com EDTA ou HCl. Desenvolveram-se métodos para a micro determinação de urânio e tório por espectrofotometria de absorção molecular.

Estudaram-se as principais variáveis do processo de extração como: diluente, concentração do agente extrator, tempo de contato e razão volumétrica das fases.

Fez-se o controle analítico dos experimentos por espectrofotometria de absorção atômica, molecular e espectrometria gama.

Extraction behavior of metal-azide complexes with tri-n-octylamine-benzene. Application to impurities determination in thorium.

ABSTRACT

The extraction behavior of the complexes species of azide ions (N_3^-) with Cd, Cu, Co, Zn, Mn, Fe, Ni, Cr, Pb, Bi, Hg, Ag, Au, Tl, Sn, Pd, Pt, Ru, Eu, Zr, Hf, U and Th with a tertiary long-chain amine (tri-n-octylamine) diluted in benzene was extensively studied. The experiments were performed in nitric and perchloric media.

A method for trace analysis of U, Fe, Cu, Zn, Ag, Pd, Pt and Au in grade thorium matrix was proposed. The extraction of uranium and development of methods for the determination of a few micrograms of this element were emphatically studied. Procedures for chemical separation among several elements were outlined in this work.

The following experiments were also investigated: the effect of pH on the precipitation of thorium in azide medium; pre-equilibrium of amine with HNO_3 ; the use of thiourea as complexing agent and the respective cationic species not extractable by the amine; uranium and iron stripping with Na_2CO_3 and HNO_3 solutions; the use of EDTA or HCl to strip micrograms of thorium from the organic phase. Methods for analysing trace amounts of uranium and thorium by molecular absorption spectrophotometry were developed.

The main variables of the extraction procedure such as dilution agent, concentration of the extractant, contact time, and volumetric ratio of the phases were also studied.

The analytical control of the experiments was done by atomic and molecular absorption spectrophotometry and gamma-ray spectrometry.

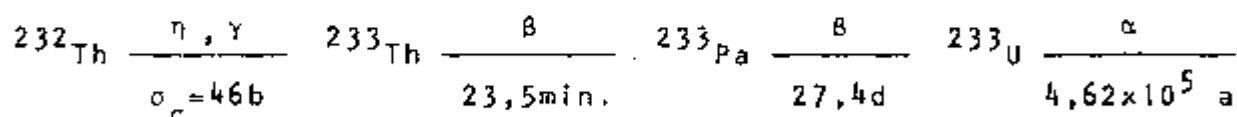
CAPÍTULO I

1.1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da tecnologia do ciclo do tório é de grande significado para o Brasil, devido à abundância deste elemento. A fonte principal de tório no Brasil é a monazita, com reservas situadas ao redor de $1,2 \times 10^5$ toneladas. A composição média da monazita brasileira é de 60-65% em óxido de terras raras do grupo cérico, 28% em P_2O_5 , 5 a 6% em ThO_2 e de 0,15 a 0,35% em U_3O_8 ⁽⁵⁰⁾. Além da monazita que pode ocorrer em três variedades: praia, tipo rocha e tipo minério ⁽⁵²⁾, o tório pode ser encontrado na torianita (óxido de tório e urânio, Th: 45-88%) e na torita, que é um silicato de tório (Th: 25-63%) ⁽¹⁹⁾.

A principal utilização do tório antes do seu uso como fonte produtora de urânio-233 era na fabricação de camisas incandescentes. Entretanto, novas aplicações têm surgido, como por exemplo, na incorporação de tório às ligas de magnésio (aumentando resistência mecânica, estabilidade e grande resistência a altas temperaturas), o uso de óxidos em vitrificação na cerâmica, e como refratário em metalurgia; além disso, o tório pode ser usado na fabricação de tubos eletrônicos e em soldas com eletrodos de tungstênio ⁽⁴⁴⁾.

O tório, elemento fértil, é convertido em isótopo físsil de urânio, por reação com nêutrons térmicos e decaimentos beta sucessivos, segundo a reação:



Um dos parâmetros fundamentais para a utilização de elementos físsis em reatores é o valor da constante eta (η), definida pela relação entre o número de nêutrons emitidos por núcleo físsil por nêutrons absorvidos.

Para nêutrons têrmicos, os valores de η sãõ ⁽⁵⁶⁾:

$${}^{233}\text{U} = 2,30 \pm 0,02$$

$${}^{235}\text{U} = 2,06 \pm 0,02$$

$${}^{239}\text{Pu} = 2,03 \pm 0,02$$

Dos nêutrons emitidos durante a reação nuclear, um está comprometido, pois será absorvido por um núcleo físsil a fim de manter a reação em cadeia ⁽⁵⁶⁾. Os $\eta-1$ nêutrons disponíveis é que tem a probabilidade de serem absorvidos por núcleos fêrteis, dando origem a novos núcleos físséis.

Observa-se, portanto, que o ciclo do combustível ²³²Th-²³³U é dos mais promissores no caso de reatores super-regeneradores têrmicos. A tecnologia dos reatores que utilizam o ciclo ²³²Th - ²³³U não está, ainda, completamente desenvolvida; todavia, há uma grande esperança para sua concretização, justificando-se o interesse crescente, nos trabalhos para o desenvolvimento da tecnologia dessê metal e de seus compostos.

O tório e seus compostos, destinados ao uso em reatores nucleares, devem ter pureza elevada, pois qualquer contaminante será prejudicial à economia neutrônica, interferindo na formação de ²³³U. É, portanto, de grande interesse que se desenvolvam métodos de análise com alta sensibilidade e precisão para os elementos presentes como impurezas.

Os requisitos de pureza de tório e seus compostos podem variar, dependendo da finalidade a que se destinam. As especificações para solução aquosa de nitrato de tório serão fundamentadas nos valores relacionados pela USAEC (United States Atomic Energy Commission) ⁽⁴⁶⁾, pois esta é a norma para pureza nuclear observada na Instalação Piloto de Purificação de Tório do Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CEQ / IPEN), mostrado na Tabela I.

1.2 - Objetivo

Este trabalho tem por objetivo o estudo do comportamento de extração de complexos de íons azoteto (N_3^-) com Cd, Cu, Co, Zn,

Mn, Fe, Ni, Cr, Pb, Bi, Hg, Ag, Au, Tl, Sn, Pd, Pt, Ru, Eu, Zr, Hf, U e Th. Com este estudo visou-se desenvolver um método analítico para a determinação dessas impurezas, ao nível de traços, em matriz de tório, urânio e zircônio puros.

Estudou-se a extração dos azotetos complexos com uma am_i na terciária de cadeia longa (tri-n-octilamina) diluída em benzeno e a determinação dos elementos extraídos por espectrofotometria de absorção atômica, molecular e espectrometria gama.

TABELA I - Especificação para solução aquosa de nitrato de tório puro, segundo a USAEC⁽⁴⁶⁾.

Th (g/l) > 300

| Impureza | ug Elemento / g Tório | Impureza | ug Elemento / g Tório |
|--------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| U | < 30 | Cu | < 35 |
| B | < 2 | Fe | < 50 |
| Terras raras | < 25 | Mn | < 25 |
| Gd | < 5 | Ni | < 25 |
| Sm | < 5 | Pb | < 25 |
| Dy | < 2 | Si | < 100 |
| Na | < 100 | Zn | < 25 |
| K | < 50 | Zr | < 100 |
| Ca | < 100 | C | < 100 |
| Mg | < 50 | Cl | < 100 |
| Al | < 25 | F | < 100 |
| Be | < 100 | P | < 100 |
| Cr | < 25 | SO ₃ | < 100 |

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

11.1 - Extração líquido-líquido

Em virtude de sua simplicidade, rapidez, reprodutibilidade e especificidade, a extração líquido-líquido com solventes é uma técnica de partição considerada excelente para a separação e concentração de elementos traços (55,59).

A grande variedade de aplicações desse procedimento decorre da obediência à lei de distribuição de Nernst para muitos sistemas, nas mais baixas concentrações e também porque a maioria dos íons pode formar espécies químicas do tipo quelato, par iônico, composto não dissociado e espécies solvatadas, as quais podem ser extraídas.

Entre os requisitos para um bom sistema extrator estão:

- 1 - alta capacidade de extração para as espécies desejadas,
- 2 - seletividade em relação às mesmas espécies,
- 3 - facilidade de recuperação (reversão) das espécies extraídas pelo solvente,
- 4 - alta resistência contra radiação,
- 5 - alta resistência contra ácidos, trabalhando também em elevadas temperaturas,
- 6 - baixa solubilidade na fase aquosa,
- 7 - baixa volatilidade e baixa inflamabilidade,
- 8 - disponibilidade e preços razoavelmente baixos nos casos de aplicações industriais.

A extração com solventes depende da concentração dos rea

gentes, do tipo do solvente orgânico, do pH da fase aquosa e da razão volumétrica das fases. Depende ainda da temperatura, tempo de agitação (equilíbrio) e intensidade de agitação.

Pode-se, pelo estudo de todos estes fatores, obter uma otimização das condições de trabalho, visando por exemplo, a separação e concentração quantitativa de elementos traços.

11.1.1 - Definição de alguns termos relacionados com a extração líquido-líquido

Agitando-se uma solução aquosa de um sal metálico com um solvente orgânico imiscível, este sal ou seus íons distribuir-se-ão entre as fases líquidas. Neste fenômeno de transferência o potencial químico da espécie na fase orgânica sofre um acréscimo progressivo, diminuindo em igual proporção na fase aquosa. Ao igualarem-se os potenciais, não mais ocorrerá qualquer transferência da espécie entre as fases, instalando-se conseqüentemente, um equilíbrio.

Para as condições descritas, a regra de GIBBS: $P + V = C + 2$, onde: $P = n^{\circ}$ de fases, $V =$ graus de liberdade e $C = n^{\circ}$ de componentes, representará um sistema onde conhecendo-se a concentração do soluto em uma das fases, automaticamente estará fixada a concentração na outra fase. Isto é, tem-se para uma dada pressão e temperatura, um único grau de liberdade para a partição de um soluto entre duas fases. Portanto, o sistema será função da espécie química.

A seguir, definem-se algumas expressões mais utilizadas em extração líquido-líquido.

11.1.1.1 - Coeficiente de distribuição

A extratibilidade pode ser muito bem entendida por meio da definição do coeficiente de distribuição ou coeficiente de extração, dado por:

$$(K_D)_A = \frac{|A|_o}{|A|_a} = \frac{\text{concentração total do metal na fase orgânica}}{\text{concentração total do metal na fase aquosa}}$$

O coeficiente de distribuição depende da temperatura, da natureza das fases e do soluto.

11.1.1.2 - Porcentagem de extração

Do ponto de vista analítico é mais interessante apresentar os resultados em porcentagem de extração, dados pela relação :

$$\% \text{ extração} = \frac{100 \cdot K_D}{K_D + (V_a/V_o)}$$

onde V_a e V_o são os volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente.

11.1.1.3 - Fator de separação (α)

Quando em uma solução aquosa houver a presença simultânea de dois solutos C e D, em virtude da diferença de seus coeficientes de distribuição $(K_D)_C$ e $(K_D)_D$, há diferença de enriquecimento na fase orgânica no componente C ou D. O enriquecimento da fase orgânica será maior no componente que apresentar maior coeficiente de distribuição. Assim, o fator de separação será definido como a razão entre os coeficientes de distribuição:

$$\alpha = \frac{(K_D)_C}{(K_D)_D}$$

O fator de separação é uma medida quantitativa da eficiência de separação entre os componentes C e D.

11.2 - Extração com a₁inas de alta massa molecular (4,12,43,45,99,104)

Nos últimos 15 anos tem aumentado o interesse na extração de metais com a₁inas alifáticas de cadeia longa no campo da separação química, notadamente no reprocessamento de combustíveis nucleares e na obtenção de concentrados de urânio⁽¹⁾.

A técnica de extração com a₁inas oferece inúmeras possibilidades para separação química, considerando-se as numerosas combinações de a₁inas primárias, secundárias, terciárias e os sais de amônio quaternário, os vários diluentes e principalmente, os numerosos sistemas aniônicos possíveis. Por exemplo, para o par tório e urânio-VI pode-se escolher um ou outro elemento a ser extraído, com o uso de a₁ina primária ou terciária. Tório é preferencialmente extraído com a₁ina primária e urânio com a₁ina terciária.

Investigação da estabilidade de a₁inas de alta massa molecular frente aos efeitos de radiação α e γ revelaram que a extração do metal pelas n-alkil-a₁inas é pouco afetada devido à radiação (4,12,43,45,97,98,99,104).

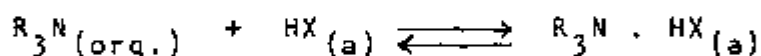
As a₁inas de massa molecular alta podem ser consideradas trocadores iônicos líquidos. Os princípios que governam os trocadores iônicos líquidos são idênticos aos que envolvem os polímeros sólidos trocadores de íons. Como as resinas iônicas sólidas, os trocadores líquidos são também catiônicos ou aniônicos. As a₁inas líquidas de massa molecular alta representam os extratores aniônicos.

Neste trabalho não foi explorada uma das propriedades das a₁inas, ou seja, sua estrutura: fixou-se, apenas, um representante da classe terciária para a extração de complexos aniônicos. Sob condições experimentais para as a₁inas terciárias, o número ótimo de carbono é 8, daí a escolha da a₁ina terciária de cadeia longa, a tri-n-octilamina (TOA), de fórmula $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]\text{N}$, massa molecular: 353,68.

A TOA possui completa miscibilidade em solvente não polar, é uma base fraca e é hidratada com uma molécula de água, sendo seu $\text{pK}_b = 3,0$ quando dissolvida em benzeno. Tem baixo momento dipolar (0,28 debye)⁽⁶⁰⁾.

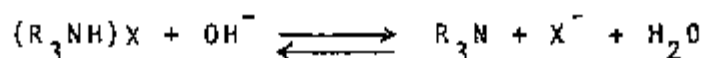
11.2.1 - Mecanismos de extração com aminas

O mecanismo de extração com aminas se baseia na associação de íons, no qual o metal é extraído sob a forma de um ânion:

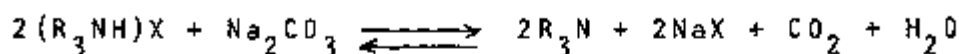


onde R é um grupamento aromático ou alifático de cadeia longa e X é um ânion de um ácido simples (Cl^- , NO_3^-) ou então um complexo metálico ($Fe(N_3)_4^-$, $UO_2(N_3)_5^{3-}$).

Sendo as aminas bases fracas, a reversão do ácido pode ser feita de modo oposto, pelo contacto da fase orgânica com soluções alcalinas, regenerando a base livre.



Com carbonato tem-se:



11.3 - Azidas

11.3.1 - Considerações gerais

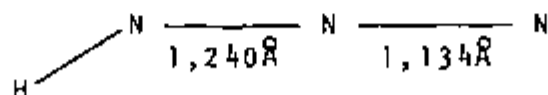
O íon azoteto (N_3^-), faz parte do grupo de ânions inorgânicos que possuem certas propriedades em comum com os halogênios; é chamado grupo dos pseudohaléto. São ânions derivados dos halogênides ou pseudohalogênios, pertencendo a esse grupo N_3^- , CNO^- , NCS^- , $NCSe^-$, $NCNR^-$, CN^- , $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$ e NCO^- .

São excelentes ligantes, sendo conhecidos atualmente numerosos complexos com esse grupo, onde em termos estequiométricos,

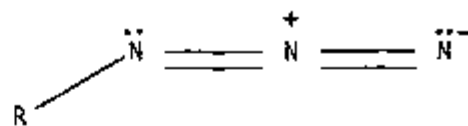
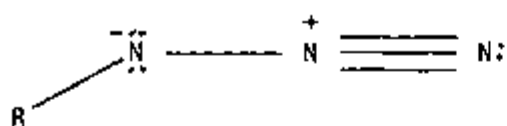
muito se assemelham aos complexos halogenados; seus ácidos são mais fracos do que os haletos de hidrogênio (a constante de dissociação do ácido azotídrico, HN_3 é $2,04 \times 10^{-5}$, a 25°C , portanto, muito pouco dissociado).

O íon azoteto é linear e simétrico, possuindo distâncias N-N iguais, com a média de $1,15 \text{ \AA}$.

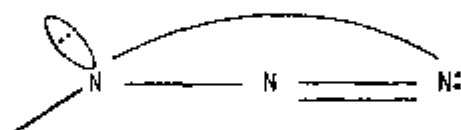
A azida covalente (HN_3 ou azidas orgânicas) é linear e assimétrica, não possuindo distâncias N-N iguais. Neste caso, a maior distância de ligação ocorre sempre entre o nitrogênio do meio e o nitrogênio que está ligado ao radical orgânico. Assim, para o ácido azotídrico tem-se:



O nitrogênio obedece a lei dos octetos; Pauling⁽²⁰⁾ sugere duas formas canônicas para a geometria do grupo N_3 , a saber:



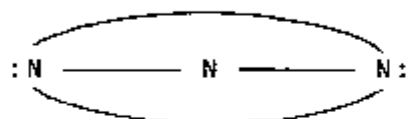
Uma representação simples para se observar os tipos de ligações no grupo azido é:



onde o arco representa a ligação π deslocalizada. Assim, o átomo de nitrogênio central está ligado aos seus vizinhos por 2 ligações σ , uma ligação π localizada (π_L) e uma ligação π deslocalizada (π_D). Os 16 elétrons de valência do grupo azido (5 de cada nitrogênio e 1 do grupo R) são distribuídos da seguinte maneira: 6 nos 3 ligações σ , 4 nos dois pares isolados, 2 em π_L e 4 na orbital π_D (ligante e não ligante).

No radical azido os pares ligante e não ligante são ocu-

pados pelos 7 elétrons, mas no íon azoteto, N_3^- , eles estão completamente cheios. A fórmula simples para N_3^- é:



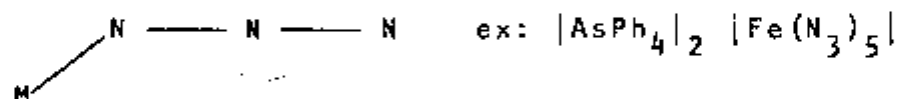
Portanto, o átomo central de N_3^- está ligado aos seus vizinhos por 2 ligações π e 2 ligações π_D .

Em contraste à química das azidas orgânicas, a química das azidas coordenadas não havia recebido muita atenção até aproximadamente 15 anos, devido, principalmente, à natureza explosiva dos azotetos metálicos e sua extrema sensibilidade ao choque. Entretanto, esta área da química tomou um grande impulso quando se tornou aparente a estabilidade térmica e resistência ao choque, dos complexos que contêm íons trocáveis grandes ou metal central de estado de oxidação estabilizado por certos ligantes.

Na formação do complexo entre os íons N_3^- e o íon metálico geralmente são possíveis, além da ligação σ , dois tipos de ligação π . Ora interagem formando ligação π do tipo $L + M$, ora as do tipo $L + M$. A presença das ligações π , além das ligações σ , reforça a união $M-L$, contribuindo excepcionalmente para a estabilidade do complexo.

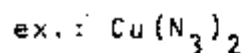
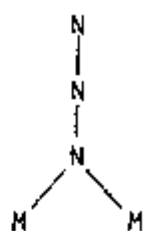
De acordo com os modos de coordenação existentes para as azidas, podemos dividir esses complexos em 3 grupos:

a - complexos contendo um grupo azido ligado ao átomo de metal:

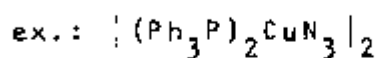
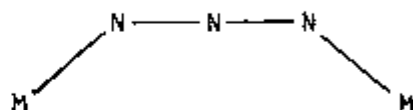


$\text{AsPh}_4 \rightarrow$ tetrafenilarsônio

b - complexos contendo um grupo azido ligando 2 átomos de metal através o mesmo nitrogênio:



c - complexos contendo um grupo azido ligando dois átomos do metal através os 2 nitrogênios das extremidades;



Ph_3P → trifenilfosfina

11.4 - Proposição

Sabendo-se da possibilidade de formação de complexos catiônicos e aniônicos pela variação da relação metal/azoteto, e que a extração com aminas se baseia na associação de íons no qual o metal é extraído sob a forma de um ânion, resolveu-se estudar o comportamento de extração das espécies complexas metal-azoteto com a amina de cadeia longa, trí-n-octilamina, utilizando benzeno como diluente. Dos elementos que formam complexos com o íon azoteto, citados na literatura, procurou-se conhecer o comportamento das espécies formadas com: Cd, Cu, Co, Zn, Mn, Zr, Hf, Fe, Ni, Cr, Pb, Bi, Hg, Ag, Au, Tl, Sn, Pt, Ru, Eu, U, Th e Pd.

CAPÍTULO III

REAGENTES, INSTRUMENTOS, MÉTODOS ANALÍTICOS

III.1 - Reagentes

- As soluções padrões de Cd, Cu, Co, Zn, Mn, Fe, Ni, Pb, Bi, Hg, Ag, Au, Tl, Sn, Pd, Pt, Eu, Ru, Zr e Hf foram preparadas a partir de seus óxidos de qualidade espectrográfica, da Johnson Matthey Chemicals Ltd., Inglaterra, ou de seus sais de qualidade p.a.

- Soluções de nitrato de urânio foram obtidas por dissolução de U_3O_8 de pureza nuclear, com ácido nítrico. U_3O_8 foi preparado por calcinação a $800^\circ C$ por 2 horas de diuranato de amônio nuclearmente puro, produzido na Instalação Piloto de Purificação do Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CEQ/IPEN).

- As soluções de nitrato de tório foram obtidas por dissolução, com ácido nítrico, de nitrato de tório cristalizado de pureza nuclear.

- Solução padrão de Cr(III):- preparada por redução de Cr(VI) com ácido clorídrico concentrado em presença de etanol, sob aquecimento até eliminação do etanol; inicialmente o Cr(VI) é reduzido a Cr(II), oxidando-se a Cr(III) em presença de ar.

- A azida de sódio (NaN_3) utilizada como complexante dos metais foi sempre de qualidade pró-análise (Merck), sendo preparada por dissolução em água bidestilada.

- Agente extrator:- amina terciária, tri-n-octilamina (TOA) de grau analítico.

- Diluentes:- em todos experimentos usou-se TOA diluída a 5% V/V, variando-se os diluentes conforme os experimentos, entre acetato de etila, clorofórmio, ciclohexanona, metil-isobutil-cetona, xileno ou benzeno, todos de qualidade p.a.

- O reagente arzenazo (III), marca Carlo Erba, utilizado na determinação de urânio e tório por espectrofotometria de absorção molecular, foi usado na determinação de tório em meio HCl 6 M e na determinação de urânio em solução tampão de pH 3,0 de ácido acético + acetato de sódio.

- Tiouréia, complexante para elementos interferentes na determinação de urânio, procedência Carlo Erba, p.a.

- Morina, complexante para determinação de zircônio e háfnio por espectrofotometria de absorção molecular, marca Carlo Erba, p.a.

- Os demais reagentes - HCl, HNO₃, HClO₄, todos de qualidade p.a.

- A água utilizada na preparação de todas as soluções da parte experimental deste trabalho foi desionizada e depois bidestilada em destilador de quartzo.

III.2 - Instrumentos

III.2.1. - pHmetro

Os estudos e valores de pH foram controlados por pHmetro marca Methohm, modelo E 516 com escala de 0 a 14, compensador de temperatura, expansão de escala com precisão de 0,01 unidades de pH e eletrodo combinado de vidro modelo EA-121, com eletrodo de referência de calomelano.

III.2.2 - Espectrofotômetro de absorção atômica

Marca Jarrel-Ash, modelo 82500, com feixe simples e monocromador do tipo Ebert, com 0,5m e 0,2 Å na 1a. ordem.

As fontes de emissão são lâmpadas de cátodo ôco. As condições de operação do instrumento foram controladas de modo a obter a melhor sensibilidade para as determinações dos elementos, usando-se os seguintes comprimento de onda (nm):

| | |
|------------|------------|
| Ag - 328,0 | Mn - 279,4 |
| Au - 242,8 | Ni - 232,0 |
| Bi - 223,0 | Pb - 283,1 |
| Cd - 228,8 | Pd - 244,8 |
| Co - 240,7 | Pt - 265,9 |
| Cr - 357,8 | Ru - 349,9 |
| Cu - 324,8 | Sn - 224,6 |
| Fe - 248,3 | Tl - 276,8 |
| Hg - 253,6 | Zn - 213,9 |

O vapor atômico utilizado nas determinações foi obtido por uma chama de hidrogênio-ar, num queimador de consumo total. Usou-se ar comprimido filtrado e seco por sílica-gel e hidrogênio do tipo comercial.

Na espectrofotometria de absorção atômica o elemento é vaporizado e atomizado na chama, absorvendo parte da radiação característica emitida por uma lâmpada de cátodo ôco, feito do metal a ser analisado na solução. A intensidade de radiação absorvida pelos átomos dos elementos no estado fundamental é detectada por uma fotomultiplicadora; o sinal amplificado do feixe é lido num galvanômetro ou dirigido a um registrador.

Esta técnica apresenta especificidade alta em relação às outras, pois a radiação característica do elemento a ser determinado é absorvida somente pelos átomos daquele elemento; caracteriza-se, também, por sensibilidade alta, precisão e rapidez em análises de um grande número de elementos metálicos.

III.2.3 - Espectrofotômetro de absorção molecular

O espectrofotômetro de absorção molecular utilizado foi o da Hitachi Perkin Elmer modelo 356, de feixe duplo, provido de unidade registradora.

Os elementos analisados por esta técnica foram: tório, urânio, zircônio e háfnio.

III.2.4 - Espectrometria gama

Realizou-se o controle da eficiência de extração para o elemento európio por meio de espectrometria gama, usando-se um analisador multicanal (4096 canais), marca Ortec Inc., Oak Ridge, U.S.A., com cristal de cintilação de NaI (TI) de 3", tipo poço, baseando-se na medida das intensidades dos fotopicos de 122 KeV do ^{152}Eu e 123 KeV do ^{154}Eu .

III.2.5 - Fluorímetro

Marca Jarrel-Ash, modelo 26000, utilizado na determinação de urânio.

O princípio básico da técnica fundamenta-se na fluorescência característica emitida pelos sais de urânio ao serem excitados por luz ultravioleta. A fluorescência máxima dá-se na região de 555nm quando o comprimento de onda de excitação for de 365 nm. A intensidade da fluorescência é aumentada quando os sais de urânio são fundidos com fluoreto de sódio-carbonato de sódio-carbonato de potássio.

III.3 - Métodos Analíticos

III.3.1 - Determinação de urânio

O método volumétrico baseia-se na redução do urânio (VI) com cloreto estânico, reoxidação com Fe(III) e titulação do Fe(II) com dicromato de potássio, na presença de difenilamina como indicador ⁽⁵⁴⁾. Por este método determinou-se urânio na faixa de 30 a 60 mg.

III.3.2 - Complexação com tiouréia

Na determinação de urânio por espectrofotometria de absorção molecular os elementos Au, Pd, Pt, Cu e Fe são interferentes. Nos experimentos em que estes elementos estiveram presentes, o urânio foi analisado após complexação dos interferentes com tiouréia. Neste caso, as soluções foram aquecidas com tiouréia 10% (volum amostra : volume tiouréia = 1 : 1) em banho-maria a 65°C por 30 minutos; após o resfriamento à temperatura ambiente, urânio foi analisado por complexação com arsenazo-III⁽⁷⁴⁾. Comprovou-se que realmente o uso de tiouréia eliminou a interferência desses elementos.

III.3.3 - Determinação de tório

Tório é titulado em pH 2,8 à temperatura ambiente com uma solução padrão de EDTA, usando alizarina vermelho S como indicador⁽¹¹⁾.

1 ml de EDTA 0,025M equivale a 6,603 mg de ThO₂.

III.3.4 - Determinação de zircônio e háfnio

As determinações de zircônio e háfnio foram realizadas por medida da quantidade do elemento que permaneceu em fase aquosa após a extração, calculando-se a % de extração a partir da quantidade total existente na fase aquosa de alimentação. As determinações das soluções aquosas foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular, obedecendo-se a seguinte seqüência na preparação das amostras:

- 0,5 ml de HCl concentrado
- amostra
- 2,0 ml de álcool etílico
- 1,0 ml de morina 0,2% em álcool etílico
- H₂O até 10 ml.

Procedeu-se à leitura após 20 minutos em $\lambda = 415$ nm em células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico e abertura de fenda em 0,1 mm.

III.3.5 - Equilíbrio da amina com HNO_3

A uma solução de TOA 5% - C_6H_6 adicionou-se ácido nítrico (concentração especificada nos experimentos) na relação de F.O. : F.A. = 1 : 1 e agitou-se por um minuto. A seguir, eliminou-se a fase aquosa e lavou-se a fase orgânica com água por duas vezes (F.O. : F.A. = 1 : 1). Filtrou-se para eliminar água da fase orgânica.

III.3.6 - Obtenção de pastilhas para microdeterminação de urânio por fluorimetria

Para obtenção das pastilhas para a determinação de urânio por fluorimetria, usou-se o seguinte procedimento:

A alíquota da amostra (0,1 ml) é evaporada à secura em um disco de platina por uma lâmpada infra-vermelha. Em seguida, juntam-se aproximadamente 400 mg de mistura fundente e leva-se à mufla à temperatura de 710°C por 2 minutos. Após o resfriamento da amostra faz-se a leitura no fluorímetro.

A mistura fundente tem a seguinte composição: NaF : Na_2CO_3 : K_2CO_3 na proporção, em massa, 9 : 45,5 : 45,5, respectivamente.

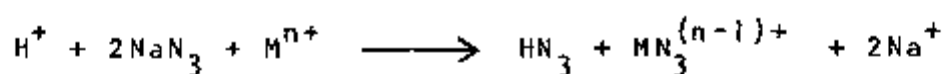
CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 - Procedimento de Extração

Os experimentos de extração foram realizados à temperatura ambiente, com relação de volumes fase orgânica / fase aquosa igual a 1.

À solução ácida, contendo o metal em estudo, era adicionada solução de NaN_3 até pH desejado ocorrendo a reação:



A seguir, adicionavam-se 5,0 ml de solução de TOA 5% - diluente e agitava-se por 1,0 minuto. Após a separação das fases procedia-se a análise direta do elemento na fase orgânica e em alguns casos, análise dos elementos na fase aquosa residual ou após reversão.

Para a verificação das eficiências de complexação e extração realizaram-se experimentos em meios nítrico, perclórico, com e sem complexação por azoteto, estudando-se, igualmente, a influência da matriz de tório.

Estudou-se a extração em meio nitrato em virtude de o tório obtido na Usina Piloto de Purificação do CEQ/IPEN encontrar-se como nitrato de tório.

Resolveu-se trabalhar em meio perclorato devido a tendência desse íon formar complexos ser pequena^(48,64), podendo-se assim obter dados sobre a extração dos complexos metal-azoteto sem a interferência de outros ânions. Sabe-se que há ligação interaçãõ do ClO_4^- com os seguintes íons: Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , La^{3+} , Tl^+ , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} e Ce^{3+} .

IV.2 - Escolha do Elemento Matriz

Conforme já descrito anteriormente, um dos maiores problemas enfrentados em energia nuclear, diz respeito ao controle de qualidade dos materiais. Assim sendo, é importante que se disponham de métodos simples e eficientes que possibilitem a execução do controle da qualidade. Um dos objetivos deste trabalho foi, por intermédio de uma reação de complexação determinar, após separação da matriz, por extração, os elementos contaminantes.

A escolha da matriz tório deveu-se ao seu comportamento de extração. Dos elementos de grande interesse nuclear: tório, urânio e zircônio, o tório é o que se apresenta com menor possibilidade de extração no sistema TOA-diluyente- $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, segundo os resultados obtidos em experimentos exploratórios em meio azoteto; urânio e zircônio são excelentemente extraídos.

IV.3 - Tório

Raros são os métodos de determinação de elementos impurezas em tório que se utilizam da TOA como agente extrator. Entre eles podem ser citados a determinação de Bi, Cd, Au, Pb, Hg, Pd, Ag e Zn⁽⁶¹⁾ e Cu, In, Fe e Sn⁽⁶²⁾; em ambos trabalhos a extração é realizada em meio HCl.

Em relação aos estudos de formação dos complexos Th^{4+} - azoteto, têm-se apenas o trabalho de MAGGIO e colaboradores⁽⁵³⁾, que estudaram potenciométricamente as constantes de formação dos complexos $\text{Th}(\text{N}_3)^{3+}$ e $\text{Th}(\text{N}_3)_2^{2+}$ em NaClO_4 3 M.

IV.3.1 - Determinação do pH de precipitação de tório para o sistema Th^{4+} -azoteto

Foram realizados experimentos visando-se a determinação do pH de precipitação para tório, por adição de NaN_3 à solução de nitrato de tório.

Para cada experimento foram usados 2,0 ml de solução estoque de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,905M de acidez livre 2,4M. A tabela 2 mostra as concentrações finais de NaN_3 e os valores de pH obtidos após as adições.

TABELA 2 - Variação do pH da solução de tório em função da adição crescente de NaN_3 .

2,0 ml $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,905M

| NaN_3 conc. final (M) | $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{NaN}_3$ pH | NaN_3 conc. final (M) | $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{NaN}_3$ pH |
|--------------------------------------|---|--------------------------------------|---|
| - | H^+ 2,4 M | 1,13 | 2,7 |
| 0,40 | 1,0 | 1,17 | 2,8 |
| 0,46 | 1,3 | 1,20 | 2,9 |
| 0,52 | 1,5 | 1,23 | 3,0 |
| 0,67 | 1,9 | 1,26 | 3,2 |
| 0,82 | 2,2 | 1,29 | 3,3 |
| 0,95 | 2,4 | 1,30 | 3,4 ppta |
| 1,09 | 2,6 | 1,31 | 3,5 ppta |

Pelos dados da tabela 2, verifica-se que a pH 3,4 ocorre precipitação de tório. Para os estudos do comportamento de extração dos íons complexos de Th^{4+} - azoteto, resolveu-se trabalhar a pH menor que 3,4, evitando-se desse modo precipitação deste elemento.

IV.3.2 - Comportamento de extração dos íons complexos Th^{4+} - azoteto

IV.3.2.1 - Extração com amina sem tratamento prévio

Foram preparadas soluções de tório(IV)-azoteto, de pH 2,6 a 3,3, conforme indicado na tabela 2, e realizadas extrações

com TOA 5% - C_6H_6 , tendo F.O. : F.A. = 1 : 1, F.A. = 5,0 ml e tempo de contacto 1,0 minuto.

Observou-se formação de precipitado em todos os experimentos. Isto pode ser explicado como consequência do pH da fase orgânica original ser quase básico (6,2); durante a extração há aumento do pH da fase aquosa e conseqüentemente precipitação de tório. Resolveu-se realizar experimentos de extração com a amina pré-equilibrada com ácido nítrico. Para este condicionamento aplicou-se método Indicado em III.3.5.

IV.3.2.2 - Extração com amina pré-equilibrada com HNO_3 1M

Utilizaram-se 2,0 ml de solução de nitrato de tório 0,905 M e adicionou-se NaN_3 conforme tabela 2, medindo-se em seguida o pH; o volume final foi de 5,0 ml. Fez-se extração com 5,0 ml de TOA 5%-benzeno pré-equilibrada com HNO_3 1,0 M, tendo 1,0 minuto como tempo de contacto entre as fases.

Considerando-se os resultados obtidos, verificou-se que até pH 2,9 da fase aquosa inicial, não ocorre precipitação de tório; acima deste valor aparece precipitado entre as duas fases. O pH da fase aquosa, após extração, onde não ocorreu precipitação de tório, foi sempre inferior a 3,0.

As determinações de tório foram realizadas por titulação da fase aquosa, após as extrações, conforme método descrito em III.3.3; observou-se não haver extração deste elemento para os experimentos descritos.

A seguir, realizaram-se experimentos variando-se as concentrações em tório; foram utilizados 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 ml de solução estoque de $Th(NO_3)_4$ 0,905 M, acertando-se o pH a 2,8 com solução de NaN_3 e volume final de 5,0 ml. Após as extrações e posterior titulação de tório, verificou-se a não extração deste elemento em meio azoteto.

Baseado nesses experimentos, visualizou-se a possibilidade de se realizar um estudo do comportamento de extração de elementos impurezas em matriz de tório, em meio azoteto. Decidiu-se trabalhar a pH 2,8, evitando-se deste modo a precipitação da matriz, o que impossibilitaria a realização deste estudo.

IV.3.3 - Determinação da melhor concentração de HNO_3 para o pré-equilíbrio da tri-n-octilamina

Realizaram-se experimentos objetivando determinar a melhor concentração em ácido nítrico a ser utilizado para o pré-equilíbrio da amina antes das extrações, evitando-se uma competição entre os íons nitrato e os complexos aniônicos, além de não provocar precipitação de tório.

Para este estudo utilizou-se sempre 1,0 ml de solução de nitrato de tório 0,905 M acertado para pH 2,8 com 1,4 ml de solução de NaN_3 2 M; o extrator foi TOA 5% - benzeno, pré-equilibrada com ácido nítrico de várias concentrações; conforme tabela 3.

TABELA 3 - Equilíbrio da amina com HNO_3 de várias concentrações seguido do contacto com solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{NaN}_3$. Solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{NaN}_3$ 0,905 M, 2,4 M em HNO_3 ; Vol. F.O. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1.

| HNO_3 (M) | pH | | Formação de pptado de Tório |
|-----------------------|------------------------|---|--------------------------------|
| | TOA após equilíbrio | $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{NaN}_3$ após contacto com amina | |
| - | 6,2 | 3,4 | sim, na interface |
| 1,30 | 4,0 | 2,9 | não |
| 1,20 | 4,0 | 2,9 | não |
| 1,10 | 3,9 | 2,9 | não |
| 1,00 | 3,9 | 2,9 | não |
| 0,90 | 3,9 | 2,9 | não |
| 0,80 | 3,9 | 2,9 | não |
| 0,60 | 4,0 | 2,9 | não |
| 0,50 | 4,0 | 2,9 | não |
| 0,30 | 4,0 | 2,9 | não |
| 0,10 | 4,2 | 2,9 | não |
| 0,08 | 4,3 | 3,0 | não |
| 0,05 | 4,6 | 3,3 | sim, na interface |
| 0,01 | 4,7 | 3,3 | sim, na interface |

Analisando-se a tabela 3, observa-se que a amina equilibrada com HNO_3 0,08 M é a mais indicada para o estudo de extração dos complexos metal-azoteto, pois após o contacto das fases não ocorreu precipitação de tório. Utilizando-se amina pré-equilibrada com ácido nítrico mais diluído, haverá precipitação; com ácido nítrico mais concentrado ocorrerá competição do ácido pela amina, havendo, portanto, diminuição de extração do elemento a ser estudado.

IV.3.4 - Método de determinação de tório a nível de traços (μg)

Tório é utilizado neste trabalho como elemento matriz devido seus complexos com o íon azoteto não serem extraídos pela amina. Apesar da maior parte desse complexo permanecer na fase aquosa, alguns microgramas de tório são extraídos, devido, possivelmente, a amina terciária, apesar de pura, conter traços de amina primária, ótimo extrator para o tório.

A obtenção de um método para a determinação analítica de tório a nível de traços é importante, pois possibilita determinar a quantidade deste elemento que está sendo extraída juntamente com os demais. Um outro fator muito importante a ser considerado é a eliminação dessa pequena quantidade de tório da fase orgânica, devido este elemento ser um dos principais interferentes dos métodos de determinação de urânio, como descrito em IV.4.12. Tório foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular, utilizando-se arsenazo-III como complexante segundo método de SAVVIN⁽⁷⁴⁾. De acordo com este trabalho, tório pode ser determinado em meio HCl de 0,01 a 10,0 M em concentração de 1 a 25 $\mu\text{g}/10$ ml.

IV.3.4.1 - Curva padrão para tório por espectrofotometria de absorção molecular

A curva padrão mostrada na figura 1 foi construída após leitura das soluções contendo quantidades conhecidas e crescentes do padrão de tório conforme indicado a seguir: 0,05, 0,1, 0,15,

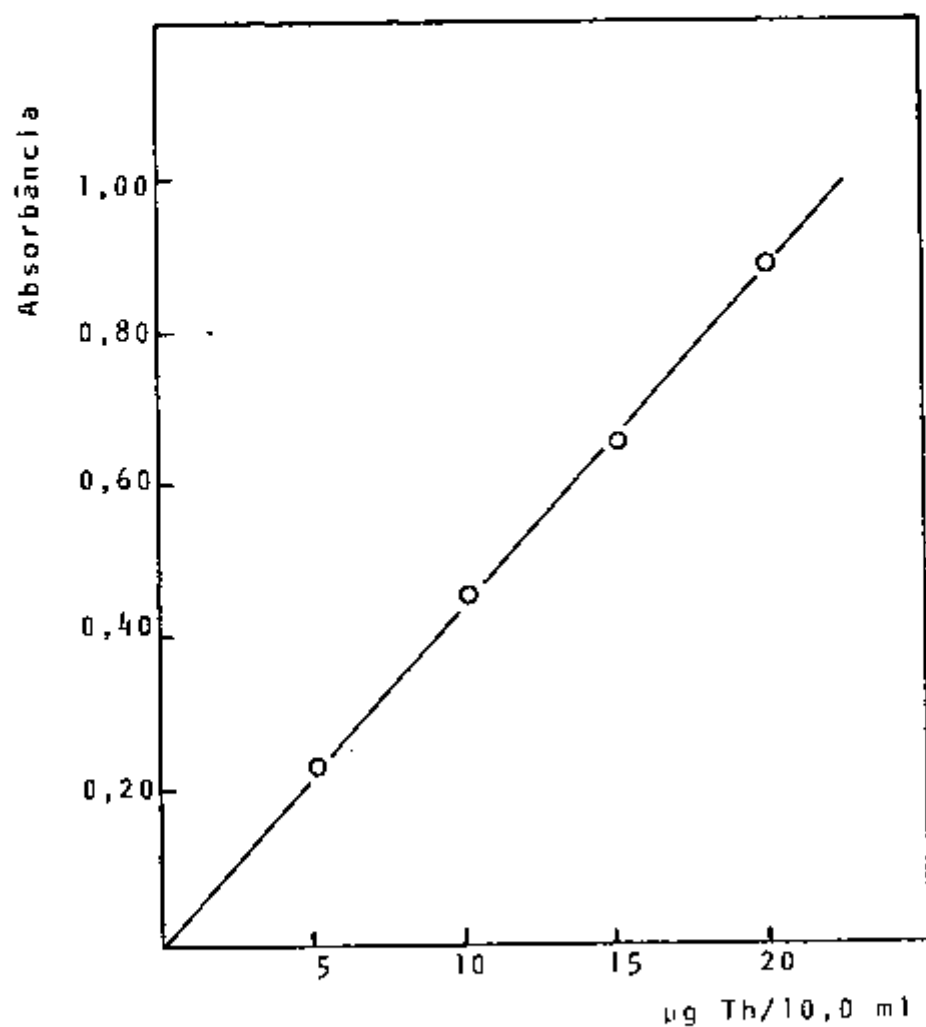


FIGURA 1 - Curva padrão para tório por espectrofotometria de absorção molecular (665 nm). Arsenazo-III em meio HCl (74).

0,20 e 0,25 ml de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,1 g/l + 4,0 ml de solução de arsenazo-III 0,02% + 5,0 ml de HCl 6 M + H_2O até 10,0 ml. As medidas foram realizadas a 665 nm, usando-se célula de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico e abertura de fenda de 0,1 mm.

Por haver variação nos valores de absorbância em função do tempo, fizeram-se leituras de 10 em 10 minutos até 120 minutos; observou-se que até 30 minutos após a preparação da amostra, a leitura era constante, tendo grande alteração acima deste valor.

IV.3.5 - Eliminação de tório da fase orgânica

IV.3.5.1 - com HCl

Para eliminar tório da fase orgânica, fez-se reversão 3 vezes com HCl 6 M, tendo sempre F.O. : F.A. = 1 : 1.

Foram realizados experimentos utilizando-se solução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,905 M às quais adicionou-se NaN_3 2 M até pH 2,8; as extrações foram feitas com TOA 5% - benzeno, tendo F.O. : F.A. = 1 : 1 e 1,0 minuto de contato entre as fases. Após cada reversão com HCl 6 M, tório era complexado com solução de arsenazo-III e determinado espectrofotometricamente a 665 nm. Os resultados estão indicados na tabela 4.

TABELA 4 - Extração de tório no sistema HNO_3 - NaN_3 , com TOA 5%-benzeno. pH F.A. = 2,8; Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; tempo de contato = 1,0 minuto

| $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (M) | NaN_3 (M) | Tório fase aquosa | | Extração de tório (%) |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|--|-----------------------------|
| | | Inicial (mg) | revertido da F.O. (μg) | |
| 0,05 | 0,14 | 52,5 | 25 | 0,05 |
| 0,09 | 0,28 | 105,0 | 25 | 0,02 |
| 0,18 | 0,56 | 210,0 | 33 | 0,02 |
| 0,28 | 0,84 | 315,0 | 42 | 0,01 |

IV.3.5.2 - com EDTA

Neste trabalho, adotou-se também um outro meio para eliminar traços de tório (μg) da fase orgânica, utilizando-se solução de EDTA como complexante. À fase aquosa contendo tório era adicionada solução de NaN_3 até pH 2,8 e realizada extração com TOA 5% - benzeno. A seguir, a fase orgânica contendo traços de tório era lavada 2 vezes com solução de EDTA 0,01 M (F.O. : F.A. = 1 : 1). As análises de tório foram realizadas após lavagem da fase orgânica com HCl 6 M (IV.3.5.1) e complexação na fase aquosa com solução de arsenazo-III, constatando-se a inexistência de tório nesta fase. Logo, duas lavagens da fase orgânica com solução de EDTA 0,01 M são suficientes para eliminar completamente o tório.

IV.3.6 - Conclusões

Os experimentos aqui realizados permitem emitir as seguintes conclusões:

- 1 - É possível a realização de um estudo do comportamento de extração de elementos impurezas em matriz de tório, uma vez que os complexos de tório com os íons azoteto virtualmente não são extraídos pela amina. Escolheu-se trabalhar em pH 2,8, evitando-se uma possível precipitação da matriz durante a extração.
- 2 - A amina deve ser pré-equilibrada com ácido nítrico diluído (0,08 M), evitando-se, deste modo, que tório precipite durante a extração; para maiores concentrações em ácido nítrico haverá competição do ácido pela amina.
- 3 - Apesar de a quase totalidade dos complexos entre os íons tório e azoteto permanecerem na fase aquosa, alguns microgramas desse elemento são extraídos. A eliminação desses traços de tório da fase orgânica mostrou ser eficiente utilizando-se soluções de HCl 6 M ou EDTA 0,01 M para a lavagem desta fase.

IV.4 - Urânio

IV.4.1 - Reações dos íons uranilo com azoteto

Vários são os trabalhos encontrados na literatura sobre o comportamento do cátion uranilo em soluções contendo azoteto.

A primeira determinação de urânio usando azoteto como complexante foi estudada por FEINSTEIN⁽³²⁾ 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 à sensibilidade e estabilidade de cor.

SHERIFF e colaboradores⁽⁸⁶⁾ também estudaram a determinação de urânio com azoteto por métodos espectrofotométricos e observaram a influência de fatores como pH, tempo, luz, temperatura, diferentes ácidos, solventes orgânicos e o efeito de alguns interferentes. Neste mesmo trabalho confirmam a existência do complexo $UO_2(N_3)^+$. Em um outro trabalho⁽⁸⁷⁾, esses pesquisadores, através a técnica de titulação espectrofotométrica, em solução aquosa e em água-acetona, sugeriram a presença de íons complexos contendo íons UO_2^{2+} e N_3^- em proporção de 1:1 e 1:2 respectivamente. Por titulação condutimétrica indicaram a possível formação dos mono, di e triazido complexos de uranilo. Em um terceiro trabalho⁽⁸⁵⁾, utilizando-se do método de variação contínua determinaram as 3 constantes de formação sucessivas dos complexos.

NAIR e outros⁽⁶³⁾, utilizando método espectrofotométrico, também estudaram o comportamento do íon uranilo em meio azoteto, determinando as constantes de estabilidade em meio $NaClO_4$ 0,3 M (K_1) e a constante em meio ácido (K_1H^+).

NEVES⁽⁶⁴⁾ e SENISE⁽⁸⁰⁾ fizeram estudos polarográficos preliminares com uranilo em eletrólito suporte de azoteto de sódio. O azoteto foi utilizado como agente complexante para extração de urânio em vários solventes⁽¹⁰³⁾. KOLITSCH e MUELLER⁽⁴⁷⁾ prepararam UCl_5N_3 e $UCl_4(N_3)_2$, e registraram o espectro infra-vermelho desses 2 compostos.

Recentemente CHIERICE⁽¹⁴⁾ investigou as características polarográficas do cátion urânio em eletrólito suporte de azoteto; fez também estudos potenciométricos das reações urânio-azoteto, e chegou às constantes de formação de seis espécies sucessivas: $UO_2(N_3)^+$; $UO_2(N_3)_2$; $UO_2(N_3)_3^-$; $UO_2(N_3)_4^{2-}$; $UO_2(N_3)_5^{3-}$ e $UO_2(N_3)_6^{4-}$.

IV.4.2 - Extração de urânio (VI) no sistema HNO_3-NaN_3

Foram realizados experimentos visando-se a extração de complexos de UO_2^{2+} -azoteto, para várias concentrações de HNO_3 e NaN_3 ; os resultados desses experimentos estão indicados na tabela 5. O controle analítico se fez por titulação do urânio que permanecia na fase aquosa após a extração, conforme item III.3.1.

Quando da adição de solução de NaN_3 , observou-se aumento da coloração amarela, evidenciando, possivelmente, formação de complexos dos íons UO_2^{2+} e azoteto. Após a extração, a coloração da fase orgânica aumenta de intensidade, tornando possível a determinação de urânio por espectrofotometria de absorção molecular, como será visto em IV.4.10.1.

Analisando-se a tabela 5, conclui-se que para relação molar N_3^- livre/ U^{6+} superior a 10, a extração de urânio é excelente. O gráfico representando a extração em função do pH, é mostrado na figura 2.

IV.4.3 - Extração de urânio em $HClO_4$ e $HClO_4-NaN_3$

Devido ser pequena a tendência do íon perclorato formar complexos, como descreveu-se em IV.1, resolveu-se fazer experimentos de extração nesse meio. Para este estudo, manteve-se constante a concentração em urânio e variou-se as de $HClO_4$ e NaN_3 . Os valores da extração e pH são apresentados na tabela 6.

TABELA 5 - Extração de urânio (VI) no sistema HNO_3 - NaN_3 .

F.O. = TOA 5% - C_6H_6 , pré-equilibrada com HNO_3 0,1 M ;
 tempo de contato = 1,0 minuto; U = 30 mg ;
 Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^-/\text{U}^{6+}$ livre | Extração de urânio (%) |
|-----------------------|--|-----|--|------------------------------|
| 0,24 | 1,2 | 1,0 | 1,6 | 38,5 |
| 0,25 | 1,3 | 1,5 | 2,0 | 44,1 |
| 0,26 | 1,3 | 2,0 | 2,4 | 48,8 |
| 0,28 | 1,4 | 2,5 | 3,2 | 54,5 |
| 0,29 | 1,5 | 2,6 | 3,6 | 56,2 |
| 0,30 | 1,5 | 2,7 | 4,0 | 63,0 |
| 0,30 | 1,5 | 2,8 | 4,0 | 69,5 |
| 0,32 | 1,6 | 3,0 | 4,8 | 70,5 |
| 0,34 | 1,7 | 3,3 | 5,6 | 73,9 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 0,8 | 53,1 |
| 0,36 | 1,8 | 3,5 | 6,3 | 76,0 |
| 0,40 | 2,0 | 3,7 | 7,9 | 79,1 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 9,9 | 85,4 |
| 0,44 | 2,2 | 4,0 | 9,5 | 85,5 |
| 0,56 | 2,8 | 4,3 | 14,3 | 96,6 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 4,6 | 86,4 |
| 0,72 | 3,6 | 4,5 | 20,6 | 99,0 |
| 0,96 | 4,8 | 4,7 | 30,2 | 99,4 |
| 1,30 | 6,5 | 5,0 | 43,7 | > 99,4 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 11,1 | > 99,4 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 17,9 | 98,2 |
| 2,50 | 12,5 | 5,3 | 91,3 | > 99,4 |
| 3,70 | 18,5 | 5,5 | 138,9 | > 99,4 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 6,3 | 98,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 12,9 | > 99,4 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 19,6 | > 99,4 |

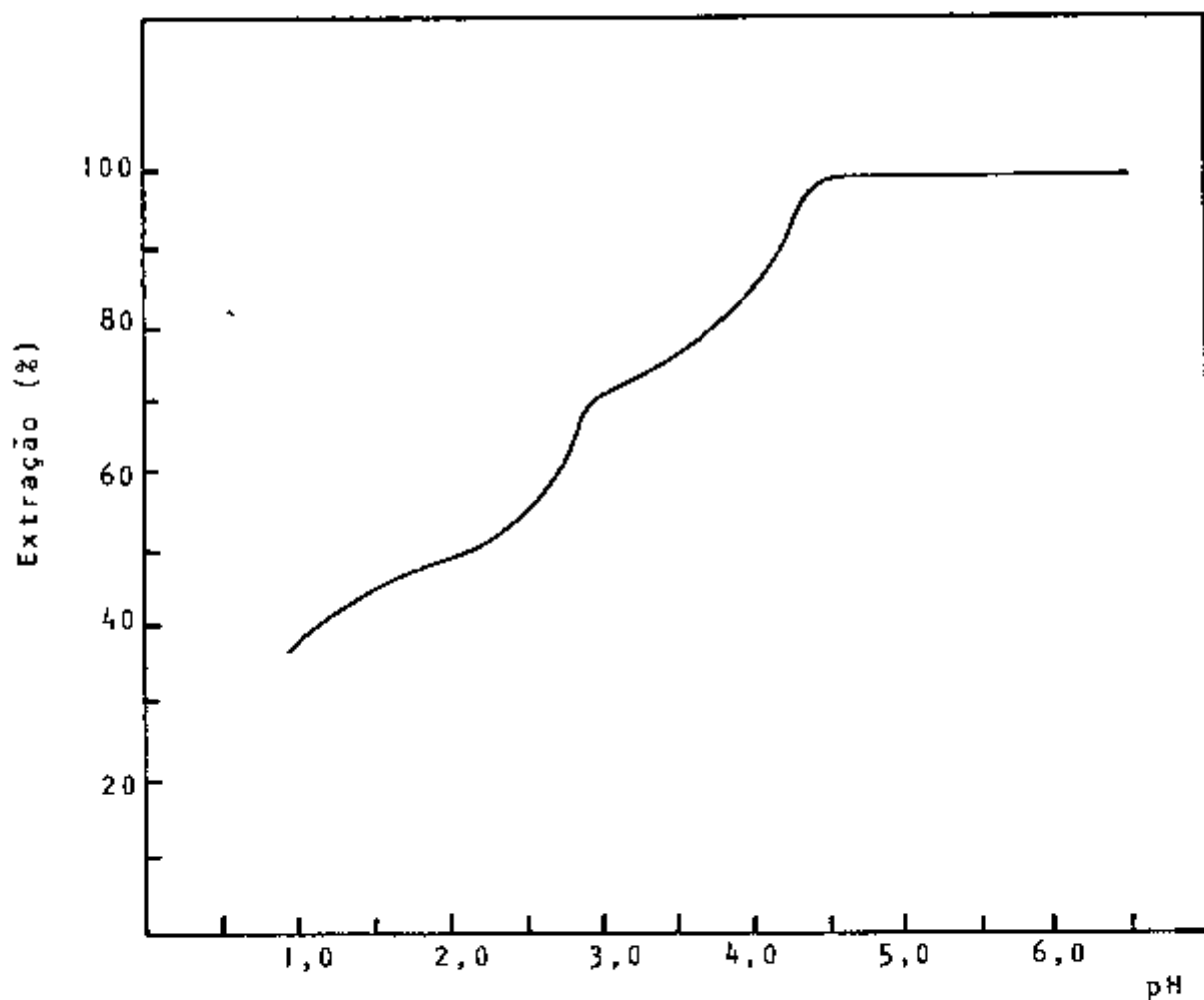


FIGURA 2 - Extração de azoteto de urânio em função do pH.
U = 30 mg

TABELA 6 - Extração de urânio(VI) em função das concentrações de HClO_4 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; U = 30 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^-/\text{U}^{6+}$ livre | Extração de urânio (%) |
|-----------------------|---|-----|--|------------------------------|
| 1,20 | 1,2 | 2,3 | 8 | 36,8 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 6 | 41,1 |
| 0,10 | 2,0 | 4,4 | 2 | 55,1 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 20 | 95,8 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 9 | 66,2 |
| 0,33 | 6,6 | 5,4 | 11 | 93,8 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 22 | 92,1 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 4 | 79,3 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 36 | 96,5 |
| 0,66 | 13,2 | 5,8 | 25 | 97,1 |
| 0,10 | 20,0 | 5,8 | 4 | 79,4 |
| 1,00 | 20,0 | 5,9 | 38 | 97,6 |
| 0,33 | 33,0 | 6,3 | 13 | 94,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 26 | 96,4 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 39 | 97,2 |
| 1,20 | 120,0 | 6,8 | 47 | 97,4 |
| - | - | 1,9 | - | 4,0 |
| - | - | 0,9 | - | 2,5 |
| - | - | 0,1 | - | 2,1 |

Considerando-se os dados da tabela 6, nota-se que em meio ClO_4^- , a extração de urânio é muito baixa (2,0 - 4,0%). Comparando-se os resultados de extração em meio $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ com os da tabela 5, conclui-se que o comportamento é semelhante, não havendo, para as concentrações em ácido nítrico estudadas, interferência dos íons nitrato na extração dos complexos entre UO_2^{2+} e azoteto. Essa interferência seria manifestada pela extração dos complexos aniônicos formados entre U(VI) e NO_3^- .

A seguir fêz-se um estudo de algumas variáveis, sempre em relação à percentagem de extração dos complexos de UO_2^{2+} -azoteto.

IV.4.4 - Escolha do diluente

Prepararam-se soluções de TOA a 5% em xileno, benzeno, clorofórmio, ciclohexanona, metil-isobutil-cetona e acetato de etila. A tabela 7 mostra a % de extração.

TABELA 7 - Extração de urânio em função do diluente para TOA.

pH de extração = 2,8; Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; tempo de contato = 1,0 min.; U = 15 mg; NaN_3 = 0,07 M; relação molar N_3^- livre / U^{6+} = 2,4

| Diluente | Extração de urânio* (%) |
|-----------------------|-------------------------|
| benzeno | 68,1 |
| xileno | 62,1 |
| clorofórmio | 59,2 |
| metil-isobutil-cetona | 67,0 |
| ciclohexanona | 67,3 |
| acetato de etila | 68,0 |

* - média de 3 extrações

De acordo com os dados da tabela 7, observa-se que benzeno apresentou os melhores resultados, sendo escolhido para este tra

balho, devido sua facilidade de compra e preço relativamente baixo em relação aos demais diluentes.

IV.4.5 - Concentração do agente extrator

Foram usadas as seguintes concentrações volumétricas de TOA em benzeno: 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0%. Na tabela 8 têm-se os valores da % de extração de urânio em função da concentração do agente extrator.

TABELA 8 - Extração de urânio em função da concentração do agente extrator.

pH de extração = 2,8; Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O = TOA - C₆H₆; tempo de contato = 1,0 minuto; U = 15 mg; NaN₃ = 0,07 M; relação molar N₃⁻ livre / U⁶⁺ = 2,4.

| Concentração volumétrica de TOA (%) | Extração de urânio* (%) |
|-------------------------------------|-------------------------|
| 0,1 | 6,5 |
| 0,5 | 10,5 |
| 1,0 | 25,0 |
| 2,0 | 48,1 |
| 3,0 | 67,7 |
| 4,0 | 68,0 |
| 5,0 | 67,9 |

* - média de 3 extrações

Os valores de extração para o urânio foram constantes a partir da solução de TOA a 3%. Optou-se pelo uso de solução do agente extrator 5%, porque nessa concentração se tem margem grande de segurança, garantindo a extração.

IV.4.6 - Tempo de contato

Estudou-se o tempo de equilíbrio entre as fases para o íon UO_2^{2+} , experimentando-se 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 minutos. Os valores da % de extração são apresentados na tabela 9.

TABELA 9 - Extração de urânio em função do tempo de contato.

pH de extração = 2,8; Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. = F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; U = 15 mg; NaN_3 = 0,07 M; relação molar N_3^- / U^{6+} = 2,4.

| Tempo (minutos) | Extração de urânio* (%) |
|--------------------|----------------------------|
| 0,25 | 32,1 |
| 0,50 | 48,0 |
| 0,75 | 67,7 |
| 1,00 | 68,0 |
| 1,50 | 68,1 |
| 2,00 | 68,1 |
| 3,00 | 68,2 |
| 4,00 | 67,9 |
| 5,00 | 68,0 |

* - média de 3 extrações

Os valores da concentração em urânio na fase aquosa demonstraram que o equilíbrio é atingido após 0,75 minutos de agitação. Fizeram-se todas as extrações agitando-se durante 1,0 minuto.

IV.4.7 - Influência da razão volumétrica das fases

Estudou-se a influência da razão de volumes F.O./F.A. na extração do urânio, nas proporções: 1:1, 1:2 e 1:4.

As condições de extração foram: Vol. F.A. = 5,0 ml; pH de extração = 2,8; F.O. = TOA 5%-benzeno; tempo de contato = 1,0 min.; U = 15 mg; $\text{NaN}_3 = 0,07 \text{ M}$; relação molar $\text{N}_3^- / \text{U}^{6+} = 2,4$.

Pela análise dos resultados obtidos verificou-se não ocorrer variação no comportamento das extrações, havendo, portanto, possibilidade de se trabalhar com soluções diluídas de urânio.

IV.4.8 - Reprodutibilidade

Os cálculos de reprodutibilidade do método aqui proposto foram feitos com os dados de análises de 10 alíquotas do mesmo padrão. O valor do desvio padrão foi de 0,059.

Condições de extração: pH de extração = 2,8; F.O. : F.A. = 1 : 1; tempo de contato = 1,0 minuto; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; U = 15 mg; $\text{NaN}_3 = 0,07 \text{ M}$; relação molar $\text{N}_3^- / \text{U}^{6+} = 2,4$

IV.4.9 - Extração de urânio com amina equilibrada com ácido nítrico

Como já fizemos para o tório (IV.3.3), resolveu-se realizar experimentos de extração dos complexos dos íons uranilo-azoteto com TOA pré-equilibrada com HNO_3 de várias concentrações, objetivando encontrar uma concentração em ácido nítrico que não vá competir com a amina durante a extração desses complexos. Na tabela 10 têm-se as concentrações em ácido nítrico utilizadas e a % de extração encontrada para o urânio.

Os resultados da tabela 10 mostram que o aumento da concentração em ácido nítrico utilizado para o pré-equilíbrio da amina torna menor a extração dos íons complexos de UO_2^{2+} -azoteto, havendo, portanto, competição do ácido nítrico pela amina e possível rompimento do complexo UO_2^{2+} -azoteto.

Escolheu-se trabalhar com TOA 5% - benzeno pré-equilibrada com HNO_3 0,08 M, por ser essa a concentração escolhida para os

TABELA 10 - Extração de urânio em função da concentração de HNO_3 utilizado para equilibrar a amina.

pH de extração = 2,8; F.O. : F.A. = 1 : 1; Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; U = 15 mg; relação molar $\text{N}_3^- / \text{U}^{6+} = 2,4$; $\text{NaN}_3 = 0,07 \text{ M}$

| HNO_3 (M) | Extração de urânio (%) |
|-----------------------|------------------------------|
| 0,01 | 68,8 |
| 0,05 | 66,7 |
| 0,08 | 65,3 |
| 0,10 | 56,0 |
| 0,30 | 51,2 |
| 0,50 | 46,3 |
| 0,80 | 42,1 |
| 1,10 | 39,7 |
| 1,30 | 36,4 |

experimentos de extração do elemento tório. Para menor concentração em ácido a extração de urânio é maior, mas ocorre precipitação de tório.

IV.4.10 - Métodos de determinação de urânio

Devido o interesse do Centro de Engenharia Química em determinar urânio em tório puro, e o método por nós utilizado para análise de urânio não alcançar a sensibilidade desejada (III.3.1), resolveu-se realizar experimentos visando-se obter um método para determinar urânio ao nível de traços (microgramas).

IV.4.10.1 - Método espectrofotométrico direto

Em razão de os complexos entre os íons UO_2^{2+} e N_3^- aumentam sua coloração amarela na fase orgânica (TOA 5% - C_6H_6), resolveu-se determinar urânio nesta fase, utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção molecular.

Após a extração dos complexos de urânio-azoteto a pH 2,8 com TOA 5% - C_6H_6 , traçou-se espectro de absorção molecular deste complexo nesta fase, utilizando-se célula de quartzo de 1,0 cm e abertura de fenda em 0,10 mm; observou-se pico em 318 nm, conforme é mostrado na figura 3.

A seguir foram traçados espectros da fase orgânica dos elementos que formam complexos coloridos com o íon azoteto: Cu, Pd, Pt, Au e Fe. Observou-se interferência na determinação de urânio, pois as bandas de absorção desses elementos estão localizadas na mesma região do pico do urânio.

De acordo com Abrão⁽¹⁾, a tiouréia ou tiocarbamida ($S=C(NH_2)_2$) forma complexos de natureza catiônica com esses elementos interferentes, comportamento este oposto ao do íon urânio. Resolveu-se realizar experimentos de extração após complexação dos interferentes com tiouréia, conforme indicado em III.3.2; a seguir adicionou-se solução de NaN_3 até pH 2,8, extraiu-se com TOA 5%-benzeno e registrou-se espectro da fase orgânica.

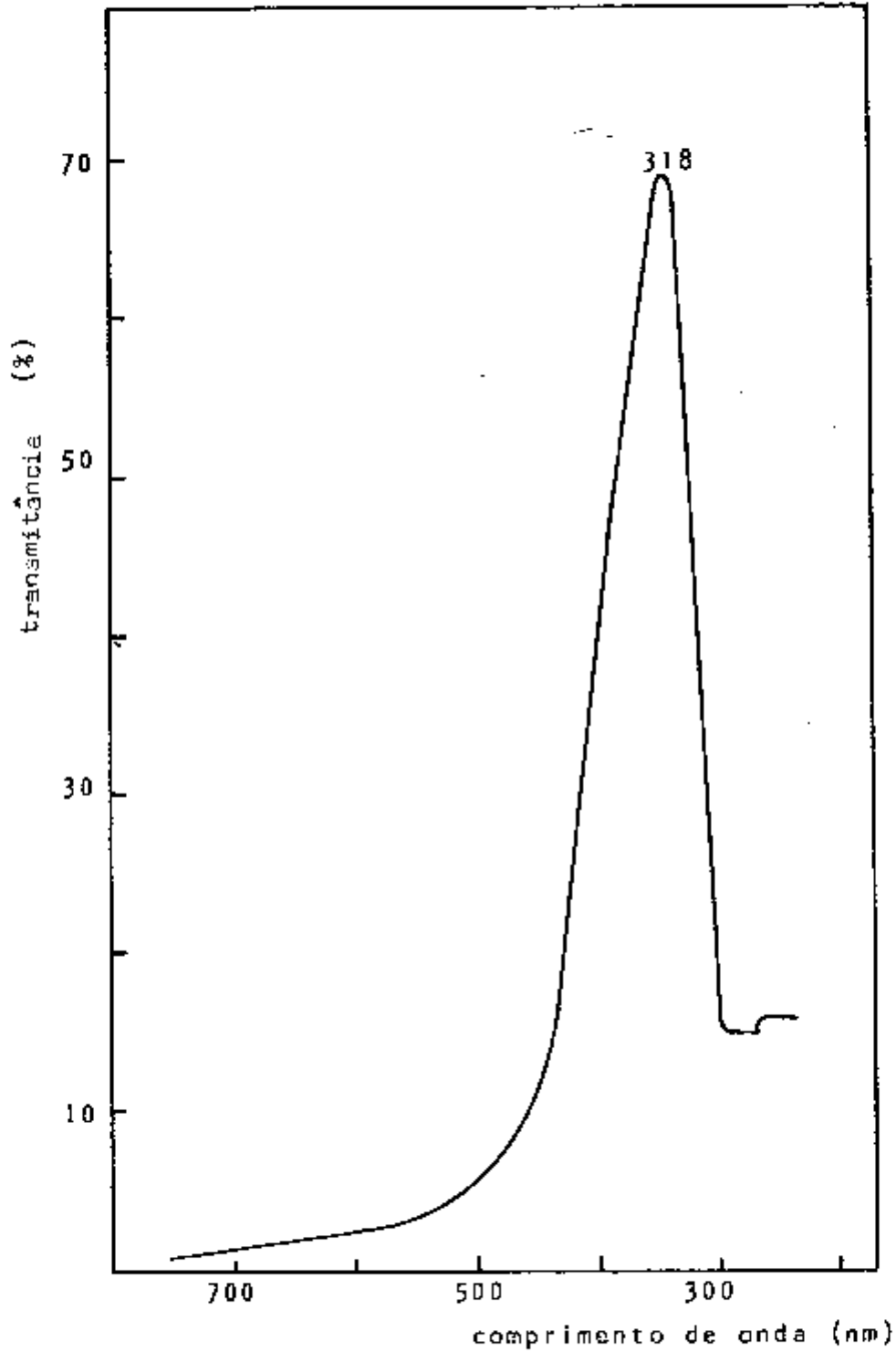


FIGURA 3 - Espectro de absorção molecular para UO_2^{2+} -
-azoteto em TGA 5%-benzeno. 2,1 mg U/ml
F.O.

Observou-se que o tratamento prévio com tiourêia elimina os interferentes do urânio, pois inibe a extração de Fe, Cu, Pd, Pt e Au. Porém, resolveu-se abandonar esse método de determinação de urânio devido os picos dos íons NO_3^- e N_3^- estar localizados na mesma região do pico do urânio, além deste método não alcançar a sensibilidade desejada (30 ppm).

IV.4.10.2 - Método fluorimétrico

Verificou-se em IV.3.4 nos experimentos de extração dos complexos de tório (IV)-azoteto, ocorrer extração de traços (μg) deste elemento. Em virtude da técnica fluorimétrica permitir a determinação de urânio em presença de alguns microgramas de tório, resolveu-se realizar experimentos neste sentido, seguindo o método de CENTANNI⁽¹³⁾. O método de obtenção das pastilhas para as leituras no fluorímetro é descrito em III.3.6.

Inicialmente fez-se estudo de interferência de solução de NaN_3 na determinação de urânio; esta análise foi realizada na fase aquosa após extração, isto é, para o urânio que não era extraído. Observou-se que aumentando a concentração em NaN_3 , ocorria uma diminuição da intensidade de fluorescência do íon urânio. Isto foi eliminado após tratamento da solução aquosa com ácido nítrico a quente, eliminando desta forma os íons azoteto sob a forma de ácido azotídrico (HN_3).

A seguir construiu-se reta padrão para urânio com massas variando de 0,1 a 1,0 μg .

Realizaram-se experimentos de extração de urânio-azoteto em presença de matriz de tório, para posterior leitura no fluorímetro. Utilizaram-se 0,05, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 ml de solução de nitrato de tório 0,905 M e 0,5 ml de solução de nitrato de urânio 0,01 g/l, levados a um volume final de 5,0 ml. As extrações foram realizadas com 5,0 ml de TOA 5% - C_6H_6 , com tempo de contato de 1,0 minuto.

Pelas leituras das pastilhas no fluorímetro, constatou-se ser impossível a determinação de urânio por esta técnica, pois o ferro extraído provocou o mascaramento das leituras.

Traços de tório foram eliminados da fase orgânica por re

versão com HCl 6 M, conforme mostrado no item IV.3.5. A nova fase orgânica contendo somente urânio, terá também íons cloreto, que durante a reversão do urânio com ácido nítrico passará para a fase aquosa, podendo atacar os discos de platina utilizados para a fabricação das pastilhas.

Baseado nesses experimentos, resolveu-se determinar urânio por espectrofotometria de absorção molecular, utilizando arsenazo-III como complexante.

IV.4.11 - Reversão de urânio

Mostrou-se no item IV.3.5, que a eliminação de tório da fase orgânica é feita com lavagem desta fase com soluções de EDTA 0,01 M ou HCl 6 M. Como pretendíamos determinar a quantidade de urânio extraído, foram realizados testes de lavagem da fase orgânica com as soluções acima. Pelos resultados, constatou-se que o EDTA reverte o urânio, o mesmo não acontecendo com o HCl, como já era esperado⁽¹⁾. Adotou-se o sistema HCl, ou seja, eliminação de tório da fase orgânica lavando-se 3 vezes com HCl 6 M, permanecendo o urânio nesta fase.

A reversão do urânio se fez com solução de carbonato de sódio 20 e 2 g/l. A seguir, a nova fase aquosa era acidulada, adicionado solução de arsenazo-III e solução tampão (ácido acético + acetato de sódio) para leitura no espectrofotômetro, como indicado em IV.4.12.

IV.4.12 - Determinação espectrofotométrica de urânio utilizando arsenazo-III como complexante

Para a determinação de urânio (VI) por espectrofotometria de absorção molecular, utilizando arsenazo-III como complexante, usou-se o método de SAVVIN⁽⁷⁴⁾, que indica o pH de determinação para o íon urânio situar-se entre 1-4. Esse pesquisador estudou os interferentes e concluiu que tório é um dos principais, daí a exigência na sua eliminação.

A curva padrão para o urânio é mostrada na figura 4. Foram utilizados 0,05, 0,1, 0,15 e 0,20 ml de uma solução de urânio 0,15 g/l + 3,0 ml de solução arsenazo-III + (solução ácido acético + acetato de sódio de pH 3,0) e volume final de 10,0 ml. Os valores de absorvância foram medidos a 665 nm, com célula de quartzo de 1,0 cm e abertura de fenda em 0,1 mm.

IV.4.13 - Extração de urânio (VI) no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$

Para este estudo, manteve-se constante a concentração em urânio e variou-se as de HNO_3 e NaN_3 . Inicialmente fez-se extração dos complexos de UO_2^{2+} - azoteto com TOA 5% - C_6H_6 e reversão com Na_2CO_3 . A seguir as amostras foram preparadas para leitura no espectrofotômetro a 665 nm. As condições para extração e resultados estão indicadas na tabela 11.

TABELA 11 - Extração de urânio (VI) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; U = 0,0375 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^-/\text{U}^{6+}$ livre | Extração de urânio (%) |
|-----------------------|--|-----|--|------------------------------|
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 1 270 | 98,7 |
| 0,20 | 2,0 | 4,5 | 3 175 | 98,5 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 1 905 | 98,5 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 7 302 | 98,4 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 4 444 | 98,6 |
| 0,40 | 4,0 | 5,0 | 9 524 | 98,7 |
| 0,06 | 6,0 | 5,4 | 1 587 | 99,2 |
| 0,80 | 8,0 | 5,3 | 22 222 | 98,8 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 2 857 | 98,8 |
| 0,20 | 20,0 | 6,0 | 6 032 | 98,4 |

Comparando-se esses resultados com os da tabela 5, verifica-se que para alguns experimentos houve um aumento da extração.

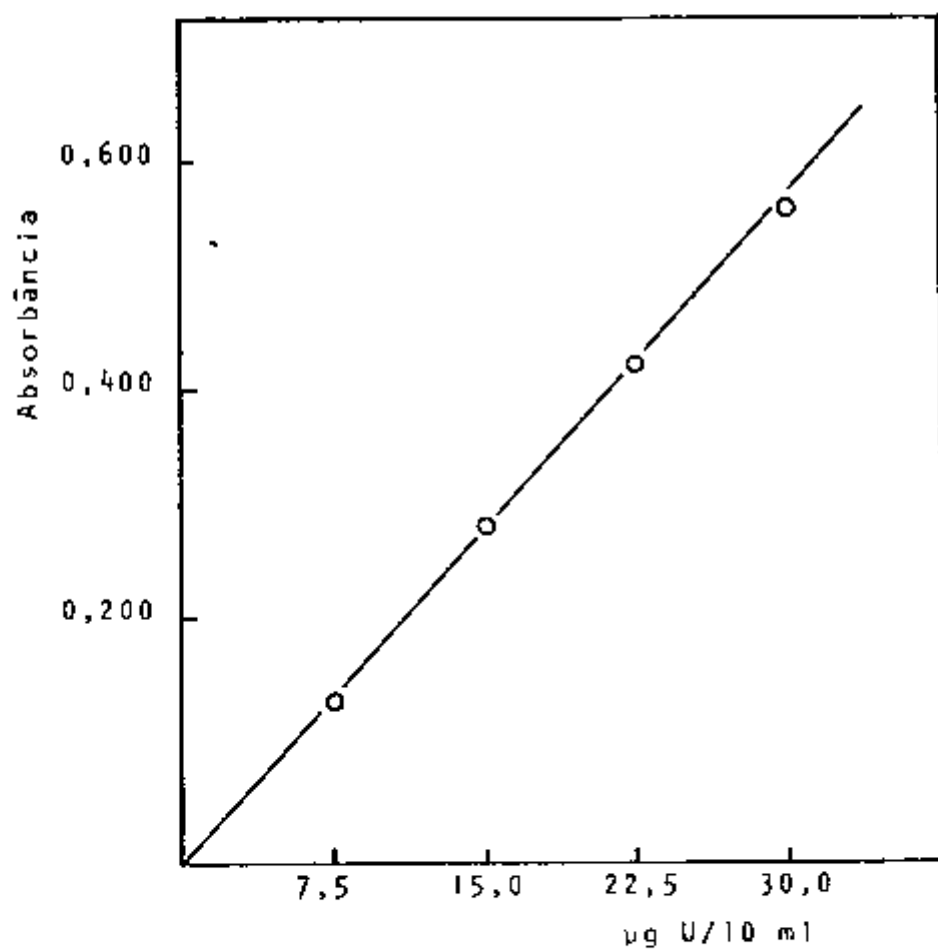


FIGURA 4 - Curva padrão para determinação espectrofotométrica (665 nm) de urânio com Arsenazo-III (74).

Isso pode ser explicado como sendo consequência de trabalhar-se, nesses últimos experimentos, com urânio em concentração inferior à que estávamos utilizando, obtendo-se consequentemente, uma relação molar maior de N_3^- livre/ U^{6+} . Essa extração maior pode também ser explicada como sendo devido o aumento do coeficiente de distribuição para menor concentração em urânio.

Esses experimentos com urânio em concentração inferior à utilizada inicialmente, foi necessário para que pudessemos estabelecer um método de determinação para esse elemento, alcançando, dessa maneira, o valor indicado na tabela 1, onde está especificado o limite máximo de impurezas em solução de nitrato de tório nuclearmente puro.

IV.4.14 - Extração de urânio na presença de tório

Fêz-se estudo da interferência de tório na extração dos íons complexos de UO_2^{2+} e azoteto, mantendo-se constante a concentração em urânio e variando-se as de tório.

Traços de tório foram eliminados por reversão com HCl 6 M (IV.3.5); a reversão de urânio foi realizada com Na_2CO_3 conforme item IV.4.11. Os resultados da extração de urânio e demais condições são mostrados na tabela 12.

TABELA 12 - Extração de urânio em presença de tório.

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; pH da F.A. = 2,8; U = 0,015 mg

| Th $(NO_3)_4$ (M) | NaN_3 (M) | Relação molar Th ⁴⁺ / U ⁶⁺ | U/Th (ppm) | Extração de urânio (%) |
|----------------------|----------------|---|---------------|------------------------------|
| 0,045 | 0,11 | 3 570 | 288 | 98,5 |
| 0,091 | 0,24 | 7 220 | 144 | 98,0 |
| 0,140 | 0,34 | 11 108 | 92 | 97,8 |
| 0,180 | 0,50 | 14 281 | 72 | 98,3 |
| 0,270 | 1,00 | 21 422 | 48 | 98,3 |
| 0,360 | 1,31 | 28 563 | 36 | 97,6 |

Pela análise dos resultados da tabela 12, verifica-se que para as concentrações em tório estudadas, não há interferência dessa matriz na extração dos íons complexos de UO_2^{2+} e azoteto.

IV.4.15 - Conclusões

Dos estudos realizados podemos concluir que:

- 1 - Para os experimentos de extração dos complexos UO_2^{2+} -azoteto foram utilizadas soluções de TOA 5% - C_6H_6 pré-equilibrada com HNO_3 diluído (0,08 M); para maiores concentrações de HNO_3 haverá competição do ácido pela amina e possível quebra do complexo UO_2^{2+} -azoteto, diminuindo a extração dessas espécies complexas.
- 2 - As extrações no sistema HNO_3 - NaN_3 não tem influência do ácido nítrico até as concentrações estudadas (HNO_3 0,5 M).
- 3 - Traços de tório podem ser eliminados da fase orgânica por lavagem desta com solução de HCl 6 M ou EDTA 0,01 M. Escolheu-se HCl 6 M por não ocorrer reversão do urânio neste meio.
- 4 - A reversão de urânio é total com solução de carbonato de sódio 20 e 2 g/l.
- 5 - A extração de urânio no sistema HNO_3 - NaN_3 é muito boa (92-98%) para relação molar de N_3^- livre/ UO_2^{2+} variando de 10 a 28000; para valores mais baixo desta relação a extração é menor.
- 6 - A extração dos complexos UO_2^{2+} -azoteto em presença de matriz de tório não tem interferência desta até relação molar de Th^{4+}/UO_2^{2+} estudada (28563).
- 7 - O método de espectrofotometria de absorção molecular utilizando arsenazo-III como complexante é excelente para determinação de urânio em baixas concentrações, alcançando o li

mente desejado para este trabalho. O método fluorimétrico também é muito sensível, mas foi impossível sua utilização devido a presença de ácido clorídrico que fatalmente atacaria os discos de platina utilizados na obtenção das pastilhas.

IV.5 - Ferro

IV.5.1 - Reação dos íons Fe^{3+} com azoteto

Dos trabalhos existentes na literatura sobre a formação de complexos de íons férrico com os íons azoteto podem ser citados os de EL-SHAMI e SHERIF⁽²⁶⁻²⁹⁾. Inicialmente esses pesquisadores⁽²⁶⁾ realizaram medidas espectrofotométricas em soluções diluídas de azida férrica e indicaram a presença de somente uma espécie molecular colorida de máximo de absorção de λ : 452,5 nm; em soluções altamente concentradas ocorre formação de mais que uma espécie molecular colorida. Estudaram também o efeito do pH, tempo, luz, temperatura, solventes orgânicos, ácido clorídrico e de alguns ânions sobre a estabilidade desses complexos.

Em um outro trabalho⁽²⁷⁾, mostraram que a intensa cor vermelha é devido ao complexo FeN_3^{2+} ; isso foi comprovado por medidas espectrofotométricas de soluções diluídas⁽²⁸⁾. Em um quarto trabalho⁽²⁹⁾, utilizando-se de medidas potenciométricas e de viscosidades relativas, revelaram a possível existência de íons complexos na proporção de $\text{Fe}^{3+} : \text{N}_3^- = 1 : 6$ correspondentes a $[\text{FeN}_3]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{N}_3)_2]^+$; $\text{Fe}(\text{N}_3)_3$; $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$; $[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{N}_3)_6]^{3-}$.

WALLACE e DUKES^(21,100) estudaram espectrofotometricamente a formação de FeN_3^{2+} entre a reação do íon férrico e o ácido hidrazóico em 460 nm; em concentração ácida muito baixa ocorre hidrólise, formando-se FeOH^{2+} . ANTON e colaboradores⁽³⁾ e ROBERSON e AUSTIN⁽⁷⁰⁾ determinaram azoteto por medidas espectrofotométricas de FeN_3^{2+} .

Alguns pesquisadores descreveram a cinética de formação dos complexos monoazido de ferro (III)⁽⁷⁶⁾; investigaram a velocidade de formação deste complexo como uma função do Fe^{3+} , azida e

HClO₄. O estudo de formação dos complexos de Fe³⁺ com N₃⁻ em meio aquoso foi também publicado^(8,80).

IV.5.2 - Extração de Fe(III) em HNO₃-NaN₃

Inicialmente foram realizados experimentos visando-se a possível extração dos íons complexos de Fe³⁺ e azoteto, para várias concentrações de HNO₃ e NaN₃. Os dados desses experimentos estão na tabela 13.

TABELA 13 - Extração de Fe(III) em função da concentração de HNO₃ e NaN₃.

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5%
- C₆H₆; tempo de contato = 1,0 minuto; Fe = 0,075 mg

| NaN ₃ (M) | Relação molar NaN ₃ /HNO ₃ | pH | Relação molar N ₃ ⁻ livre/Fe ³⁺ | Extração de urânio (%) |
|-------------------------|---|-----|---|------------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 75 | 99,2 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 149 | 99,2 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 1 866 | 99,3 |
| 0,66 | 2,2 | 4,5 | 1 343 | 99,1 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 224 | 99,3 |
| 1,00 | 3,3 | 4,7 | 2 612 | 99,5 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 858 | 99,0 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 299 | 99,1 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 2 089 | 98,9 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 3 358 | 99,1 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 336 | 99,3 |
| 0,66 | 13,2 | 5,8 | 2 276 | 98,7 |
| 0,33 | 33,0 | 6,3 | 1 194 | 98,7 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 1,6 | - | 0,0 |
| - | - | 1,1 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |

Após a adição das soluções de NaN_3 , observou-se uma coloração castanho-avermelhada, a qual indica a formação de complexos de íons férrico e azoteto. Após a extração, a intensidade dessa coloração aumentou, tornando possível a determinação de ferro por espectrofotometria de absorção molecular, como será visto em IV.5.13.

Pela análise dos resultados obtidos, conclui-se que os complexos dos íons Fe^{3+} e azoteto são totalmente extraídos no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$, para as condições estudadas (relação molar N_3^- livre/ Fe^{3+} na faixa de 75 a 3694 e pH 3,7 - 6,3).

IV.5.3 - Extração de Fe(III) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$

Foram realizados experimentos variando-se as concentrações em HClO_4 e NaN_3 . Os valores de extração e pH estão na tabela 14.

TABELA 14 - Extração de Fe(III) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$.
Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Fe = 0,075 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar N_3^- livre/ Fe^{3+} | Extração de ferro (%) |
|-----------------------|---|-----|---|-----------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 75 | 99,0 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 1 866 | 99,4 |
| 0,10 | 2,0 | 4,4 | 187 | 99,0 |
| 0,66 | 2,2 | 4,5 | 1 343 | 99,0 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 2 089 | 98,9 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 3 358 | 99,1 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 336 | 99,4 |
| 0,33 | 33,0 | 6,3 | 1 194 | 98,8 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 3 694 | 99,0 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,1 | - | 0,0 |

De acordo com os dados da tabela 14, nota-se que em meio perclorato a extração de ferro é nula; no sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ a extração é total (relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Fe}^{3+}$ na faixa de 75 a 3694 e pH 3,7 - 6,6). Conclui-se que o íon nitrato não interfere na extração dos complexos Fe^{3+} -azoteto.

IV.5.4 - Extração de Fe(III) em presença de tório

Fêz-se estudo de interferência de tório na extração dos azotetos complexos de Fe(III). Para isso, manteve-se constante a concentração em ferro, variando-se a de tório. A extração e quantidades de tório e azida de sódio utilizadas são mostrados na tabela 15.

TABELA 15 - Extração de Fe(III) na presença de tório.

pH F.A. = 2,8; Vol. F.A. = 10,0 ml; F.O. : F.A. = 1:1;
tempo de contato = 1,0 minuto; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ;
Fe = 0,05 mg.

| $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (M) | NaN_3 (M) | Relação molar $\text{Th}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ | Fe/Th (ppm) | Extração de ferro (%) |
|-----------------------------------|-----------------------|--|----------------|-----------------------------|
| 0,027 | 0,07 | 302 | 798 | 99,3 |
| 0,045 | 0,11 | 503 | 479 | 99,7 |
| 0,063 | 0,16 | 704 | 342 | 99,5 |
| 0,091 | 0,24 | 1 017 | 239 | 99,0 |
| 0,140 | 0,34 | 1 564 | 154 | 99,6 |
| 0,180 | 0,50 | 2 011 | 120 | 99,8 |
| 0,230 | 0,70 | 2 569 | 94 | 99,3 |
| 0,270 | 1,00 | 3 016 | 80 | 99,6 |
| 0,318 | 1,31 | 3 564 | 67 | 79,2 |

Pelos resultados da tabela 15 conclui-se não haver interferência de tório na extração dos complexos de Fe^{3+} -azoteto, até relação molar $\text{Th}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ igual a 3 000; acima deste valor há diminuição da extração de ferro.

IV.5.5 - Curvas de calibração para ferro por espectrofotometria de absorção atômica

Em razão de haveremos escolhido a espectrofotometria de absorção atômica como técnica de determinação para o ferro durante os experimentos de extração, foi necessário traçar retas padrões em meio aquoso (HNO_3 0,1 M e HNO_3 0,03 M - NaN_3 0,1 M) e na fase orgânica, mostradas na figura 5. Para a construção da curva padrão de ferro na fase orgânica foram preparadas soluções de ferro(III) no sistema HNO_3 0,03M - NaN_3 0,1 M e realizadas extrações com TOA 5% - C_6H_6 , tendo 1,0 minuto como tempo de contato entre as fases e relação F.O. : F.A = 1 : 1. Pela figura 5 vê-se que a sensibilidade é muito maior na fase orgânica, permitindo, conseqüentemente, determinar-se ferro a nível de traços (microgramas).

A seguir realizaram-se experimentos de extração dos complexos de Fe^{3+} -azoteto, objetivando um estudo das principais variáveis do processo de extração. Isto foi feito a fim de se comparar esses resultados com os obtidos para os experimentos de extração dos azotetos complexos de uranilo.

IV.5.6 - Escolha do diluente

Prepararam-se soluções de TOA a 5% em xileno, benzeno, clorofórmio, ciclohexanona, metil-isobutil-cetona e acetato de etila. Na tabela 16 têm-se a % de extração.

De acordo com os dados da tabela 16, verifica-se que a extração foi igual para todos os diluentes. Escolheu-se o benzeno, pois já o estávamos utilizando desde o início deste trabalho, além de ser facilmente encontrado.

IV.5.7 - Concentração do agente extrator

Foram utilizadas as seguintes concentrações volumétricas de TOA em benzeno: 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0%. Na tabela 17 têm-se os valores da extração de ferro em função da concentração do agente extrator.

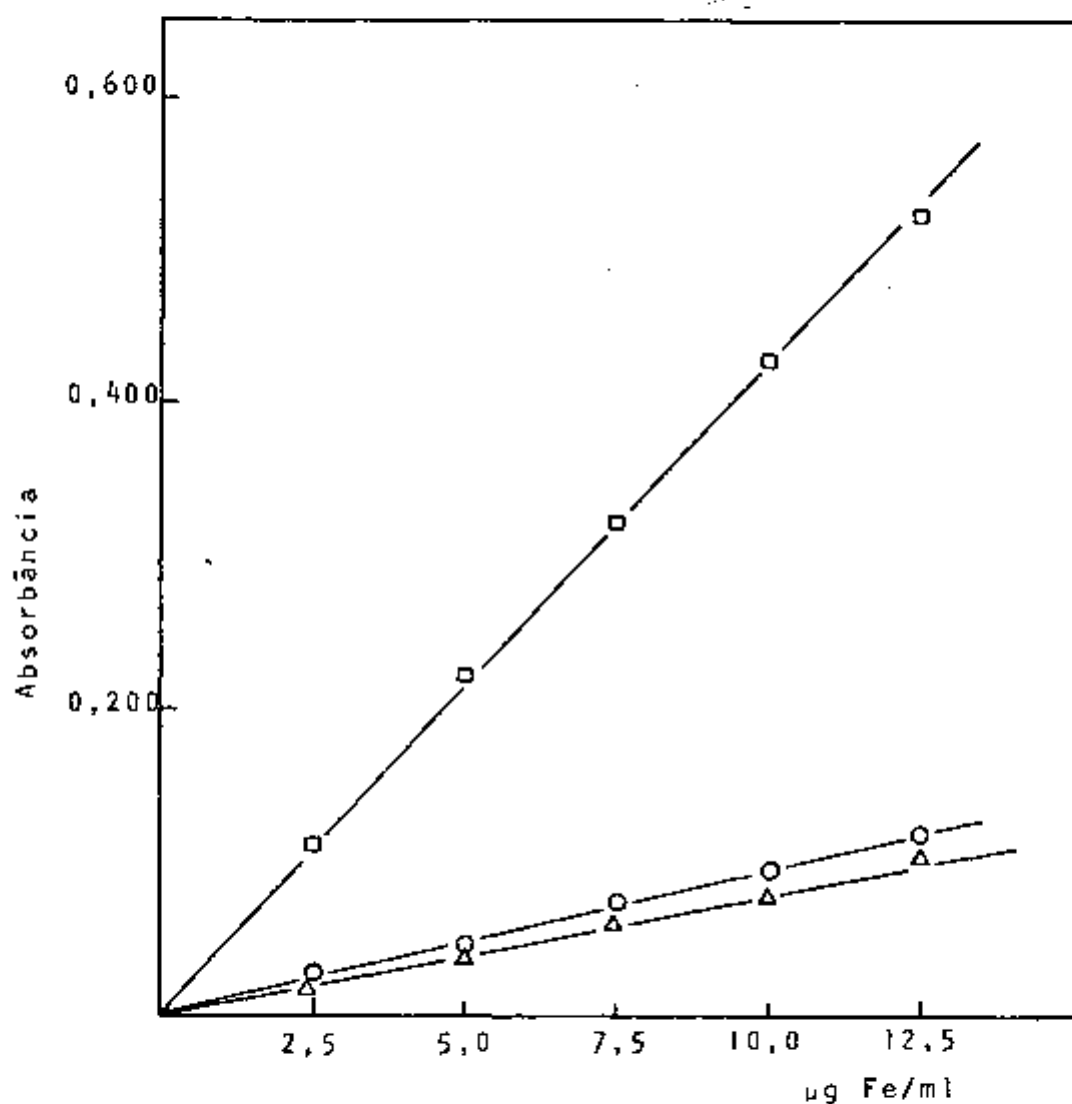


FIGURA 5 - Curvas de calibração para ferro(III) por espectrofotometria de absorção atômica (λ_{Fe} : 248,3nm)

○ - fase aquosa: Fe(III) em HNO_3 0,1 M

△ - fase aquosa: Fe(III) em HNO_3 0,03M- NaN_3 0,1M, pH=4,9

□ - fase orgânica: TOA 5%- C_6H_6 após extração de Fe^{3+} -azoteto

TABELA 16 - Extração de Fe(III) em função do diluente da amina.
 pH de extração = 4,3; Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. =
 = 1 : 1; tempo de contato = 1,0 min.; Fe = 0,05 mg; re-
 lação molar N_3^- livre/ Fe^{3+} = 782

| Diluente | Extração de ferro * |
|----------------------|---------------------|
| benzeno | 99,8 |
| xileno | 99,8 |
| clorofórmio | 99,4 |
| metil-isobutilcetona | 99,6 |
| ciclohexanona | 99,8 |
| acetato de etila | 99,5 |

* - média de 3 extrações

TABELA 17 - Extração de Fe(III) em função da concentração do agen-
 te extrator.
 pH de extração = 4,3; Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. =
 = 1 : 1; F.O. = TOA - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 min.;
 relação molar N_3^- livre/ Fe^{3+} = 782; U = 0,05 mg

| Concentração volumétrica de TOA (%) | Extração de ferro * |
|--|---------------------|
| 0,1 | 3,2 |
| 0,5 | 66,1 |
| 1,0 | 83,5 |
| 2,0 | 94,1 |
| 3,0 | 99,7 |
| 4,0 | 99,8 |
| 5,0 | 99,7 |

* - média de 3 extrações

Os valores de extração para o ferro foram constantes a partir da solução de TOA a 3%. Optou-se pelo uso de solução do

agente extrator 5%, porque nessa concentração se tem margem grande de segurança, garantindo a extração.

IV.5.8 - Tempo de contato

Estudou-se o tempo de equilíbrio entre as fases para o íon Fe^{3+} , experimentando-se 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 minutos. Os valores da extração são mostrados na tabela 18.

TABELA 18 - Extração de Fe(III) em função do tempo de contato.

pH de extração = 4,3; Vol. F.A. = 5,0 ml; Fe = 0,05 mg;
F.O. : F.A. = 1 : 1; relação molar $N_3^- / Fe^{3+} = 782$;
F.O. = TOA 5% - benzeno.

| Tempo (min.) | Extração de ferro * |
|-----------------|---------------------|
| | (%) |
| 0,25 | 74,2 |
| 0,50 | 89,7 |
| 0,75 | 99,6 |
| 1,00 | 99,8 |
| 1,50 | 99,8 |
| 2,00 | 99,7 |
| 3,00 | 99,6 |
| 4,00 | 99,7 |
| 5,00 | 99,5 |

* - média de 3 extrações

Demonstrou-se que o equilíbrio é atingido após 0,75 minutos de agitação. Estabeleceu-se 1,0 minuto como tempo de equilíbrio, como já escolhido para o íon UO_2^{2+} .

IV.5.9 - Influência da razão volumétrica das fases

Estudou-se a influência da razão de volumes F.O./F.A. na extração de ferro, nas proporções indicadas na tabela 19.

Para todos os experimentos, manteve-se constante as concentrações de NaN_3 e HNO_3 em 0,2 M e 0,07 M, respectivamente.

TABELA 19 - Extração de ferro no sistema $\text{Fe(III)} - \text{NaN}_3 - \text{HNO}_3 - \text{TOA} - \text{C}_6\text{H}_6$. Estudo da influência da razão volumétrica F.O. / F.A.

Fe = 0,05 mg; pH de extração = 4,3; tempo de contato = 1,0 minuto; relação molar $\text{N}_3^- / \text{Fe}^{3+} = 702$

| Volume das fases (ml) | | Razão F.O. / F.A. | Extração de ferro (%) |
|-----------------------|--------|----------------------|-----------------------------|
| Orgânica | Aquosa | | |
| 5,0 | 5,0 | 1/1 | 99,7 |
| 5,0 | 10,0 | 1/2 | 99,7 |
| 5,0 | 20,0 | 1/4 | 99,6 |
| 5,0 | 30,0 | 1/6 | 99,7 |
| 5,0 | 40,0 | 1/8 | 99,4 |
| 5,0 | 50,0 | 1/10 | 99,5 |
| 5,0 | 60,0 | 1/12 | 99,3 |
| 5,0 | 70,0 | 1/14 | 99,0 |
| 5,0 | 100,0 | 1/20 | 96,1 |
| 5,0 | 125,0 | 1/25 | 92,3 |
| 5,0 | 150,0 | 1/30 | 80,3 |

Pelos resultados da tabela 19 conclui-se que o aumento do volume aquoso não influi na extração dos complexos de Fe^{3+} -azoteto, até a razão F.O./F.A. de 1/14; para valores maiores desta relação ocorre diminuição de extração.

IV.5.10 - Reprodutibilidade

Foram realizados os cálculos de reprodutibilidade deste método, para 10 alíquotas idênticas. O valor do desvio padrão foi

de 0,054. As condições de extração foram as indicadas na tabela 19, porém com relação volumétrica 1 : 1.

IV.5.11 - Reversão de ferro

Foram realizados experimentos visando a reversão de ferro, para uma possível utilização posterior. As soluções foram preparadas tendo a seguinte composição; Fe = 0,05 mg; NaN_3 0,14 M e relação molar $\text{N}_3^- \text{livre} / \text{Fe}^{3+} = 447$. As extrações foram feitas com 5,0 ml de TOA 5% - benzeno com 1,0 minuto de contato entre as fases.

Para os estudos de reversão do ferro(III) foram utilizadas as seguintes soluções: HNO_3 0,1, 0,3, 0,5, 0,8 e 1,0 M e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,1, 0,5 e 1,0 M, tendo sempre F.O. : F.A. = 1 : 1, com 1,0 minuto de agitação. Verificou-se que a reversão é total em todos os experimentos realizados. Contudo, para massas maiores de ferro a reversão com ácido nítrico é preferível, pois pode ocorrer a precipitação do ferro.

IV.5.12 - Espectro de absorção molecular

Como para o sistema UO_2^{2+} -azoteto-TOA- C_6H_6 , também registrou-se o espectro da fase orgânica, contendo Fe^{3+} -azoteto.

Inicialmente prepararam-se os complexos de ferro com os íons azoteto, utilizando-se 0,05 mg de ferro, NaN_3 0,14 M e relação molar $\text{N}_3^- \text{livre} / \text{Fe}^{3+}$ igual a 447. A seguir fez-se extração com TOA 5%-benzeno e registrou-se espectro de absorção molecular da fase orgânica contra o branco (TOA-benzeno-azoteto) utilizando célula de quartzo de 1,0 cm e abertura de fenda em 0,1 mm. A figura 6 mostra este espectro, onde são observados picos em 350 e 450 nm.

Pela figura 6 conclui-se que ferro(III) pode também ser determinado na fase orgânica, por espectrofotometria de absorção molecular; a sensibilidade é grandemente aumentada devido a coloração dos complexos dos íons Fe^{3+} e azoteto na fase orgânica ser mais intensa que na fase aquosa.

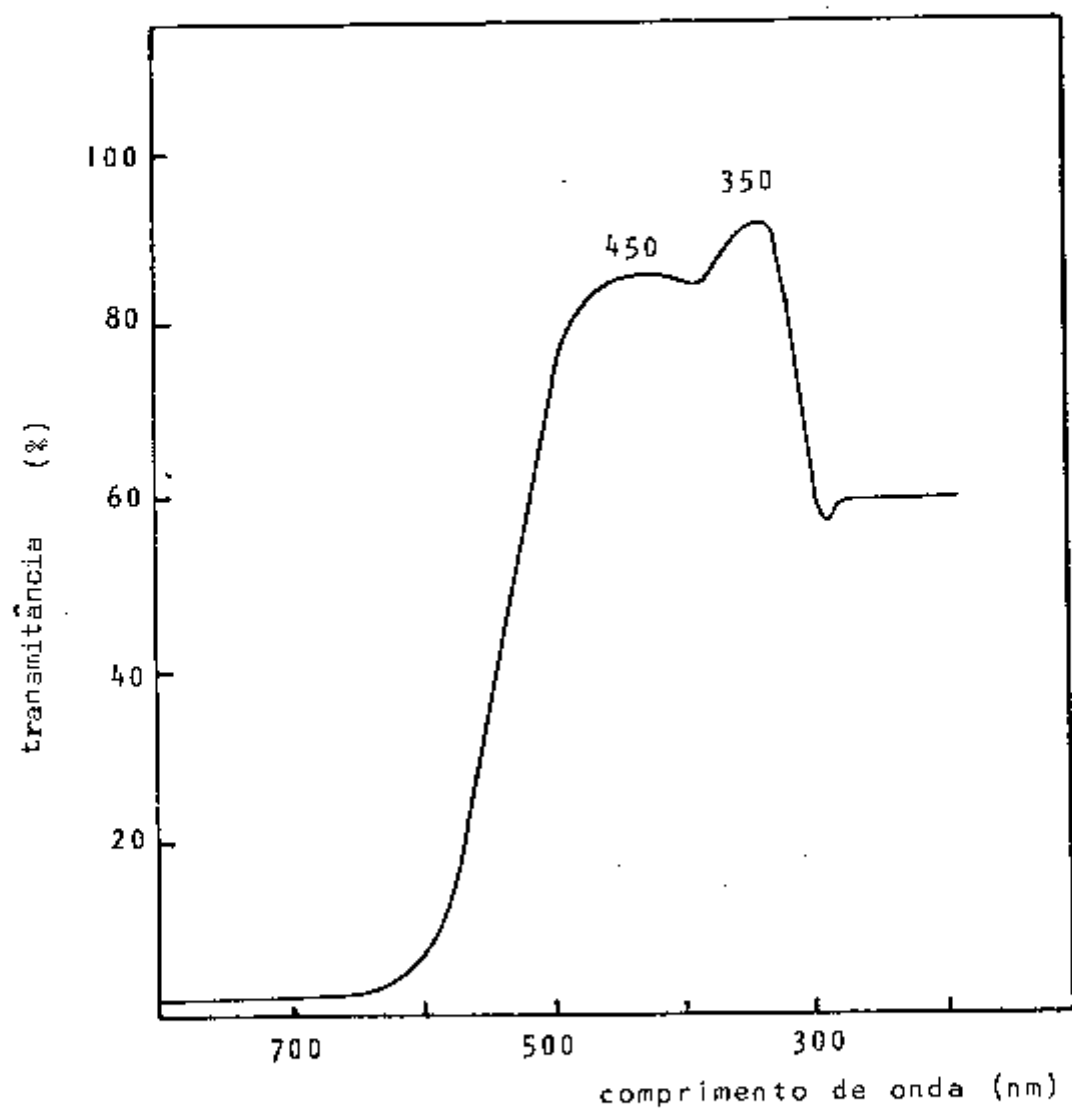


FIGURA 6 - Espectro de absorção molecular para Fe^{3+} -azotet-TOA- C_6H_6 .

Este elemento forma complexos coloridos com os íons azoto e interferirá na determinação de urânio por espectrofotometria de absorção molecular, como mostrado em IV.4.10.1. Ferro foi eliminado após complexação com tiouréia conforme ítem III.3.2, formando complexos catiônicos não extraíveis pela amina, comportamento este oposto ao do íon urânio.

IV.5.13 - Conclusões

As seguintes conclusões podem ser formuladas para a extração de ferro(III):

- 1 - Os complexos de Fe^{3+} com os íons azoto são totalmente extraídos com TOA 5% - benzeno na faixa de relação molar de $N_3^- \text{ livre} / Fe^{3+}$ de 75 a 3 358; em HNO_3 (0,01 - 1,0 M) e $HClO_4$ (0,01 - 1,0 M) a extração é nula.
- 2 - Ferro(III) pode ser determinado em presença de matriz de tório, sem interferência desta, para relação molar Th^{4+} / Fe^{3+} na faixa de 302 a 3 016.
- 3 - A sensibilidade do método de absorção atômica para a determinação de ferro é grandemente aumentada quando esta análise é realizada na fase orgânica, após a extração.
- 4 - A determinação de ferro por espectrofotometria de absorção molecular é possível por medida direta da fase orgânica, após a extração.
- 5 - A reversão de ferro é total com HNO_3 de 0,1 a 1,0 M e $(NH_4)_2CO_3$ de 0,1 a 1,0 M.
- 6 - Comparando-se os experimentos realizados para a determinação das melhores condições de extração, como escolha do diluente, concentração do agente extrator, tempo de contato, influência da razão volumétrica das fases, com os realizados para o urânio, conclui-se que o comportamento é semelhante.

IV.6 - Cádmi

IV.6.1 - Reações dos íons Cd^{2+} com azoteto

Dos trabalhos sobre estudos de formação de complexos de íons de Cd^{2+} com azoteto podem ser citados os seguintes:

NEVES⁽⁶⁴⁾ fazendo um estudo quantitativo da reação cádmio-azoteto para força iônica 2,0 mantida com perclorato de sódio mostrou a existência de até 5 ligantes para o cádmio. Neste mesmo trabalho afirma que a presença de nitrato no eletrólito suporta afeita apreciavelmente as constantes dos complexos e que se trabalhando com azoteto 2,0 M, 70% do cádmio se encontram na forma $\text{Cd}(\text{N}_3)_5^{3-}$.

SENISE e NEVES^(80,83) realizaram estudos polarográficos em solução perclórica contendo os íons Cd^{2+} e azoteto (0,05 - 2,0 M) para força iônica 2,0, revelando a existência de 5 produtos da reação: $\text{Cd}(\text{N}_3)^+$; $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$; $\text{Cd}(\text{N}_3)_3^-$; $\text{Cd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ e $\text{Cd}(\text{N}_3)_5^{3-}$. Afirmando que o meio NaNO_3 provoca uma grande variação sobre os valores das constantes de formação calculada para os complexos de cádmio com azoteto, comparado com os resultados encontrados em NaClO_4 . Esse efeito do NO_3^- foi explicado pelos autores como sendo devido à formação do CdNO_3^+ em competição com N_3^- .

FRANCO, NEVES e SENISE⁽³⁴⁾ estudaram polarograficamente a formação de misturas complexas de íons Cd^{2+} com NO_3^- e N_3^- , usando NO_3^- para ajustar a força iônica. Calcularam a constante de estabilidade para os complexos: $\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{N}_3)$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{N}_3)_2^-$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{N}_3)_3^{2-}$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{N}_3)_4^{3-}$. Esses pesquisadores concluem que para uma concentração em azida maior que 0,7 M, o nitrato não exerce mais influência sobre o sistema.

IV.6.2 - Extração de Cd(II) no sistema HNO_3 - NaN_3

Em razão de o elemento cádmio formar complexos aniônicos com os íons azoteto, como mostrou-se no item IV.6.1, resolveu-se fazer um estudo do comportamento de extração desses complexos. Para isso, variaram-se as concentrações em HNO_3 e NaN_3 , mantendo-se constante a de cádmio, conforme indicado na tabela 20.

TABELA 20 - Extração de cádmio em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .
 Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TQA 5%
 $-\text{C}_6\text{H}_6$; tempo de contato = 1,0 minuto ; Cd = 2,0 μg
 Extração de cádmio = nula em todos os experimentos

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Cd}^{2+}$ |
|-----------------------|--|-----|--|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 5 618 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 11 236 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 16 854 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 64 607 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 39 326 |
| 0,28 | 4,7 | 5,2 | 61 798 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 157 303 |
| 0,33 | 6,6 | 5,4 | 78 652 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 95 506 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 25 281 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 252 809 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 151 685 |
| 0,66 | 13,2 | 5,8 | 171 348 |
| 0,80 | 13,3 | 5,8 | 207 865 |
| 1,00 | 16,7 | 5,9 | 264 045 |
| 0,33 | 33,0 | 6,3 | 89 888 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 182 584 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 278 090 |
| 1,00 | 200,0 | 7,1 | 279 494 |

Após a adição de NaN_3 à solução contendo cádmio, esta permaneceu incolor, como esperado.

Observa-se não ocorrer extração de cádmio para todos os experimentos realizados; tendo-se adicionado azida de sódio em grande excesso, isto deveria eliminar os efeitos dos íons nitrato, como indicado por FRANCO⁽³⁴⁾, tornando-se possível a extração das espécies complexas de Cd^{2+} -azoteto, o que não aconteceu.

IV.6.3 - Extração de Cd(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$

Foram realizados experimentos, variando-se as concentrações em HClO_4 e NaN_3 . As condições de extração estão na tabela 21.

TABELA 21 - Extração de cádmio em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$.
Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O.:F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5%
- C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Cd = 2,0 μg
Extração de cádmio = nula em todos os experimentos.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Cd}^{2+}$ |
|-----------------------|---|-----|--|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 44 944 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 140 449 |
| 0,10 | 2,0 | 4,4 | 14 044 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 64 607 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 157 303 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 252 808 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 25 281 |
| 1,60 | 16,0 | 5,6 | 421 348 |
| 0,33 | 33,0 | 6,3 | 89 888 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 182 584 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 278 090 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 370 787 |
| - | - | 1,9 | - |
| - | - | 0,9 | - |
| - | - | 0,1 | - |

IV.6.4 - Curva de calibração para cádmio por espectrofotometria de absorção atômica

Devido a escolha do método de espectrofotometria de absorção atômica para a determinação de cádmio durante os experimentos de extração, construiu-se a curva padrão em meio HNO_3 0,1 M, mostrada na figura 7.

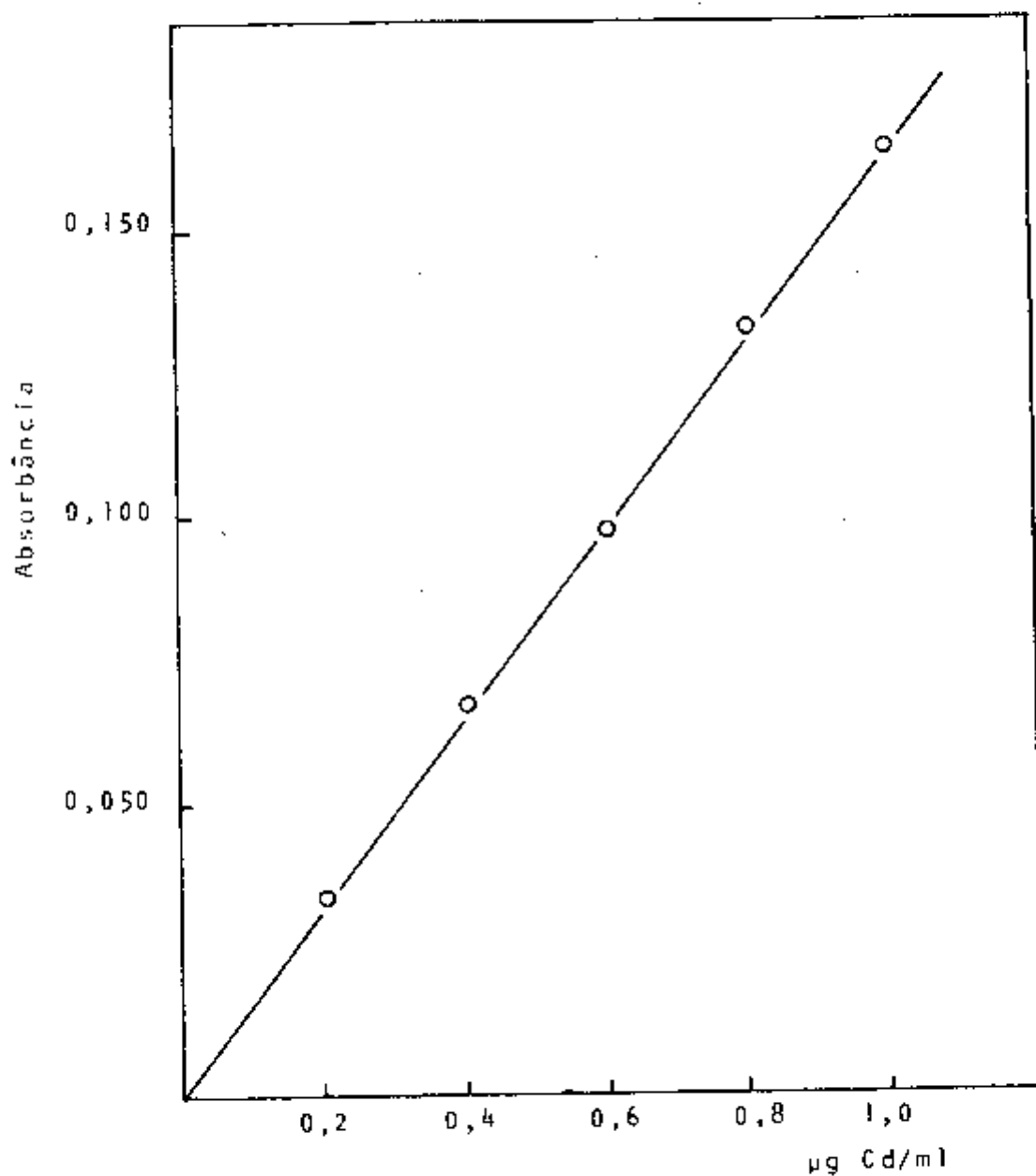


FIGURA 7 - Curva de calibração para cádmio(II) em HNO_3 0,1 M, por espectrofotometria de absorção atômica. λ_{Cd} : 228,8 nm

IV.6.5 - Conclusões

Dos resultados apresentados, conclui-se que:

- 1 - A extração de cádmio é nula nos sistemas $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ para relação molar de N_3^- livre/ Cd^{2+} na faixa de 5618 a 421348; em HClO_4 (0,01 - 1,0 M) também não ocorre extração.
- 2 - Ficou evidenciado que o íon nitrato não está interferindo nas extrações, comprovado pelos experimentos realizados em meio perclorato. Portanto, pode-se concluir que para as concentrações estudadas, os complexos aniônicos de Cd^{2+} - azoteto não se formam, e conseqüentemente não ocorre sua extração.

IV.7 - Cobre

IV.7.1 - Reações dos íons Cu^{2+} com azoteto

Vários são os trabalhos citados na literatura sobre o comportamento do íon de Cu^{2+} em soluções contendo azoteto.

SAINI e OSTACOLI⁽⁷³⁾ realizando medidas espectrofotométricas de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{NaN}_3 + 2\text{-etoxietanol} + \text{H}_2\text{O}$ indicaram a formação de $\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5^-$ e $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$, além de determinar a constante de estabilidade para CuN_3^+ . Neste mesmo trabalho confirmam que o melhor pH está entre 4,5 - 5,5; acima deste valor há a formação do hidroxocomplexo CuOH^+ , e abaixo ocorre a formação de HN_3 . Citam também a formação dos complexos $\text{Cu}(\text{N}_3)_3^-$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_6^{4-}$ e $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.

EL-SHAMY e NASSAR⁽²⁵⁾ fazendo estudos espectrofotométricos revelaram que a cor amarela formada pelas soluções diluídas de CuCl_2 e NaN_3 é devido ao complexo mono-azido de cobre (CuN_3^+), com máximo de absorbância em 367,7 nm. Estudaram também alguns fatores que afetam a estabilidade da cor, ou seja: efeito do pH, de alguns ânions e do ácido clorídrico.

SENISE e NEVES^(64,80,82) mostram que o número de ligantes azoteto é no máximo 4 para os íons de Cu(II), e 3 para Cu(I). Em um outro trabalho esses pesquisadores determinaram as constantes de formação, para força iônica forte⁽⁶⁶⁾ e fraca⁽⁸⁴⁾, para os complexos CuN_3^+ , $Cu(N_3)_2$, $Cu(N_3)_3^-$ e $Cu(N_3)_4^{2-}$. Por medidas polarográficas e potenciométricas determinaram as constantes de formação para $Cu(N_3)_4^{2-}$ e $Cu(N_3)_3^{2-}$ (81).

SENISE e GODINHO⁽⁷⁹⁾ obtiveram espectrofotometricamente a constante de formação para CuN_3^+ para força iônica 4,0 M; NEVES e colaboradores⁽⁶⁷⁾ mostram a determinação de Cu^{2+} colorimetricamente por reação deste íon com azoteto, formando-se CuN_3^+ . ROMANO e outros⁽⁷²⁾ estudaram o complexo $[Cu(en)_2N_3]^+$ pela reação de $[Cu(en)_2](ClO_4)_2$ com íon azoteto.

GUTMANN e LEITMANN⁽⁴⁰⁾ verificaram a formação de complexos de cobre e azida em meio não aquoso, por métodos espectrofotométricos, potenciométricos e condutométricos. Os complexos CuN_3^+ , $Cu(N_3)_2$, $Cu(N_3)_3^-$ e $Cu(N_3)_4^{2-}$ foram estudados em dimetilsulfóxido, trimetilfosfato e acetonitrilo.

CLEM e HUFFMAN⁽¹⁶⁾ realizaram estudos de extração de complexos de cobre-piridina-azoteto com clorofórmio em solução quase neutra. Cobre em presença de piridina ou de azida não é extraído em clorofórmio.

IV.7.2 - Extração de Cu(II) em HNO_3 e HNO_3-NaN_3

Foram realizados experimentos objetivando a extração dos complexos aniônicos de Cu^{2+} -azoteto, variando-se as concentrações de HNO_3 e NaN_3 . A % de extração e demais condições são apresentados na tabela 22.

Após a adição das soluções de NaN_3 , observou-se a formação de uma coloração amarela, evidenciando a formação dos íons complexos de Cu^{2+} -azoteto; essa coloração aumentou de intensidade na fase orgânica, tornando-se laranja, após a extração. Portanto, cobre também pode ser determinado por espectrofotometria de absorção molecular, por leitura direta da fase orgânica, como será visto em IV.7.6.

TABELA 22 - Extração de cobre(II) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .
 Vol. F.A. = 10,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = 70A
 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Cu = 0,02 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^-/\text{Cu}^{2+}$ livre | Extração de cobre (%) |
|-----------------------|--|-----|---|-----------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 2 540 | 99,6 |
| 0,01 | 2,0 | 4,6 | 79 | 99,8 |
| 0,10 | 2,0 | 4,4 | 794 | 99,5 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 7 937 | 99,7 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 3 651 | 98,6 |
| 0,33 | 6,6 | 5,4 | 4 444 | 99,8 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 8 889 | 98,9 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 1 429 | 98,7 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 14 286 | 99,4 |
| 0,66 | 13,2 | 5,8 | 9 683 | 97,4 |
| 0,10 | 20,0 | 5,8 | 1 508 | 99,7 |
| 1,00 | 20,0 | 5,9 | 15 079 | 96,4 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 5 079 | 97,8 |
| 0,33 | 66,0 | 6,3 | 5 159 | 97,5 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 10 318 | 87,3 |
| 0,10 | 100,0 | 6,7 | 1 571 | 69,8 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 15 714 | 51,3 |
| 1,00 | 200,0 | 7,1 | 15 794 | 40,1 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 1,6 | - | 0,0 |
| - | - | 1,1 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |

De acordo com os dados da tabela 22, observa-se que cobre é totalmente extraído na maior parte dos experimentos realizados, exceção daqueles onde o pH é superior a 6,2. Isto pode ser explicado como sendo devido a formação do hidroxí-complexo CuOH^+ , o qual não é extraído pela amina. Nota-se, também, que cobre em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) não é extraído.

IV.7.3 - Extração de Cu(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$

Realizaram-se experimentos de extração dos complexos de cobre, variando-se as concentrações em HClO_4 e NaN_3 . Os valores de extração são mostrados na tabela 23.

TABELA 23 - Extração de cobre em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$.

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Cu = 0,01 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^-/\text{Cu}^{2+}$ livre | Extração de cobre (%) |
|-----------------------|---|-----|---|-----------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 2 540 | 99,4 |
| 0,10 | 2,0 | 4,4 | 794 | 99,6 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 7 937 | 99,6 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 3 651 | 99,5 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 8 889 | 99,3 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 1 429 | 99,7 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 14 286 | 98,7 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 5 079 | 98,6 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 10 318 | 85,0 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 15 714 | 50,2 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,1 | - | 0,0 |

Analisando-se os resultados da tabela 23, pode-se concluir que a extração de cobre no sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ é total, exceto para os experimentos de pH superior a 6,3, originando o complexo CuOH^+ , não extraível por aminas; em HClO_4 (0,01 - 1,00 M) a extração é nula.

IV.7.4 - Extração de Cu(II) em presença de tório

Realizou-se estudo de interferência da matriz tório sobre a extração dos complexos de Cu^{2+} -azoteto, mantendo-se constante a concentração em cobre, mas variando-se a de tório. A tabela 24 mostra a extração e condições utilizadas nestes experimentos.

TABELA 24 - Extração de cobre em presença de tório.

pH F.A. = 2,8; Vol. F.A. = 10,0 ml; F.O. = F.A. = 1 : 1;
F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 min.;
Cu = 0,01 mg

| $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (M) | NaN_3 (M) | Relação molar $\text{Th}^{4+}/\text{Cu}^{2+}$ | Cu/Th (ppm) | Extração de cobre (%) |
|-----------------------------------|-----------------------|--|----------------|-----------------------------|
| 0,009 | 0,04 | 571 | 479 | 99,8 |
| 0,027 | 0,07 | 1 714 | 160 | 99,7 |
| 0,045 | 0,11 | 2 857 | 96 | 99,8 |
| 0,063 | 0,16 | 4 000 | 68 | 99,6 |
| 0,091 | 0,24 | 5 778 | 48 | 99,5 |
| 0,140 | 0,34 | 8 889 | 31 | 60,0 |
| 0,180 | 0,50 | 11 429 | 24 | 55,1 |
| 0,230 | 0,70 | 14 603 | 19 | 52,5 |
| 0,270 | 1,00 | 17 143 | 16 | 50,3 |

Um exame dos dados apresentados na tabela 24 mostra que trabalhando-se com soluções de relação molar de $\text{Th}^{4+}/\text{Cu}^{2+}$ na faixa de 571 a 5700 não ocorre interferência desta matriz na extração dos complexos de Cu^{2+} -azoteto; para valores maior desta relação há diminuição da extração.

IV.7.5 - Curvas de calibração para cobre por espectrofotometria de absorção atômica

As curvas padrões de cobre em HNO_3 0,1 M, HNO_3 0,01 M - NaN_3 0,1 M e na fase orgânica após extração são mostradas na fi-

figura 8. Para a obtenção da curva padrão de cobre na fase orgânica, foram preparadas soluções desse elemento em meio HNO_3 0,01 M - NaN_3 0,1 M e realizadas extrações com TOA 5%-benzeno, tendo tempo de contato entre as fases de 1,0 minuto e F.O. : F.A. = 1 : 1.

Pela figura 8, observa-se que a sensibilidade para cobre na fase orgânica é maior comparado aos demais sistemas, proporcionando determinação a nível de traços (microgramas).

IV.7.6 - Espectro de absorção molecular

Inicialmente foi preparada solução contendo 0,015 mg de cobre, NaN_3 0,14 M e relação molar N_3^- livre/ Cu^{2+} igual a 1695. A seguir fez-se extração com TOA 5%-benzeno e registrou-se espectro de absorção molecular da fase orgânica, contra a fase orgânica do branco, utilizando célula de quartzo de 1,0 cm e abertura de fenda em 0,1 mm, mostrado na figura 9.

Pela figura 9, verifica-se pico de absorbância em 448 nm; logo, cobre pode também ser determinado na fase orgânica pela técnica de espectrofotometria de absorção molecular. A sensibilidade é grandemente aumentada devido a coloração dos complexos dos íons Cu^{2+} -azoteto na fase orgânica ser mais intensa que na aquosa. As leituras de absorbância foram estáveis durante 24 horas.

Este elemento forma complexos coloridos com os íons azoteto interferindo na determinação de urânio, por espectrofotometria de absorção molecular, mostrado em IV.4.10.1. Cobre foi eliminado após complexação com tiouréia conforme ítem III.3.2, formando complexos catiônicos não extraíveis pela amina, comportamento este oposto ao do íon urânio.

IV.7.7 - Conclusões

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que:

- 1 - Cobre(II) é excelentemente extraído nos sistemas HNO_3 - NaN_3 e HClO_4 - NaN_3 , para relação molar N_3^- livre/ Cu^{2+} na faixa de

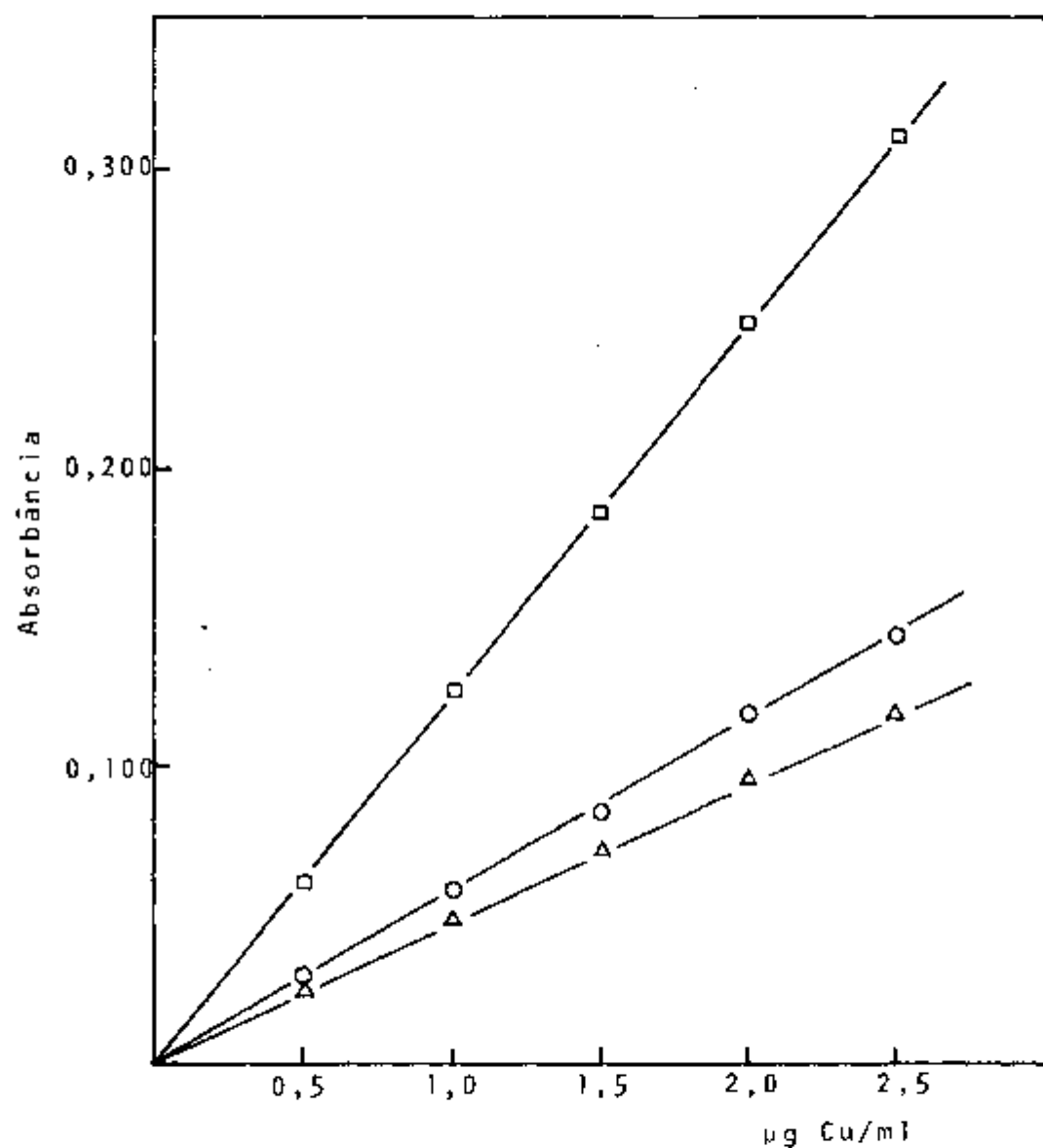


FIGURA 8 - Curvas de calibração para cobre(II) por espectrofotometria de absorção atômica. λ_{Cu} : 324,8 nm
 O + fase aquosa: Cu(II) em HNO_3 0,1 M
 Δ + fase aquosa: Cu(II) em HNO_3 0,01 M - NaN_3 0,1 M
 □ + fase orgânica: TOA 5%-benzeno após extração de Cu^{2+} -azoteto

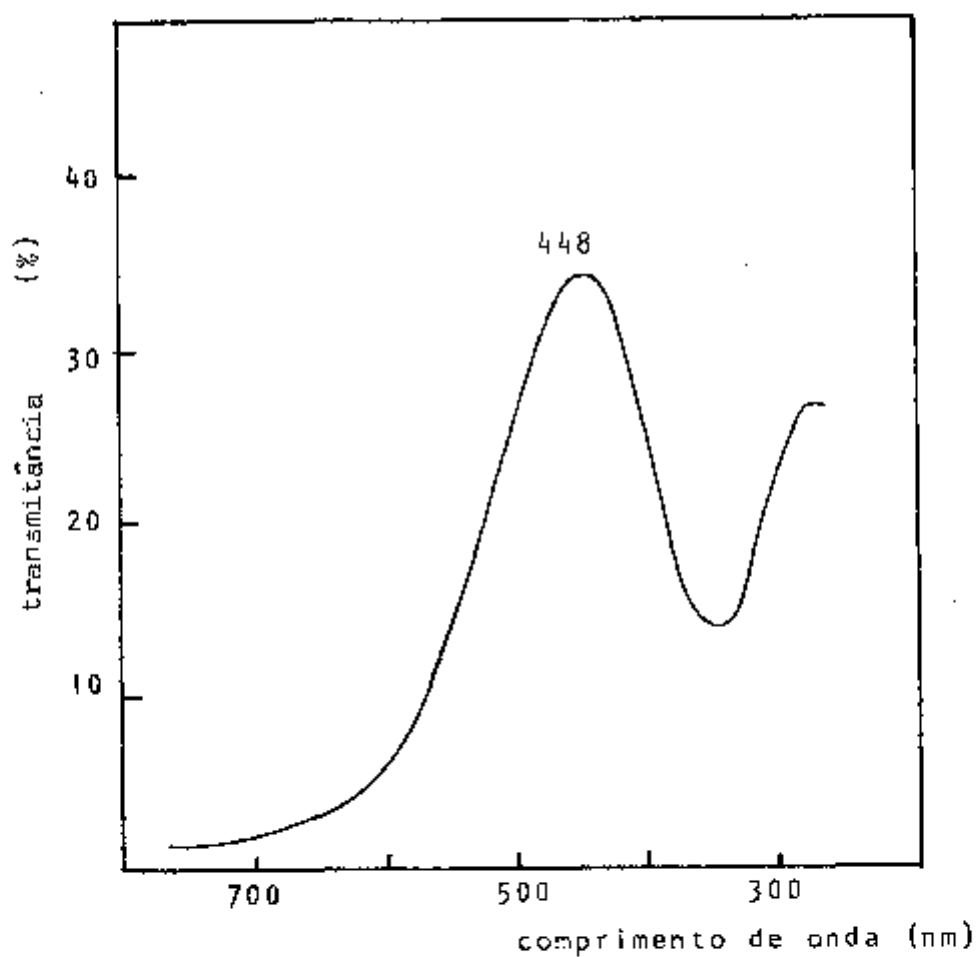


FIGURA 9 - Espectro de absorção molecular para Cu^{2+} -
-azoteto-TDA- C_6H_6 .

794 a 14286 e pH de 3,5 a 6,2; em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) e HClO_4 (0,01 - 1,0 M), a extração é nula.

- 2 - A interferência da matriz tório na extração dos elementos de Cu^{2+} -azoteto só é observada para relação molar $\text{Th}^{4+}/\text{Cu}^{2+}$ superior a 5700.
- 3 - A sensibilidade dos métodos de absorção atômica e molecular é aumentada quando as análises desse elemento são realizadas na fase orgânica.

IV.8 - Níquel

IV.8.1 - Reações dos íons Ni^{2+} com azoteto

Dos trabalhos existentes sobre a formação de complexos dos íons de Ni^{2+} e azoteto, cita-se o de NEVES⁽⁶⁴⁾, que fazendo estudos de soluções de Ni(II) em NaN_3 e contendo HN_3 , observou que estas soluções amarelas podem ser oxidadas com PbO_2 , dando origem a uma coloração castanho avermelhada, atribuível a complexos de níquel de valência superior. A estabilidade da cor é baixa, mesmo em elevada concentração de azoteto, superior a 4 M, observando-se seu desaparecimento em intervalo de tempo da ordem de 10,0 minutos.

SENISE e NEVES⁽⁸⁰⁾ fizeram estudos polarográficos de íons Ni^{2+} utilizando solução de NaN_3 2 M como eletrólito suporte. SENISE e GODINHO⁽⁷⁹⁾ determinaram a constante de formação de NiN_3^+ espectrofotometricamente a 25°C e força iônica 1 M acertada com NaClO_4 . Encontraram máximo de absorção molecular em 292 nm.

EGGHART⁽²²⁾ usou a técnica de espectroscopia de adsorção para investigar a coordenação dos íons azoteto para os íons de Ni^{2+} , em pH 6,1 e força iônica 2,0 acertada com NaClO_4 . Comprovou que complexos ricos em azida existem somente em solução aquosa contendo grande percentagem de solventes orgânicos.

GUTMANN e LEITMANN⁽⁴⁰⁾ estudaram a formação de complexos de azida em meio não aquoso, por métodos espectrofotométricos, potenciométricos e condutométricos. Os complexos $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ e $\text{Ni}(\text{N}_3)_4^{2-}$

foram estudados em dimetilsulfóxido, trimetilfosfato e acetonitrilo. CLEM e HUFFMAN⁽¹⁶⁾ fizeram estudos de extração com clorofórmio em solução quase neutra de complexos de níquel-piridina-azoteto. Níquel em presença de piridina ou de azoteto, não é extraído com clorofórmio.

BOWMAN⁽¹⁰⁾, BOWMAN e DORI⁽⁹⁾ registram a síntese e propriedades físicas de alguns azido-complexos de níquel.

IV.8.2 - Extração de Ni(II) no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$

Realizaram-se experimentos visando o estudo do comportamento de extração de complexos aniônicos de Ni^{2+} -azoteto, variando-se as concentrações de HNO_3 e NaN_3 . As condições de extração são mostradas na tabela 25.

Verificou-se que níquel não é extraído no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$, para as condições estudadas (relação molar N_3^- livre/ Ni^{2+} na faixa de 59 a 4404 e faixa de pH 3,7 - 6,6).

IV.8.3 - Extração de Ni(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$

Fizeram-se experimentos de extração dos complexos de níquel em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$, variando-se suas concentrações. As condições de extração estão na tabela 26.

IV.8.4 - Curva de calibração para níquel por espectrofotometria de absorção atômica

Construiu-se curva de calibração para níquel em HNO_3 0,1M, utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica. A curva padrão é mostrada na figura 10.

TABELA 25 - Extração de níquel em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .
 Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Ni = 0,1 mg;
 Extração de níquel: nula em todos os experimentos

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Ni}^{2+}$ |
|-----------------------|--|-----|--|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 59 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 117 |
| 0,12 | 2,0 | 4,7 | 176 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 1 468 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 176 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 411 |
| 0,28 | 4,7 | 5,3 | 646 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 235 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 998 |
| 0,80 | 8,0 | 5,3 | 2 055 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 264 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 1 585 |
| 0,80 | 10,0 | 5,8 | 2 172 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 2 642 |
| 1,60 | 16,0 | 5,6 | 4 404 |
| 1,33 | 133,0 | 6,6 | 3 876 |
| - | - | 1,9 | - |
| - | - | 1,6 | - |
| - | - | 1,1 | - |
| - | - | 0,9 | - |

TABELA 26 - Extração de níquel em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$.

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -

- C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Ni = 0,10 mg

Extração de níquel: nula em todos os experimentos

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Ni}^{2+}$ |
|-----------------------|---|-----|--|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 59 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 469 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 1 468 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 176 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 675 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 1 644 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 264 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 2 642 |
| 1,60 | 16,0 | 5,6 | 4 404 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 940 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 1 908 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 2 907 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 3 876 |
| - | - | 1,9 | - |
| - | - | 0,9 | - |
| - | - | 0,1 | - |

IV.8.5 - Conclusões

Dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- 1 - Níquel não é extraído nos sistemas $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ para relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Ni}^{2+}$ na faixa de 59 a 4404 e pH 3,7 a 6,7; em HClO_4 (0,01 - 1,0 M) a extração também é nula.
- 2 - Mesmo sendo possível a formação de complexos aniônicos entre os íons Ni^{2+} e azoteto, citado em IV.8.1, observou-se ser este sistema ineficiente para extração do níquel.

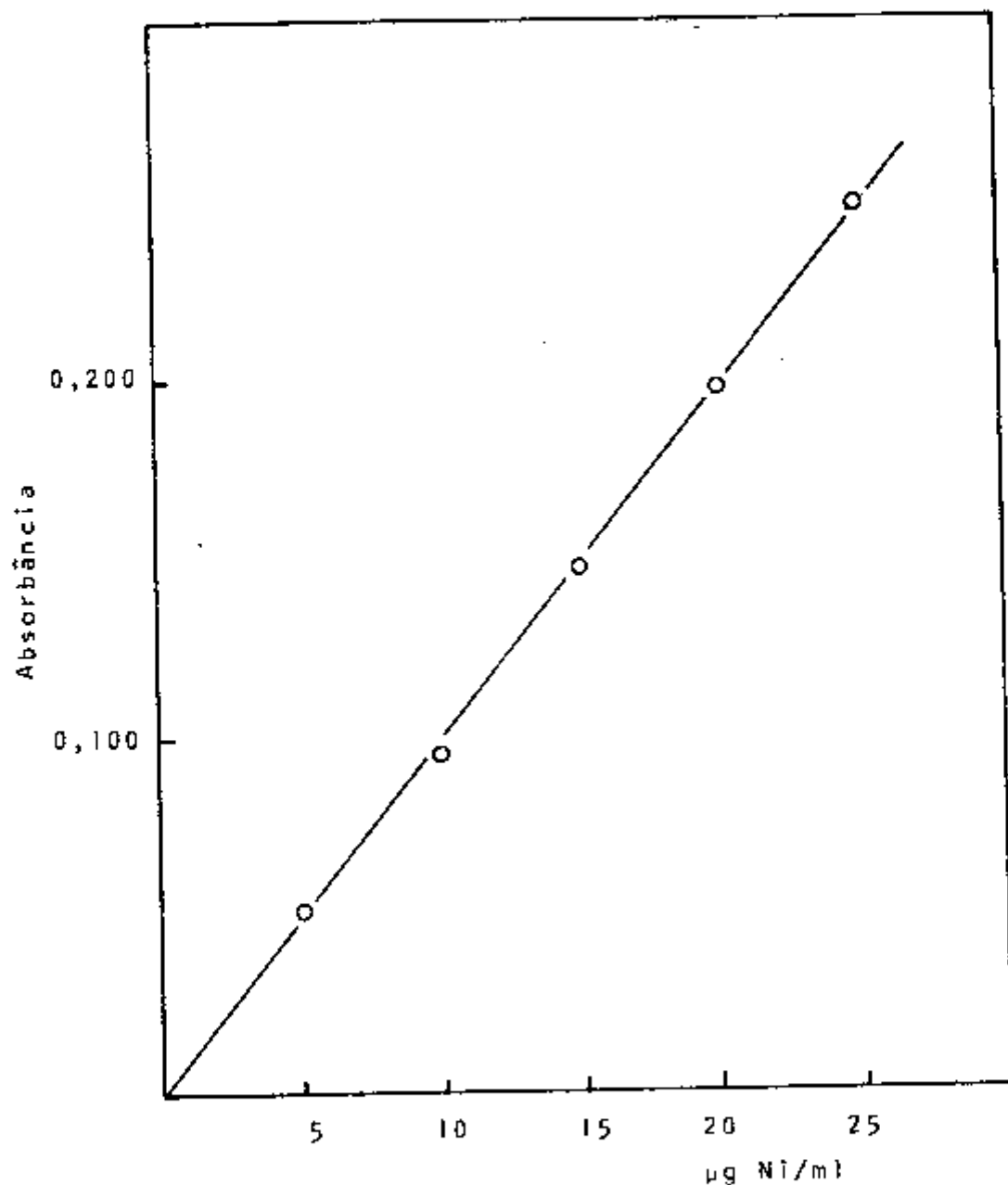


FIGURA 10 - Curva de calibração para níquel(II) em HNO_3 0,1 M, por espectrofotometria de absorção atômica.

$\lambda_{\text{Ni}} = 232,0 \text{ nm}$

IV.9 - Crômio

IV.9.1 - Reações dos íons Cr^{3+} com azoteto

Estudos sobre a formação de complexos entre íons Cr^{3+} e azoteto vem sendo realizado por vários autores. Assim, SHERIF e ORABY⁽⁸⁹⁾ observaram por método espectrofotométrico que em soluções diluídas a coloração esverdeada é devido à formação de $\text{Cr}(\text{N}_3)^{2+}$ com máximos de absorvância em 442 e 605 nm. Nestes estudos determinaram a constante de instabilidade do complexo formado.

SHERIF e outros⁽⁹⁰⁾ verificaram por espectrofotometria de absorção molecular a formação de complexos de Cr^{3+} -azoteto. Em soluções diluídas forma-se o $\text{Cr}(\text{N}_3)^{2+}$; em soluções concentradas existem vários complexos variando de 1 : 1 (verde) até 1 : 6 (violeta) para $\text{Cr}^{3+} : \text{N}_3^-$ formando $\text{Cr}(\text{N}_3)_2^+$, $\text{Cr}(\text{N}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{N}_3)_4^-$, $\text{Cr}(\text{N}_3)_6^{3-}$. Investigaram também a velocidade de reação, efeito de temperatura e da luz, assim como a eliminação de interferências como UO_2^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} com EDTA. Alguns pesquisadores citam também a formação do $\text{Cr}(\text{N}_3)_6^{3-}$ (8).

GUTMANN e colaboradores⁽⁴¹⁾ estudaram potenciométrica e espectrofotometricamente a formação dos complexos $\text{Cr}(\text{N}_3)^{2+}$, $\text{Cr}(\text{N}_3)^+$, $\text{Cr}(\text{N}_3)_3$ e $\text{Cr}(\text{N}_3)_6^{3-}$ nos solventes não aquosos: acetonitrilo, propanodiol 1,2-carbonato e trimetilfosfato.

IV.9.2 - Extração de $\text{Cr}(\text{III})$ em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$

A solução de $\text{Cr}(\text{III})$ foi obtida a partir de $\text{Cr}(\text{VI})$, descrito em III.1.

Como o íon $\text{Cr}(\text{III})$ forma complexos aniônicos com os íons azoteto, fez-se um estudo do comportamento de extração desses complexos, pela variação das concentrações em HNO_3 e NaN_3 , mantendo-se constante a de crômio, conforme mostra a tabela 27.

Considerando-se os resultados da tabela 27 verifica-se que a extração de $\text{Cr}(\text{III})$ no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ é nula, exceto para experimentos onde a relação molar $\text{N}_3^-/\text{Cr}^{3+}$ é grande (600 -

TABELA 27 - Extração de crômio(III) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .
 Vol.F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Cr = 0,20 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Cr}^{3+}$ | Extração de crômio (%) |
|-----------------------|--|-----|--|------------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 208 | 0,0 |
| 0,10 | 2,0 | 4,4 | 65 | 0,0 |
| 0,12 | 2,0 | 4,7 | 78 | 0,0 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 650 | 7,4 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 182 | 0,0 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 299 | 0,0 |
| 0,28 | 4,7 | 5,3 | 286 | 0,0 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 442 | 0,0 |
| 0,66 | 6,7 | 5,2 | 728 | 3,3 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 117 | 0,0 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 702 | 2,2 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 1 170 | 13,5 |
| 1,60 | 16,0 | 5,6 | 1 950 | 26,2 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 416 | 0,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 845 | 8,1 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 1 287 | 19,2 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 1 716 | 27,0 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 1,1 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |

- 1900); em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) a extração também é nula.

IV.9.3 - Extração de Cr(III) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$

Realizaram-se experimentos de extração dos complexos de crômio(III) nos sistemas HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$. As condições de extração estão na tabela 28.

TABELA 28 - Extração de Cr(III) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$.

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Cr(III) = 0,20mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Cr}^{3+}$ | Extração de crômio (%) |
|-----------------------|---|-----|--|------------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 208 | 0,0 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 650 | 4,0 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 299 | 0,0 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 728 | 2,0 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 117 | 0,0 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 1 170 | 14,7 |
| 1,60 | 16,0 | 5,6 | 1 950 | 24,6 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 416 | 0,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 845 | 6,0 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 1 287 | 22,1 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 1 716 | 24,2 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,1 | - | 0,0 |

A análise da tabela 28 indica que a extração de Cr(III) em HClO_4 é nula; no sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ ocorre alguma extração somente para experimentos de valores altos de relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Cr}^{3+}$ (700-1900).

IV.9.4 - Extração de Cr(VI) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$

Fizeram-se experimentos de extração de Cr(VI) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$. Os valores da extração e demais condições estão indicadas na tabela 29.

Considerando-se os resultados da tabela 29, observa-se que Cr(VI) é bem extraído em HNO_3 (0,02-0,08 M) e sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ para relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Cr}^{6+}$ na faixa de 20 a 1100. Contudo, a extração de Cr(VI) oxida e deteriora a amina.

TABELA 29 - Extração de crômio (VI) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .
 Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Cr-VI = 0,20 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Cr}^{6+}$ | Extração de crômio (%) |
|-----------------------|--|-----|--|------------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 26 | 98,1 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 52 | 97,8 |
| 0,12 | 2,0 | 4,7 | 78 | 97,6 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 650 | 95,3 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 78 | 98,8 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 182 | 94,3 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 299 | 97,8 |
| 0,28 | 4,7 | 5,3 | 286 | 87,6 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 104 | 86,0 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 728 | 94,3 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 442 | 74,3 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 117 | 70,1 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 702 | 68,7 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 1 170 | 70,3 |
| - | - | 1,6 | - | 91,4 |
| - | - | 0,9 | - | 90,1 |

IV.9.5 - Curvas de calibração para crômio por espectrofotometria de absorção atômica

Foram construídas curvas padrões para Cr(VI) em HNO_3 0,1M e HNO_3 0,06M- NaN_3 0,2M, pois o controle analítico dos experimentos de extração foi realizado pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica; as curvas padrões são mostradas na figura 11.

IV.9.6 - Conclusões

Os experimentos aqui realizados permitem formular as seguintes conclusões:

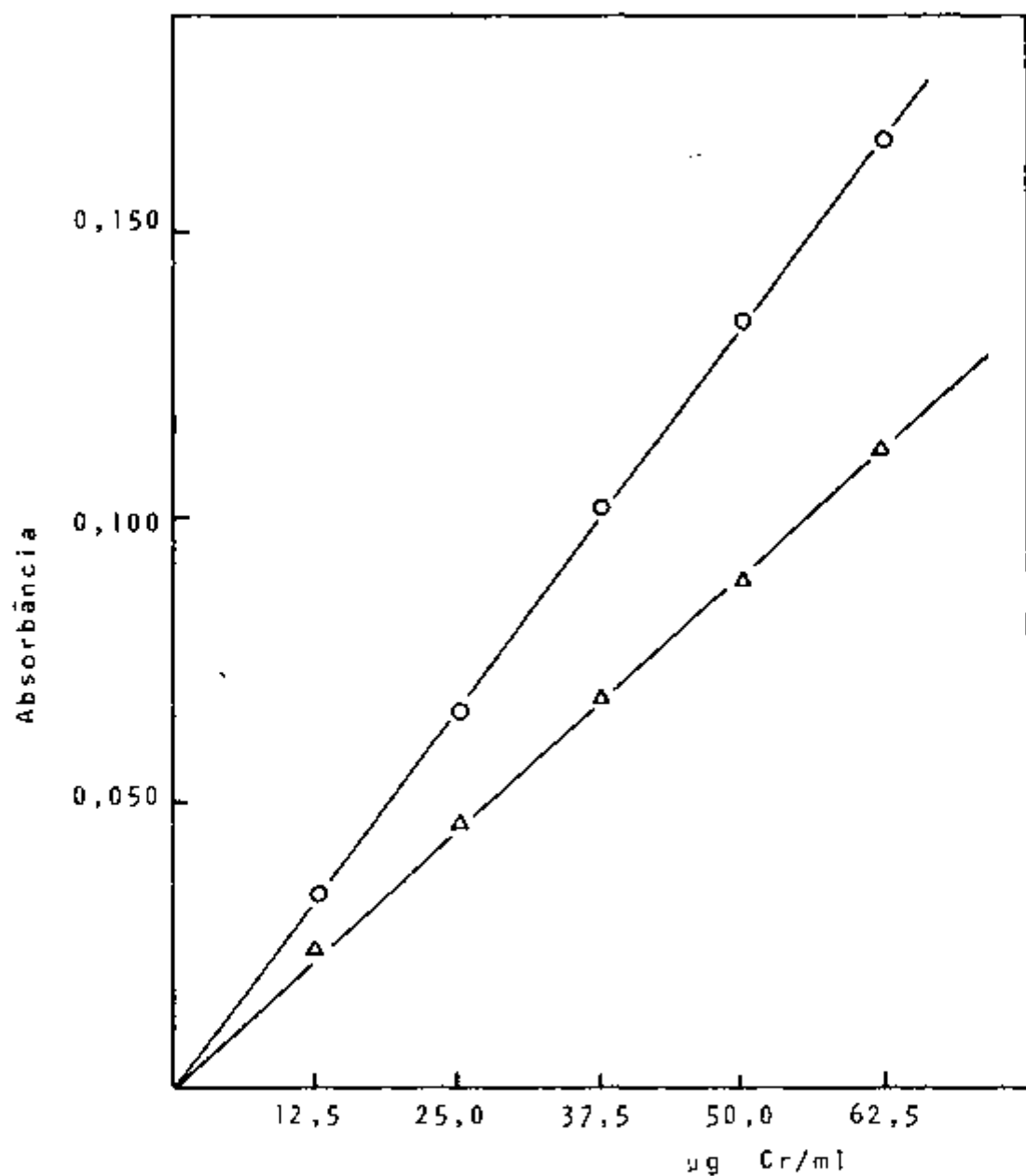


FIGURA 11 - Curvas de calibração para crômio(VI) por espectrofotometria de absorção atômica. λ_{Cr} : 357,8 nm
O - fase aquosa: Cr(VI) em HNO_3 0,1 M
Δ - fase aquosa: Cr(VI) em HNO_3 0,06 M - NaN_3 0,2M

- 1 - A extração de Cr(III) em HNO_3 (0,01-1,0 M) e HClO_4 (0,01 - 1,0 M) é nula; ocorre alguma extração nos sistemas HNO_3 - NaN_3 e HClO_4 - NaN_3 , somente para experimentos onde a relação molar $\text{N}_3^- / \text{Cr}^{3+}$ está na faixa de 600 a 1900.
- 2 - Cr(VI) é muito bem extraído em HNO_3 (0,02 - 0,08 M) e sistema HNO_3 - NaN_3 para relação molar $\text{N}_3^- / \text{Cr}^{6+}$ na faixa de 20 a 1100.

IV.10 - Tállo

IV.10.1 - Reações dos íons Tl^+ e Tl^{3+} com azoteto

Raros são os trabalhos existentes na literatura sobre a formação de complexos entre os íons de tállo e azoteto.

SENISE e NEVES⁽⁸⁰⁾ fazendo estudos polarográficos mostraram que $\text{Tl}(I)$ tem uma fraca tendência a ser complexado pelo íon azoteto; o valor do número médio de ligante maior que a unidade evidencia a existência de espécies contendo mais do que um ligante. SUZUKI⁽⁹⁴⁾, BARNEJEA e SINGLE⁽⁶⁾ determinaram a constante de formação β_1 do complexo.

NEVES⁽⁶⁴⁾ estudando a formação de complexos entre íons Tl^+ e azoteto concluiu que trabalhando com azoteto 1,5 M, apenas 38% dos íons tállo são complexados, passando a 48% em azoteto 2 M.

Conforme pesquisas de VOGT⁽⁹⁶⁾, existem, em uma solução perclórica de $\text{Tl}(III)$ e azoteto ($[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/l}$), azido-complexos de tállo com no máximo de 3 ligantes de N_3^- para cada átomo de tállo. SRIVASTAVA e SINGH⁽⁹²⁾ observaram formação de complexos mais ricos em azoteto, em pH -4,4, como $[\text{Tl}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ e $[\text{Tl}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]^{3-}$.

IV.10.2 - Extração de $\text{Tl}(III)$ nos sistemas HNO_3 e HNO_3 - NaN_3

Foram realizados experimentos objetivando o estudo do comportamento de extração de espécies complexas de Tl^{3+} e azoteto com TOA 5%-benzeno, pela variação das concentrações de HNO_3 e NaN_3 . As condições de extração e resultados são mostrados na tabela 30.

TABELA 30 - Extração de tâlio(III) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. = F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; TI = 0,2 mg
 Extração de tâlio(III): nula em todos os experimentos

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{TI}^{3+}$ |
|-----------------------|--|-----|--|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 102 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 817 |
| 0,12 | 1,5 | 4,3 | 204 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 204 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 2 554 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 306 |
| 0,20 | 2,5 | 4,8 | 613 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 1 175 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 408 |
| 0,40 | 5,0 | 5,1 | 1 635 |
| 0,06 | 6,0 | 5,4 | 255 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 2 861 |
| 0,60 | 7,5 | 5,4 | 2 656 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 459 |
| 0,80 | 10,0 | 5,5 | 3 678 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 4 598 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 1 635 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 3 321 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 5 058 |
| - | - | 1,9 | - |
| - | - | 1,0 | - |
| - | - | 0,9 | - |
| - | - | 0,5 | - |

Tâlio(III) não é extraído em HNO_3 e sistema $\text{HNO}_3-\text{NaN}_3$, para as concentrações estudadas.

IV.10.3 - Extração de Tl(III) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$

Fez-se este estudo mantendo-se constante a concentração em Tl(III) e variando-se as de HClO_4 e NaN_3 . Os valores da extração e demais condições são apresentados na tabela 31.

TABELA 31 - Extração de tâlio(III) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$.
Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
- C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Tl(III) = 0,20mg
Extração de Tl(III): nula em todos experimentos.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Tl}^{3+}$ |
|-----------------------|---|-----|--|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 818 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 2 555 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 1 175 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 2 861 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 460 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 4 598 |
| 1,60 | 16,0 | 5,6 | 7 664 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 1 635 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 3 321 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 5 058 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 6 744 |
| - | - | 1,9 | - |
| - | - | 0,9 | - |
| - | - | 0,1 | - |

A extração de Tl(III) é nula em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$, para as condições estudadas.

IV.10.4 - Curva de calibração para tâlio por espectrofotometria de absorção atômica

A técnica utilizada para acompanhar o estudo de extração dos complexos de Tl(III) com os íons azoteto foi a da espectrofotometria

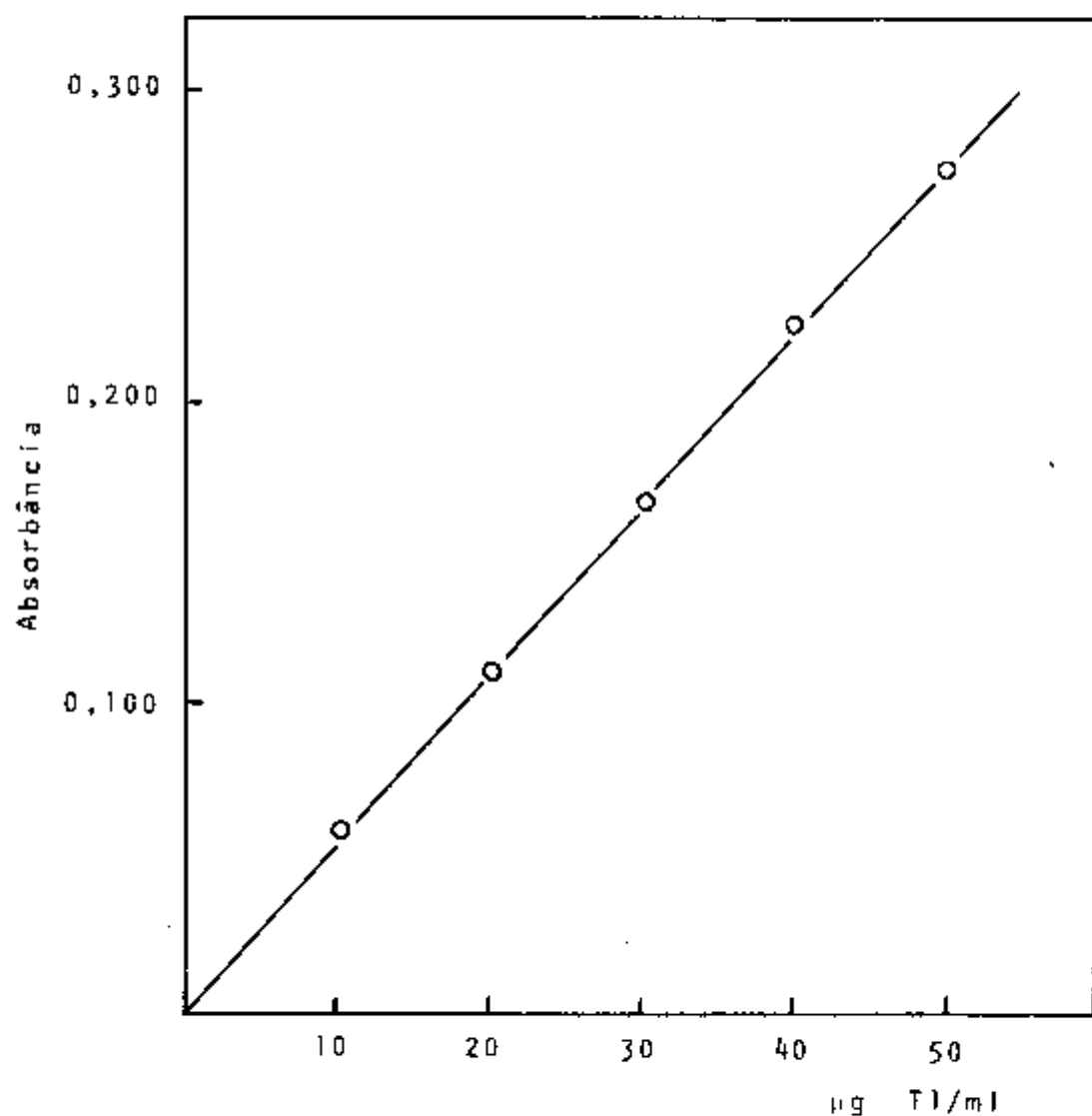


FIGURA 12 - Curva de calibração para tâlio(III) em HNO_3 0,1 M, por espectrofotometria de absorção atômica.
 λ_{Tl} : 276,8 nm

metria de absorção atômica. A figura 12 mostra a curva de calibração para esse elemento em HNO_3 0,1 M.

IV.10.5 - Conclusões

- 1 - Os estudos aqui apresentados permitem concluir que a extração de Tl(III) é nula em HNO_3 (0,01 - 0,2 M), HClO_4 (0,01 - 1,0 M) e sistemas HNO_3 - NaN_3 e HClO_4 - NaN_3 para relação molar N_3^- livre/ Tl^{3+} na faixa de 102 a 7 664.

IV.11 - Zinco

IV.11.1 - Reações dos íons Zn^{2+} com azoteto

Dos raros trabalhos realizados sobre a formação de complexos entre os íons Zn^{2+} e azoteto, pode ser citado o de KRISCHNER e FRITZER⁽⁴⁹⁾ que prepararam $\text{Zn}(\text{N}_3)_4^{2-}$ por interação de HN_3 com carbonato básico de zinco ou solução de KOH; FORSTER e HORROCKS⁽³³⁾ sintetizaram e registraram o espectro vibracional desse complexo.

SENISE e NEVES⁽⁸⁰⁾ estudaram polarograficamente a formação de complexos entre íons Zn^{2+} e azoteto e compararam com os resultados obtidos para os íons Zn^{2+} e tiocianato.

NEVES e SANT'AGOSTINO⁽⁶⁵⁾ determinaram potenciométricamente as constantes de estabilidade para os complexos $\text{Zn}(\text{N}_3)^+$, $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{N}_3)_3^-$ e $\text{Zn}(\text{N}_3)_4^{2-}$. Construíram também as curvas de distribuição desses complexos em função da concentração do azoteto livre.

IV.11.2 - Extração de Zn(II) em HNO_3 e HNO_3 - NaN_3

Mostrou-se no item anterior a possibilidade de formação de complexos aniônicos entre os íons Zn^{2+} e azoteto. Revolveu-se,

então, realizar estudos de extração de zinco no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ e em HNO_3 . Na tabela 32 estão os resultados da extração.

TABELA 32 - Extração de zinco(II) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .
Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O = TOA 5% -
- C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Zn = 2,0 μg .

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Zn}^{2+}$ | Extração de zinco (%) |
|-----------------------|--|-----|--|-----------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 3 269 | 84,1 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 26 152 | 80,0 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 6 538 | 86,0 |
| 0,12 | 2,0 | 4,7 | 9 807 | 88,0 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 81 726 | 87,3 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 9 807 | 84,3 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 22 883 | 88,1 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 37 593 | 86,2 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 13 076 | 87,5 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 91 533 | 84,2 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 55 573 | 89,2 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 14 710 | 86,9 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 88 264 | 89,7 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 147 106 | 88,7 |
| 0,80 | 13,3 | 5,8 | 120 954 | 90,4 |
| 1,20 | 20,0 | 5,9 | 186 335 | 90,1 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 52 304 | 89,1 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 106 243 | 91,4 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 161 817 | 89,5 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 1,6 | - | 0,0 |
| - | - | 1,1 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |

Verifica-se pela tabela 32 que a extração de zinco em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) é nula; no sistema $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$, para relação molar de $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Zn}^{2+}$ na faixa de 3000 a 186000, obtêm-se extração de 80 a 91%.

IV.11.3 - Extração de Zn(II) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$

Foram realizados experimentos de extração de zinco em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$, pela variação de suas concentrações nas condições indicadas na tabela 33.

TABELA 33 - Extração de zinco(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$.

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
- C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Zn = 2,0 μg .

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^-/\text{Zn}^{2+}$ livre | Extração de (%) |
|-----------------------|---|-----|---|--------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 26 152 | 80,2 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 81 726 | 89,4 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 37 594 | 80,4 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 91 533 | 86,1 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 14 711 | 85,8 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 147 107 | 90,3 |
| 1,60 | 16,0 | 5,6 | 245 178 | 93,1 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 52 305 | 86,2 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 106 244 | 93,1 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 161 818 | 92,1 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 215 757 | 89,1 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,1 | - | 0,0 |

Analisando-se os resultados da tabela 33, verifica-se que em HClO_4 (0,01 - 1,0 M), o elemento zinco não é extraído; no sistema $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ a extração é pronunciada.

IV.11.4 - Extração de zinco em presença de tório

Realizou-se estudo de interferência de tório sobre a extração dos complexos dos íons Zn^{2+} e azoteto, mantendo-se constan-

te a concentração em zinco, variando a de tório. A % de extração e demais condições são apresentadas na tabela 34.

TABELA 34 - Extração de zinco em presença de tório.

pH F.A. = 2,8; Vol. F.A. = 10,0 ml; F.O. : F.A. = 1:1;
F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 min.; Zn =
= 2,0 μ g.

| Th(NO_3) ₄ (M) | NaN ₃ (M) | Relação molar Th ⁴⁺ /Zn ²⁺ | Zn/Th (ppm) | Extração de zinco (%) |
|----------------------------------|-------------------------|---|----------------|-----------------------------|
| 0,027 | 0,07 | 8 826 | 32 | 92,6 |
| 0,045 | 0,11 | 14 711 | 19 | 91,0 |
| 0,091 | 0,24 | 29 748 | 9 | 90,3 |
| 0,140 | 0,34 | 45 756 | 6 | 60,3 |
| 0,180 | 0,50 | 58 843 | 5 | 15,9 |
| 0,270 | 1,00 | 88 264 | 3 | 10,3 |

Considerando-se os resultados da tabela 34, conclui-se que tório interfere na extração dos complexos Zn²⁺-azoteto, quando se trabalha com relação molar de Th⁴⁺/Zn²⁺ superior a 29000.

IV.11.5 - Curvas de calibração para zinco por espectrofotometria de absorção atômica.

Foram construídas retas padrões para zinco por espectrofotometria de absorção atômica, mostradas na figura 13.

IV.11.6 - Conclusões

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que a extração de zinco(II) em HNO₃ (0,01 - 0,1 M) e HClO₄ (0,01 - 1,0 M) é nula; nos sistemas HNO₃-NaN₃ e HClO₄-NaN₃ a extração é boa, atingindo até 93% para relação molar N_3^- livre/Zn²⁺ na faixa de 3269 a 215757; zinco pode ser determinado em presença de tório, sem interferência deste até relação molar Th⁴⁺/Zn²⁺ igual a 29000.

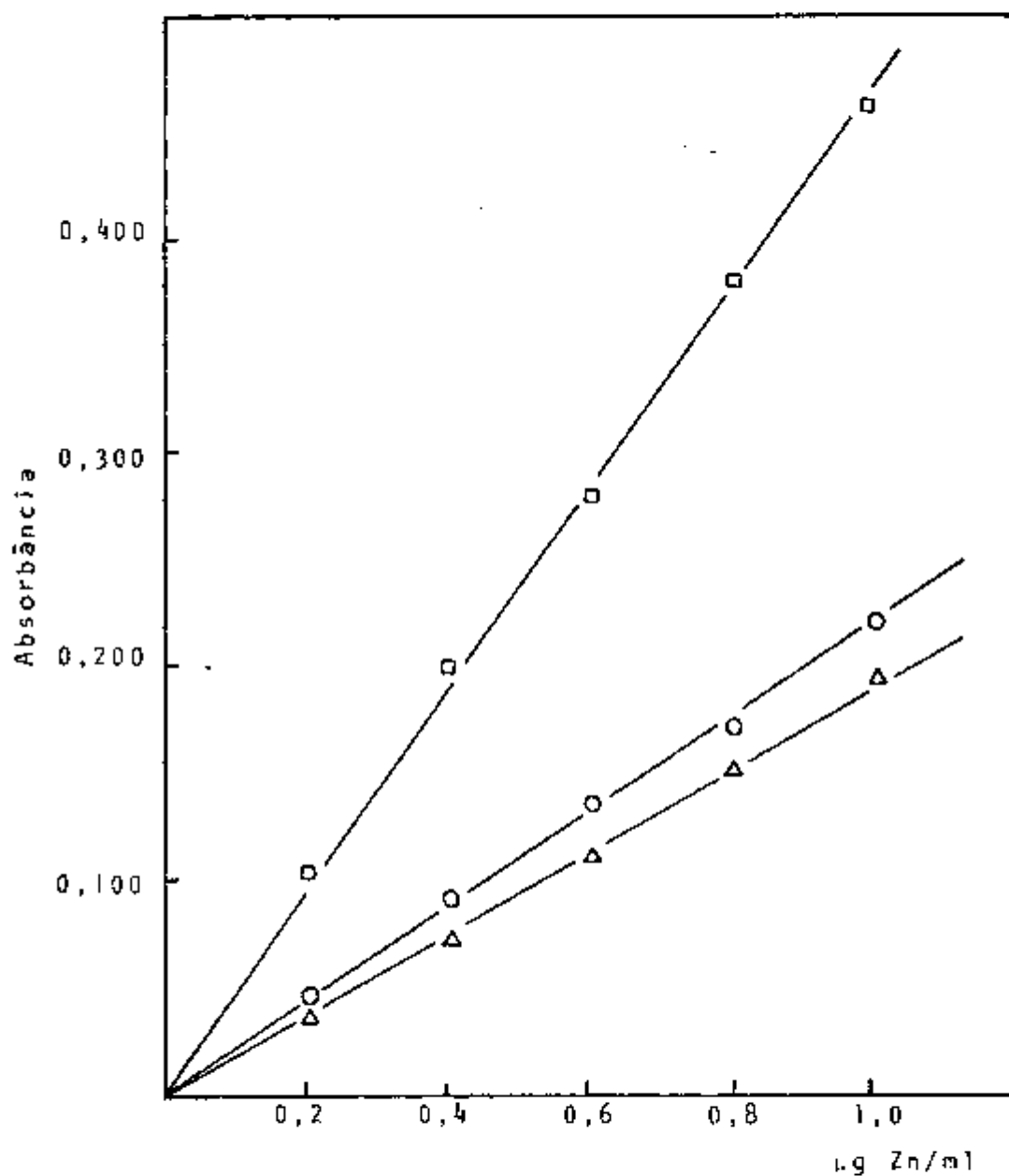


FIGURA 13 - Curvas de calibração para zinco(II) por espectro
fotometria de absorção atômica.

λ_{Zn} : 213,9 nm

○ → fase aquosa: Zn(II) em HNO_3 0,1 M

△ → fase aquosa: Zn(II) em HNO_3 0,04 M - NaN_3 0,1 M

□ → fase orgânica: TOA 5%-benzeno após extração de
 Zn^{2+} -azoteto

IV.12 - Chumbo

IV.12.1 - Reações dos íons Pb^{2+} com azoteto

A grande maioria dos trabalhos citados na literatura referem-se ao sal $Pb(N_3)_2$, altamente explosivo quando cristalizado e seco. Sobre a formação de complexos aniônicos, pode ser citado o de MÖLLER⁽⁵⁸⁾, que obteve o complexo de Pb(IV), a saber o $Pb(N_3)_6^{2-}$.

Como o Pb(II) forma complexos com o íon tiocianato (SCN^-), como $Pb(SCN)^+$, $Pb(SCN)_2$, $Pb(SCN)_3^-$, $Pb(SCN)_4^{2-}$, $Pb(SCN)_5^{3-}$ e $Pb(SCN)_6^{4-}$ (36,38,42), e este ânion tem comportamento semelhante ao azoteto, resolveu-se estudar o comportamento de extração de complexos de Pb^{2+} e azoteto.

IV.12.2 - Extração de Pb(II) no sistema HNO_3-NaN_3

Foram realizados experimentos visando a extração de complexos de Pb^{2+} -azoteto, com TOA 5% - C_6H_6 no sistema $HNO_3 - NaN_3$. A extração e demais condições estão na tabela 35.

Observa-se não ocorrer extração de chumbo no sistema HNO_3-NaN_3 para todos experimentos realizados, onde a relação molar $N_3^- \text{ livre} / Pb^{2+}$ variou de 200 a 9300.

IV.12.3 - Extração de Pb(II) em $HClO_4$ e sistema $HClO_4-NaN_3$

Foram realizados estudos sobre o comportamento de extração de complexos de Pb^{2+} e azoteto, variando-se as concentrações de $HClO_4$ e NaN_3 . As condições de extração e resultados são mostrados na tabela 36.

Os experimentos realizados nas condições especificadas na tabela 36 mostraram que a extração de Pb(II) é nula.

TABELA 35 - Extração de chumbo em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -

- C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Pb = 0,1 mg.

Extração de chumbo: nula em todos os experimentos.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Pb}^{2+}$ |
|-----------------------|--|-----|--|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 207 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 1 658 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 414 |
| 0,20 | 2,0 | 4,5 | 1 036 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 5 180 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 622 |
| 0,20 | 2,5 | 4,8 | 1 243 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 1 451 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 2 383 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 829 |
| 0,20 | 5,0 | 5,3 | 1 858 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 5 802 |
| 0,20 | 10,0 | 5,5 | 1 865 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 9 325 |
| 0,20 | 20,0 | 6,0 | 1 969 |
| - | - | 1,9 | - |
| - | - | 1,1 | - |
| - | - | 0,9 | - |

TABELA 36 - Extração de chumbo(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$.
 Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Pb = 0,1 mg.
 Extração de chumbo: nula em todos os experimentos.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Pb}^{2+}$ |
|-----------------------|---|-----|--|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 207 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 1 658 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 5 180 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 622 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 2 383 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 5 802 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 932 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 9 325 |
| 1,60 | 16,0 | 5,6 | 15 541 |
| - | - | 1,9 | - |
| - | - | 0,9 | - |
| - | - | 0,1 | - |

IV.12.4 - Curva de calibração para chumbo por espectrofotometria de absorção atômica

Construiu-se curva padrão para chumbo em HNO_3 0,1 M por espectrofotometria de absorção atômica, conforme mostra a figura 14.

IV.12.5 - Conclusões

Os estudos aqui apresentados permitem concluir que chumbo não é extraído em HClO_4 (0,01 - 1,0 M) e sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ para relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Pb}^{2+}$ na faixa de 207 a 15541 e pH 3,7 - 6,0.

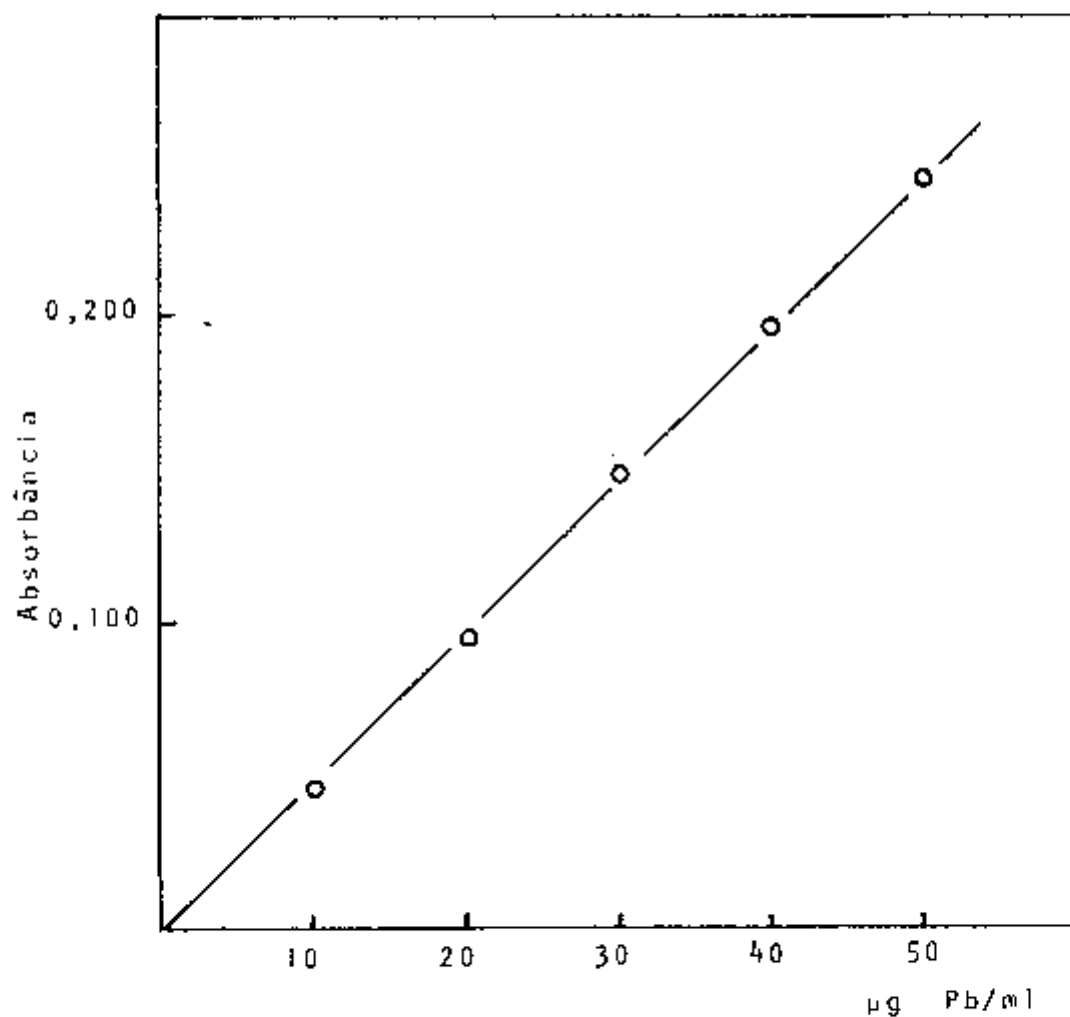


FIGURA 14 - Curva de calibração para chumbo(II) em HNO_3 0,1 N, por espectrofotometria de absorção atômica.
 $\lambda_{\text{Pb}} = 283,1 \text{ nm}$

IV.13 - Manganês

IV.13.1 - Reações dos íons Mn^{2+} com azoteto

Dos raros trabalhos citados na literatura sobre a formação de complexos dos íons Mn^{2+} e azoteto, têm-se o de BECK e colaboradores⁽⁸⁾, que obtiveram o íon complexo $Mn(N_3)_4^{2-}$ em acetona.

Apesar de os dados existentes sobre a formação de outros complexos serem escassos, resolveu-se fazer um estudo do comportamento de extração dos possíveis complexos de Mn^{2+} -azoteto, utilizando a amina de cadeia longa (TOA) diluída em benzeno.

IV.13.2 - Extração de Mn(II) em $HClO_4$ e sistemas $HNO_3 - NaN_3$ e $HClO_4 - NaN_3$

Desenvolveram-se experimentos visando o estudo do comportamento de extração dos complexos de manganês (II)-azoteto, variando-se as concentrações em HNO_3 , $HClO_4$ e NaN_3 . A tabela 37 mostra a extração e demais condições.

Verificou-se que a extração de Mn(II) é nula em $HClO_4$ (0,01 - 0,1 M) e sistemas $HNO_3 - NaN_3$ e $HClO_4 - NaN_3$, para relação molar N_3^- / Mn^{2+} na faixa de 137 a 10919 e pH 3,7 - 6,6.

IV.13.3 - Curva de calibração para manganês por espectrofotometria de absorção atômica

Construiu-se curva padrão para Mn(II) por espectrofotometria de absorção atômica em HNO_3 0,1 M, conforme mostra a figura

TABELA 37 - Extração de Mn(II) em função das concentrações de HNO_3 , HClO_4 e NaN_3 .
 Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Mn(II) = 0,04 mg
 Extração de Mn(II): nula em todos os experimentos.

| NaN_3 (M) | Relação molar | | pH | Relação molar N_3^- livre/ Mn^{2+} |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|-----|---|
| | $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | | |
| 0,10 | 1,3 | - | 3,7 | 137 |
| 0,66 | 1,3 | - | 3,7 | 1 099 |
| 0,10 | 1,7 | - | 4,2 | 275 |
| 0,12 | 2,0 | - | 4,7 | 412 |
| 1,00 | 2,0 | - | 4,3 | 3 434 |
| 0,10 | 2,5 | - | 4,6 | 412 |
| 0,20 | 3,3 | - | 5,0 | 961 |
| 0,33 | 3,3 | - | 4,8 | 1 579 |
| 0,28 | 4,7 | - | 5,3 | 1 511 |
| 0,10 | 5,0 | - | 5,2 | 549 |
| 0,66 | 6,6 | - | 5,2 | 3 846 |
| 0,40 | 6,7 | - | 5,4 | 2 335 |
| 0,10 | 10,0 | - | 5,5 | 618 |
| 0,60 | 10,0 | - | 5,6 | 3 708 |
| 1,00 | 10,0 | - | 5,4 | 6 181 |
| 0,80 | 13,3 | - | 5,8 | 5 082 |
| 0,33 | 33,0 | - | 6,2 | 2 198 |
| 0,66 | 66,0 | - | 6,4 | 4 464 |
| 1,00 | 100,0 | - | 6,6 | 6 799 |
| 0,10 | - | 1,3 | 3,7 | 137 |
| 0,66 | - | 1,3 | 3,7 | 1 099 |
| 1,00 | - | 2,0 | 4,3 | 3 434 |
| 0,10 | - | 2,5 | 4,6 | 412 |
| 0,33 | - | 3,3 | 4,8 | 1 579 |
| 0,66 | - | 6,6 | 5,2 | 3 846 |
| 0,10 | - | 10,0 | 5,5 | 618 |
| 1,00 | - | 10,0 | 5,4 | 6 181 |
| 0,33 | - | 33,0 | 6,2 | 2 198 |
| 0,66 | - | 66,0 | 6,4 | 4 464 |
| 1,00 | - | 100,0 | 6,6 | 6 799 |
| 1,33 | - | 133,0 | 6,7 | 10 919 |
| - | - | - | 1,9 | - |
| - | - | - | 0,9 | - |
| - | - | - | 0,1 | - |

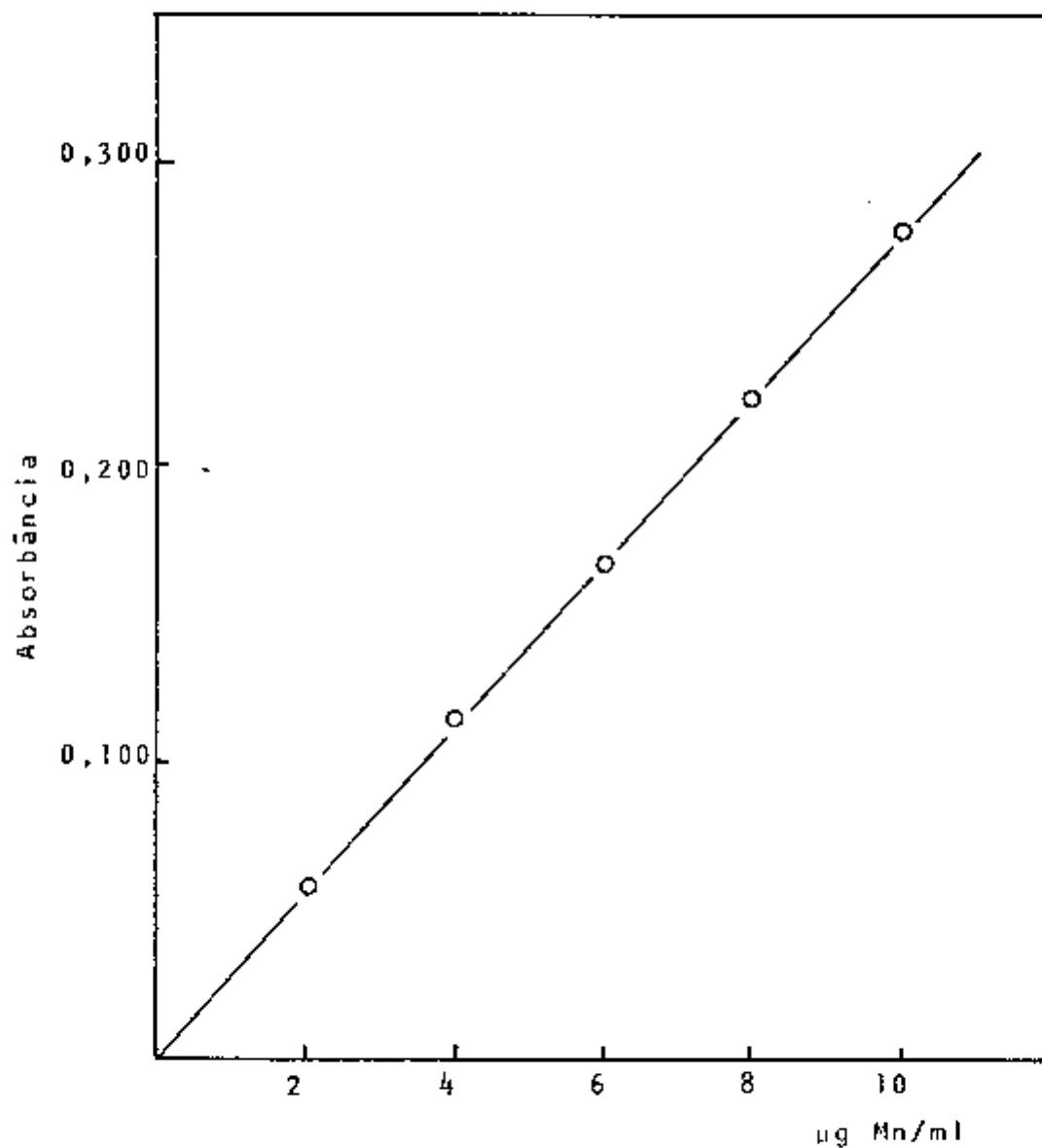


FIGURA 15 - Curva de calibração para manganês(II) em HNO_3 0,1 M, por espectrofotometria de absorção atômica.

λ_{Mn} : 279,4 nm

IV.13.4 - Extração de Mn(VII) no sistema HNO_3 - NaN_3

Foram realizados experimentos objetivando o estudo do comportamento de extração de complexos de Mn(VII) no sistema HNO_3 - NaN_3 . As condições e os valores de extração são apresentados na tabela 38.

TABELA 38 - Extração de Mn(VII) no sistema HNO_3 - NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Mn = 0,04 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Mn}^{7+}$ | Extração de mangansês (%) |
|-----------------------|--|-----|--|---------------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 137 | 17,4 |
| 0,12 | 1,5 | 4,3 | 275 | 48,2 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 275 | 47,5 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 412 | 61,2 |
| 0,28 | 3,5 | 4,9 | 1 373 | 69,4 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 549 | 61,3 |
| 0,40 | 5,0 | 5,1 | 2 196 | 71,3 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 618 | 60,3 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 1,6 | - | 0,0 |
| - | - | 1,1 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |

Após extração formou-se precipitado castanho na interface dos experimentos que não continham NaN_3 , não havendo extração. Em meio HNO_3 - NaN_3 a extração é considerável; assim que é extraído, o permanganato oxida a amina, sendo reduzido a Mn(II), não sendo portanto, aconselhável a extração de MnO_4^- , por deteriorar a amina.

IV.13.5 - Conclusões

Os experimentos aqui realizados permitem formular as seguintes conclusões:

- 1 - a extração de Mn(II) é nula em HClO_4 (0,01 - 1,0 M) e sistemas $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ e $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$, para relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre} / \text{Mn}^{2+}$ na faixa de 137 a 10919 e pH 3,7 - 6,7;
- 2 - a extração de Mn(VII) no sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ é considerada - vel, mas não aconselhável, pois o íon MnO_4^- oxida a amina, deteriorando-a.

IV.14 - Estanho

IV.14.1 - Reações dos íons Sn^{4+} com azoteto

Dos estudos existentes na literatura sobre os complexos de Sn^{4+} -azoteto, podem ser citados alguns que descrevem a formação do $\text{Sn}(\text{N}_3)_6^{2-}$ (33, 101, 102).

PELLERITO⁽⁶⁹⁾ observou potenciométricamente a formação de complexos em ClO_4 3,0 M. Determinou as constantes de formação para $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{N}_3)_3^{3+}$ e $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{N}_3)_4^{2-}$.

Resolveu-se fazer um estudo do comportamento de extração dos complexos aniônicos de Sn^{2+} -azoteto, utilizando como extrator a tri-n-octilamina diluída em benzeno.

IV.14.2 - Extração de Sn(II) em HClO_4 e sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$

Desenvolveram-se experimentos visando o estudo do comportamento de extração dos complexos de Sn^{2+} -azoteto, em HClO_4 , $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ e $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$, pela variação de suas concentrações. Os dados são apresentados na tabela 39.

Os experimentos realizados nas condições especificadas na tabela 39 mostraram que a extração de estanho é nula em HClO_4 (0,01 - 1,0 M); nos sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$, onde as relações molares de $\text{N}_3^- \text{ livre} / \text{Sn}^{2+}$ variaram de 11 a 178, ocorreu precipitação de estanho e a extração também foi nula.

TABELA 39 - Extração de Sn(II) em HClO_4 e sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$
 F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Sn = 4,0 mg
 Extração de Sn(II): nula em todos os experimentos.

| NaN_3 (M) | Relação molar | | pH | Relação molar N_3^- livre/ Sn^{2+} |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|-----|---|
| | $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | | |
| 0,66 | 1,3 | - | 3,7 | 19 |
| 1,00 | 2,0 | - | 4,3 | 59 |
| 0,33 | 3,3 | - | 4,8 | 27 |
| 0,66 | 6,6 | - | 5,2 | 66 |
| 0,10 | 10,0 | - | 5,5 | 11 |
| 1,00 | 10,0 | - | 5,4 | 107 |
| 1,60 | 16,0 | - | 5,6 | 178 |
| 0,33 | 33,0 | - | 6,2 | 38 |
| 0,66 | 66,0 | - | 6,4 | 77 |
| 1,00 | 100,0 | - | 6,6 | 118 |
| 1,33 | 133,0 | - | 6,7 | 157 |
| 0,66 | - | 1,3 | 3,7 | 19 |
| 1,00 | - | 2,0 | 4,3 | 59 |
| 0,33 | - | 3,3 | 4,8 | 27 |
| 0,66 | - | 6,6 | 5,2 | 66 |
| 0,10 | - | 10,0 | 5,5 | 11 |
| 1,00 | - | 10,0 | 5,4 | 107 |
| 1,60 | - | 16,0 | 5,6 | 178 |
| 0,33 | - | 33,0 | 6,2 | 38 |
| 0,66 | - | 66,0 | 6,4 | 77 |
| 1,00 | - | 100,0 | 6,6 | 118 |
| 1,33 | - | 133,0 | 6,7 | 157 |
| - | - | - | 1,9 | - |
| - | - | - | 0,9 | - |
| - | - | - | 0,1 | - |

IV.14.3 - Curva de calibração para estanho por espectrofotometria de absorção atômica

Construiu-se curva padrão para a determinação de estanho por espectrofotometria de absorção atômica em HCl 0,1 M; verifica-se pela figura 16 ser esta técnica pouco sensível para este elemento.

IV.14.4 - Conclusões

Dos resultados obtidos, conclui-se que Sn(II) não é extraído em HClO₄ (0,01 - 1,0 M); nos sistemas HNO₃ - NaN₃ e HClO₄ - NaN₃ ocorreu precipitação de estanho para todos os experimentos realizados.

IV.15 - Mercúrio

IV.15.1 - Reações dos íons Hg²⁺ com azoteto

Raros são os trabalhos encontrados na literatura referentes à formação de complexos entre os íons Hg²⁺ e azoteto. Aqui, cita-se apenas o de BECK e colaboradores⁽⁸⁾ que obtiveram a espécie Hg(N₃)₃⁻.

Apesar de os dados serem escassos, resolveu-se estudar o comportamento de extração dos possíveis complexos formados entre os íons Hg²⁺ e azoteto, utilizando como extrator tri-n-octilamina diluída 5% em benzeno.

IV.15.2 - Extração de Hg(II) em HNO₃ e sistema HNO₃ - NaN₃

Realizaram-se experimentos de extração de Hg(II), variando-se as concentrações em HNO₃ e NaN₃ conforme os dados da tabela 40.

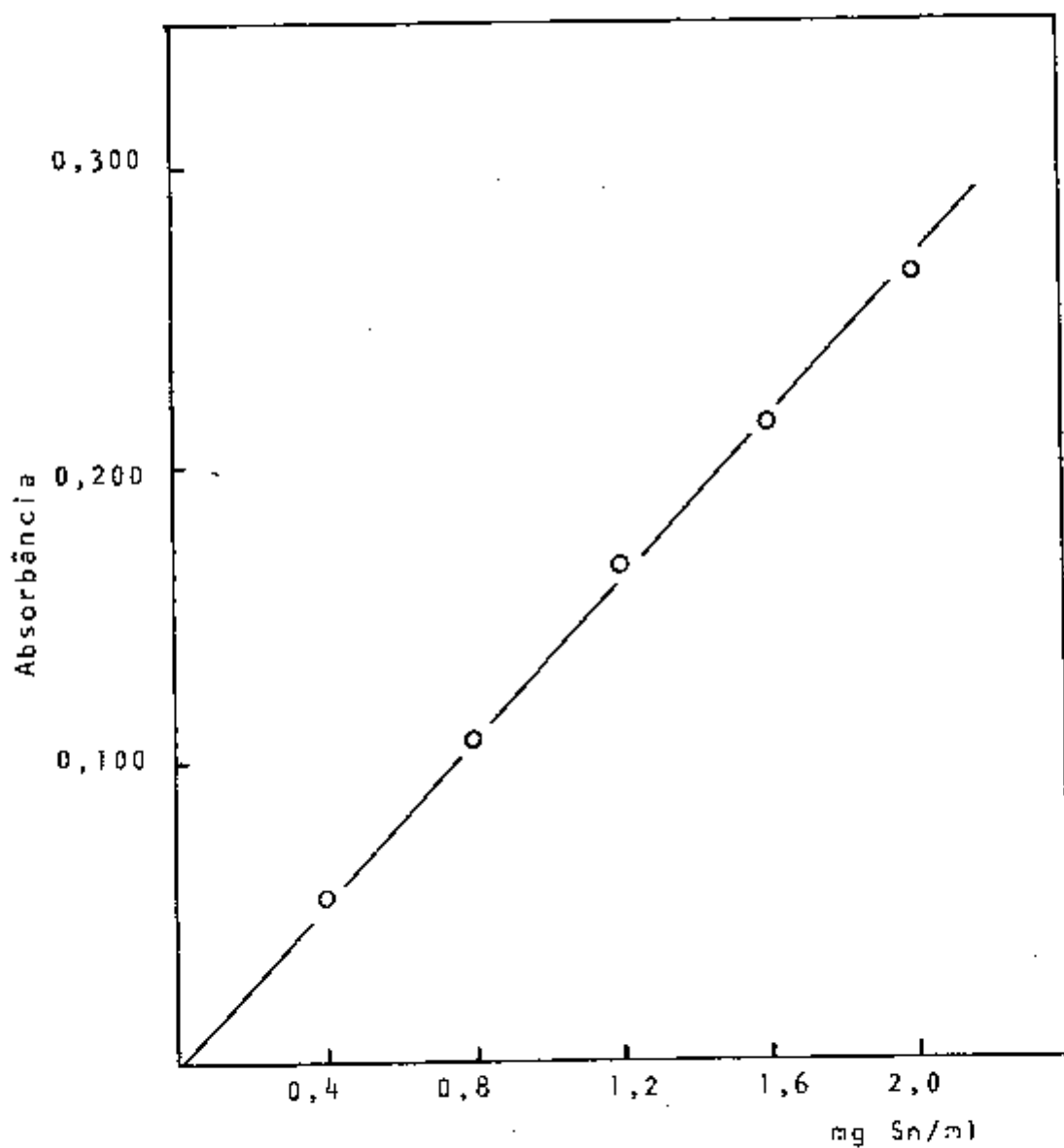


FIGURA 16 - Curva de calibração para estanho(II) por espectrofotometria de absorção atômica.

λ_{Sn} : 224,6 nm

TABELA 40 - Extração de Hg(II) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .
 Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Hg : 0,5 mg.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar N_3^- livre/ Hg^{2+} | Extração de mercúrio (%) |
|-----------------------|--|-----|---|--------------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 321 | 70,3 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 80 | 87,2 |
| 0,12 | 2,0 | 4,7 | 121 | 87,3 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 1 004 | 72,1 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 121 | 86,7 |
| 0,80 | 2,7 | 4,6 | 1 004 | 83,7 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 281 | 87,3 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 462 | 85,6 |
| 0,80 | 4,0 | 4,9 | 1 205 | 84,1 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 161 | 87,0 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 1 125 | 84,3 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 683 | 84,5 |
| 0,80 | 8,0 | 5,3 | 1 406 | 80,3 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 181 | 87,6 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 1 084 | 86,1 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 1 807 | 84,0 |
| 0,80 | 13,3 | 5,8 | 1 486 | 79,3 |
| 1,20 | 20,0 | 5,9 | 2 289 | 80,0 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 643 | 86,8 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 1 305 | 80,4 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 1 988 | 81,0 |
| - | - | 1,9 | - | 25,1 |
| - | - | 1,1 | - | 24,8 |
| - | - | 0,5 | - | 25,0 |

Analisando-se os resultados da tabela 40, observa-se que a extração de Hg(II) no sistema HNO_3 - NaN_3 é boa (70-88%) para relação molar N_3^- livre/ Hg^{2+} na faixa de 80 a 2300; em HNO_3 (0,01 - 0,2 M) alcança 25%. Baseado nesses resultados, conclui-se que a adição de NaN_3 à solução contendo mercúrio em meio nítrato aumenta a extração desse elemento.

IV.15.3 - Curvas de calibração para mercúrio por espectrofotometria de absorção atômica

Foram construídas curvas padrões para a determinação de mercúrio por espectrofotometria de absorção atômica em HNO_3 0,1 M, HNO_3 0,06 M - NaN_3 0,1 M e na fase orgânica após extração, mostradas na figura 17.

IV.15.4 - Conclusões

Os estudos aqui apresentados permitem concluir que a extração de Hg(II) no sistema HNO_3 - NaN_3 é boa (80 - 87%), para relação molar N_3^- livre/ Hg^{2+} na faixa de 80 a 2300 e pH 3,7 - 6,6 e em HNO_3 (0,01 - 0,2 M), chega a 25%.

IV.16 - Bismuto

IV.16.1 - Reações dos íons Bi^{3+} com azoteto

Não encontrou-se na literatura trabalhos referentes à formação de complexos de Bi^{3+} -azoteto. Baseado na pesquisa de SHEVCHUK e colaboradores⁽⁹¹⁾, que extraíram com amina primária de C_{10} - C_{12} em CHCl_3 o complexo $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$, de uma solução de HClO_4 0,5 M e 0,5 M em NH_4SCN e tendo o íon tiocianato comportamento semelhante ao azoteto (11.3), resolveu-se fazer o estudo de extração do bismuto na presença de azoteto.

GOLUB e outros⁽³⁷⁾ estudaram potenciométricamente o sistema Bi^{3+} - SCN^- - H_2O , e determinaram a constante para 6 espécies sucessivas.

IV.16.2 - Extração de Bi(III) em HNO_3 e HNO_3 - NaN_3

Foram realizados estudos visando-se o comportamento de ex

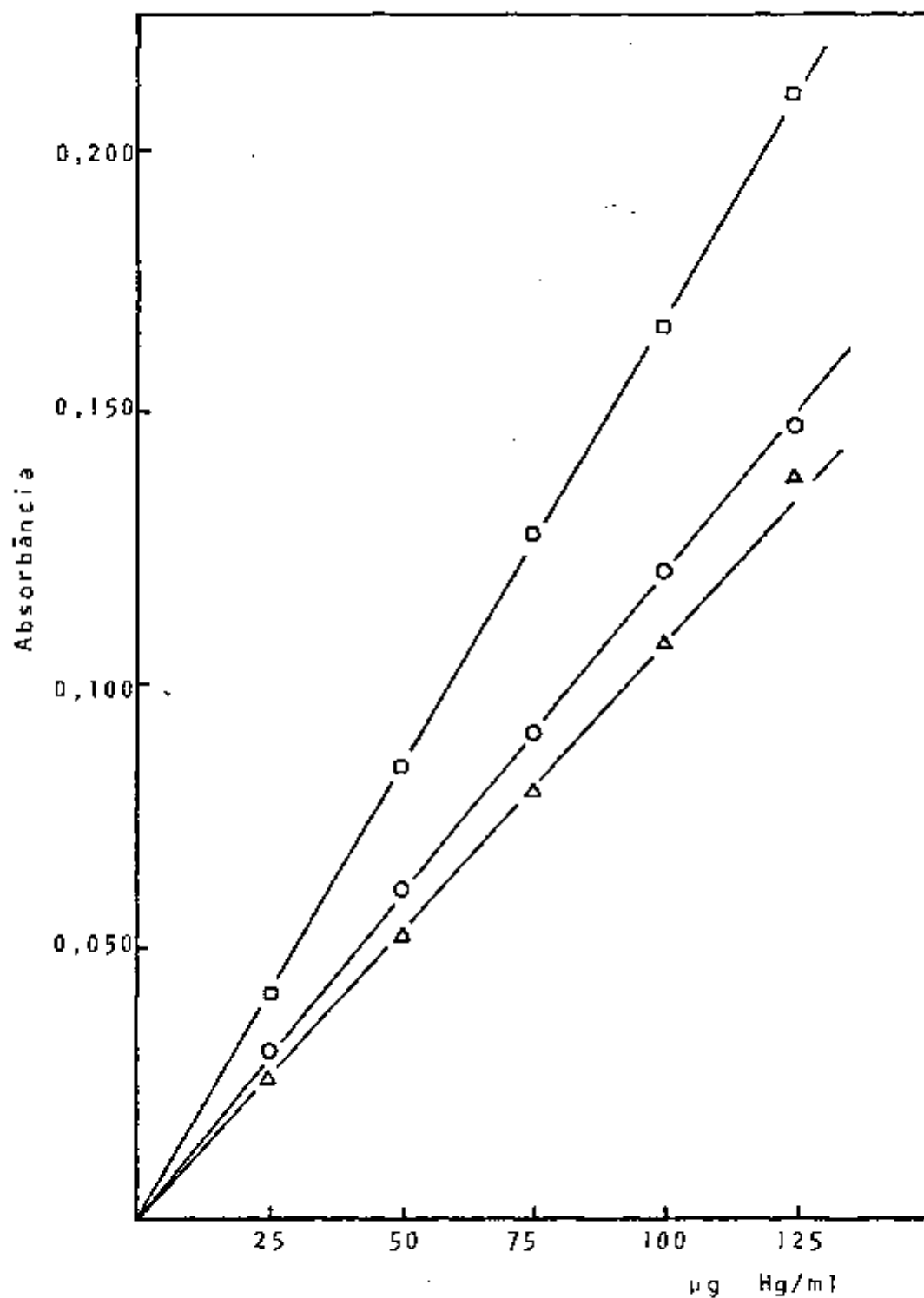


FIGURA 17 - Curvas de calibração para mercúrio(II), por espectrofotometria de absorção atômica.

λ_{Hg} : 253,6 nm

○ + fase aquosa: Hg(II) em HNO_3 0,1 M

△ + fase aquosa: Hg(II) em HNO_3 0,06M - NaN_3 0,1M

□ + fase orgânica: TOA 5%-benzeno após extração de Hg^{2+} -azoteto.

tração do bismuto nos sistemas HNO_3 e $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$. Os resultados e condições em que foram realizados estão na tabela 41.

TABELA 41 - Extração de bismuto(III) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Bi = 0,1 mg
Extração de bismuto; nula em todos os experimentos.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Bi}^{3+}$ |
|-----------------------|--|-----|--|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 209 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 1 673 |
| 0,60 | 1,5 | 4,0 | 2 092 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 418 |
| 0,12 | 2,0 | 4,7 | 627 |
| 0,60 | 2,0 | 4,5 | 3 138 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 5 230 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 627 |
| 0,60 | 3,0 | 4,7 | 4 184 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 1 464 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 2 405 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 836 |
| 0,60 | 6,0 | 5,2 | 5 230 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 5 857 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 3 556 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 941 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 5 648 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 9 414 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 3 347 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 6 799 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 10 355 |
| - | - | 1,6 | - |
| - | - | 1,1 | - |
| - | - | 0,9 | - |
| - | - | 0,5 | - |

Após a adição da azida de sódio, a maioria das soluções tornaram-se branco opaco; depois do contato entre as fases, formou-se precipitado branco na interface.

Bismuto(III) não é extraído em HNO_3 e sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$, para as condições estudadas.

IV.16.3 - Extração de Bi(III) em HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$

Fez-se este estudo, mantendo-se constante a concentração em Bi(III) e variando-se as de HClO_4 e NaN_3 . Os valores da extração e demais condições são apresentados na tabela 42.

TABELA 42 - Extração de Bi(III) em HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$.

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Bi = 0,1 mg.

Extração de Bi(III): nula em todos os experimentos.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Bi}^{3+}$ |
|-----------------------|---|-----|--|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 209 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 1 673 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 5 230 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 627 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 2 405 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 5 857 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 941 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 9 414 |
| 1,60 | 16,0 | 5,6 | 15 690 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 3 347 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 6 799 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 10 355 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 13 807 |
| - | - | 1,9 | - |
| - | - | 0,9 | - |
| - | - | 0,1 | - |

A extração de bismuto(III) é nula em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$, para as condições estudadas.

IV.16.4 - Curva de calibração para bismuto por espectrofotometria de absorção atômica

Construiu-se curva de calibração para bismuto por espectrofotometria de absorção atômica, em HNO_3 0,1 M, conforme mostra a figura 18.

IV.16.5 - Conclusões

Os estudos aqui apresentados permitem concluir que a extração de bismuto é nula em HNO_3 (0,02 - 0,2 M), HClO_4 (0,01 - 1,0M) e sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ para relação molar N_3^- livre/ Bi^{3+} na faixa de 200 a 15000 e pH 3,7 - 6,6.

IV.17 - Rutênio

IV.17.1 - Reações dos íons Ru^{3+} com azoteto

Dos raros trabalhos encontrados na literatura sobre a formação de complexos entre os íons Ru^{3+} e azoteto, pode ser citado o de SCHMIDTKE e GARTHOFF⁽⁷⁵⁾, que sintetizaram e isolaram o íon complexo $\text{Ru}(\text{N}_3)_6^{3-}$; têm-se também os estudos em bipyridina realizados por ADEYEMI (2) e MEYER e MILLER⁽⁵⁷⁾.

Estudou-se o comportamento de extração desses complexos aniônicos possivelmente formados entre os íons Ru^{3+} e azoteto, utilizando como extrator a tri-n-octilamina diluída em benzeno.

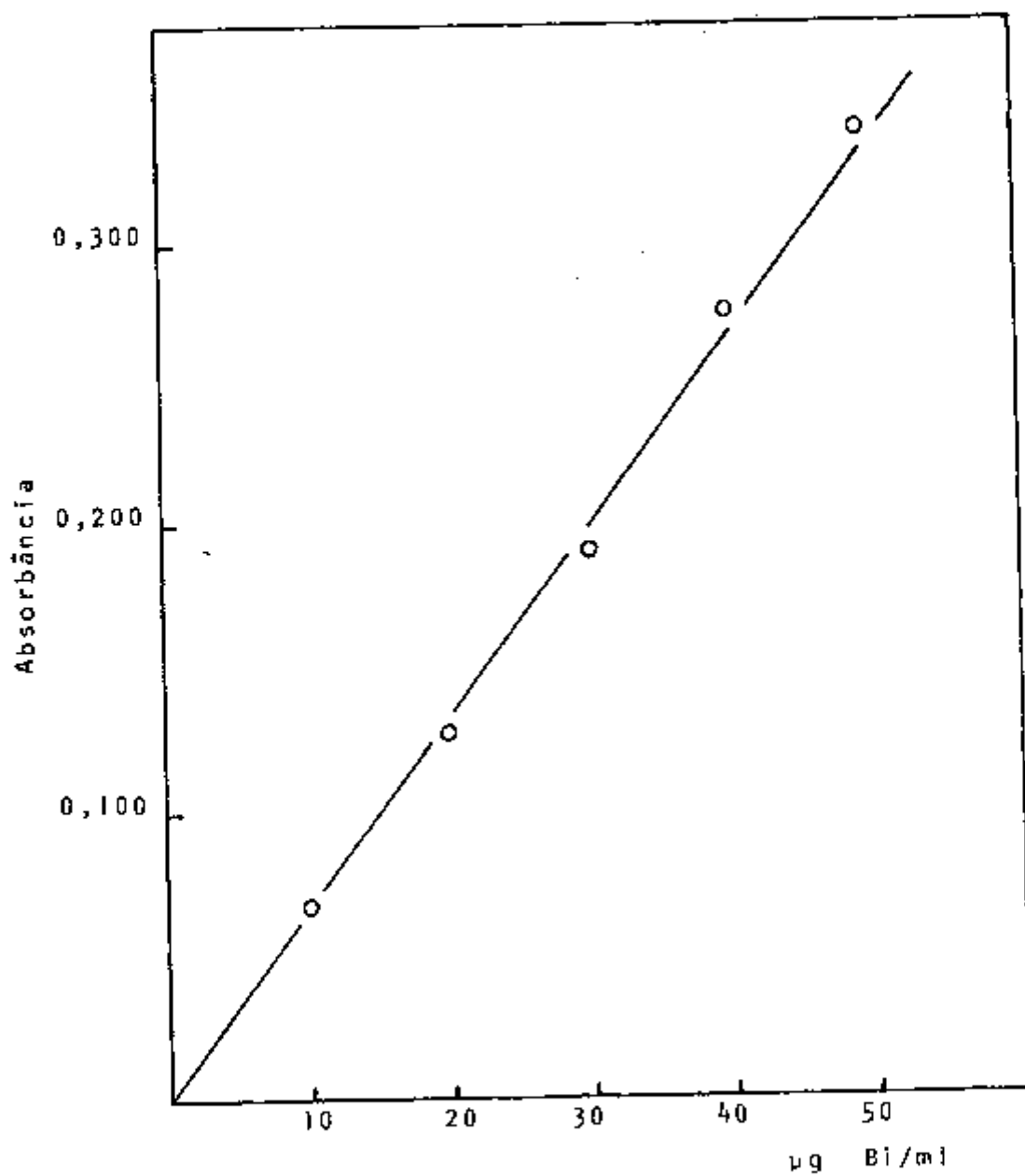


FIGURA 18 - Curva de calibração para bismuto em HNO_3 0,1 M, por espectrofotometria de absorção atômica.
 $\lambda_{\text{Bi}} = 223,0 \text{ nm}$

IV.17.2 - Extração de Ru(III) em HNO_3 e sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$

Foram realizados experimentos visando o estudo do comportamento de extração de íons complexos rutênio(III)-azoteto, variando-se as concentrações em HNO_3 e NaN_3 . Os resultados e demais condições são mostrados na tabela 43.

TABELA 43 - Extração de rutênio(III) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Ru = 1,0 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Ru}^{3+}$ | Extração de rutênio (%) |
|-----------------------|--|-----|--|-------------------------------|
| 0,20 | 2,0 | 4,5 | 51 | 92,6 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 30 | 96,5 |
| 0,28 | 2,8 | 4,7 | 91 | 93,0 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 71 | 99,5 |
| 0,40 | 4,0 | 5,0 | 152 | 96,0 |
| 0,60 | 6,0 | 5,1 | 253 | 98,7 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 283 | 99,0 |
| 0,80 | 8,0 | 5,3 | 354 | 99,4 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 46 | 98,7 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 455 | 99,4 |
| 1,20 | 12,0 | 5,5 | 556 | 99,3 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 1,6 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,5 | - | 0,0 |

Após a adição da azida de sódio às soluções de rutênio, estas tornaram-se de coloração castanho-avermelhada, evidenciando a formação de complexos entre os íons Ru^{3+} e azoteto.

Um exame dos dados da tabela 43 mostra que rutênio não é extraído em HNO_3 (0,01 - 0,2 M); no sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ a extração é excelente (92 - 99%) para relação molar de $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Ru}^{3+}$ na faixa de 30 a 560 e pH 4,5 - 5,5.

IV.17.3 - Extração de Ru(III) em presença de tório

Fez-se estudo da interferência de tório sobre a extração dos complexos de rutênio(III) com azoteto. Para tais experimentos, manteve-se constante a concentração de rutênio, variando-se a de tório, como indica a tabela 44.

TABELA 44 - Extração de rutênio em presença de tório.

Vol. F.A. = 10,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; pH de extração = 2,8; tempo de contato = 1,0 min.; Ru = 2,0 mg

| $Th(NO_3)_4$ (M) | NaN_3 (M) | Relação molar Th^{4+}/Ru^{3+} | Extração de rutênio (%) |
|---------------------|----------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 0,009 | 0,04 | 5 | 10,3 |
| 0,027 | 0,07 | 14 | 10,6 |
| 0,045 | 0,11 | 23 | 10,4 |
| 0,091 | 0,24 | 46 | 9,1 |
| 0,140 | 0,34 | 71 | 9,0 |
| 0,180 | 0,50 | 91 | 12,1 |
| 0,270 | 1,00 | 136 | 11,4 |

De acordo com os dados da tabela 44, verifica-se que a extração de rutênio em presença de tório é baixa (~ 10%), não sendo, portanto, possível sua extração quantitativa em presença dessa matriz.

IV.17.4 - Curva de calibração para rutênio por espectrofotometria de absorção atômica

Construiu-se curva de calibração para rutênio em HNO_3 0,1 M utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, como mostra a figura 19.

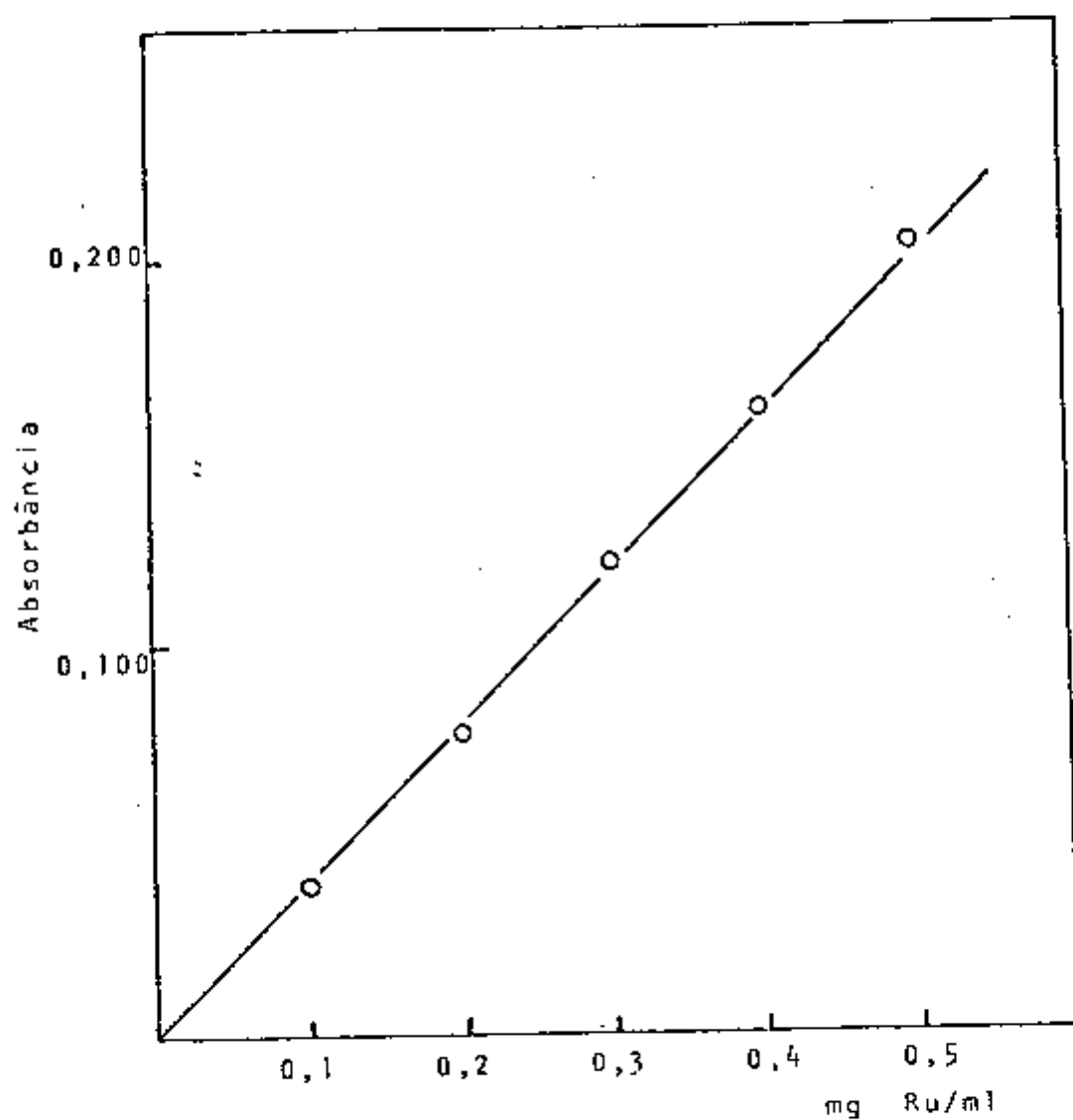


FIGURA 19 - Curva de calibração para rutênio(III) em HNO_3 0,1 M, por espectrofotometria de absorção atômica.

$$\lambda_{\text{Ru}} = 349,9 \text{ nm}$$

IV.17.5 - Espectro de absorção molecular

Registrou-se espectro de absorção molecular da fase aquosa contra o branco, para rutênio em presença de íons azoteto, como indica a figura 20. Utilizou-se 0,2 mg de rutênio e relação molar de N_3^- livre/ Ru^{3+} igual a 809.

IV.17.6 - Conclusões

Dos estudos precedentes pode-se concluir que rutênio não é extraído em HNO_3 (0,01 - 0,2 M); no sistema $HNO_3 - NaN_3$ a extração é excelente para relação molar N_3^- livre/ Ru^{3+} na faixa de 30 a 556 e pH 4,5 - 5,5.

A extração desse elemento em presença de matriz de tório é inviável, alcançando apenas 10%.

Rutênio(III) também pode ser determinado por espectrofotometria de absorção molecular, devido formação de complexos coloridos com os íons azoteto.

IV.18 - Cobalto

IV.18.1 - Reações dos íons Co^{2+} com azoteto

Vários são os trabalhos citados na literatura referentes ao estudo de formação de complexos entre os íons Co^{2+} e azoteto, podendo ser citados os seguintes:

SENISE⁽⁷⁷⁾ mostra que em uma solução contendo excesso de NaN_3 , esta tende a modificar a coloração azul para castanho, transformação esta devido à oxidação do $Co(II)$ à $Co(III)$. Este mesmo pesquisador realizando estudos espectrofotométricos⁽⁷⁸⁾ indicou a presença em solução aquosa do cátion CoN_3^+ e a possível formação de complexos com maior conteúdo em azoteto. Em solução aquosa conten

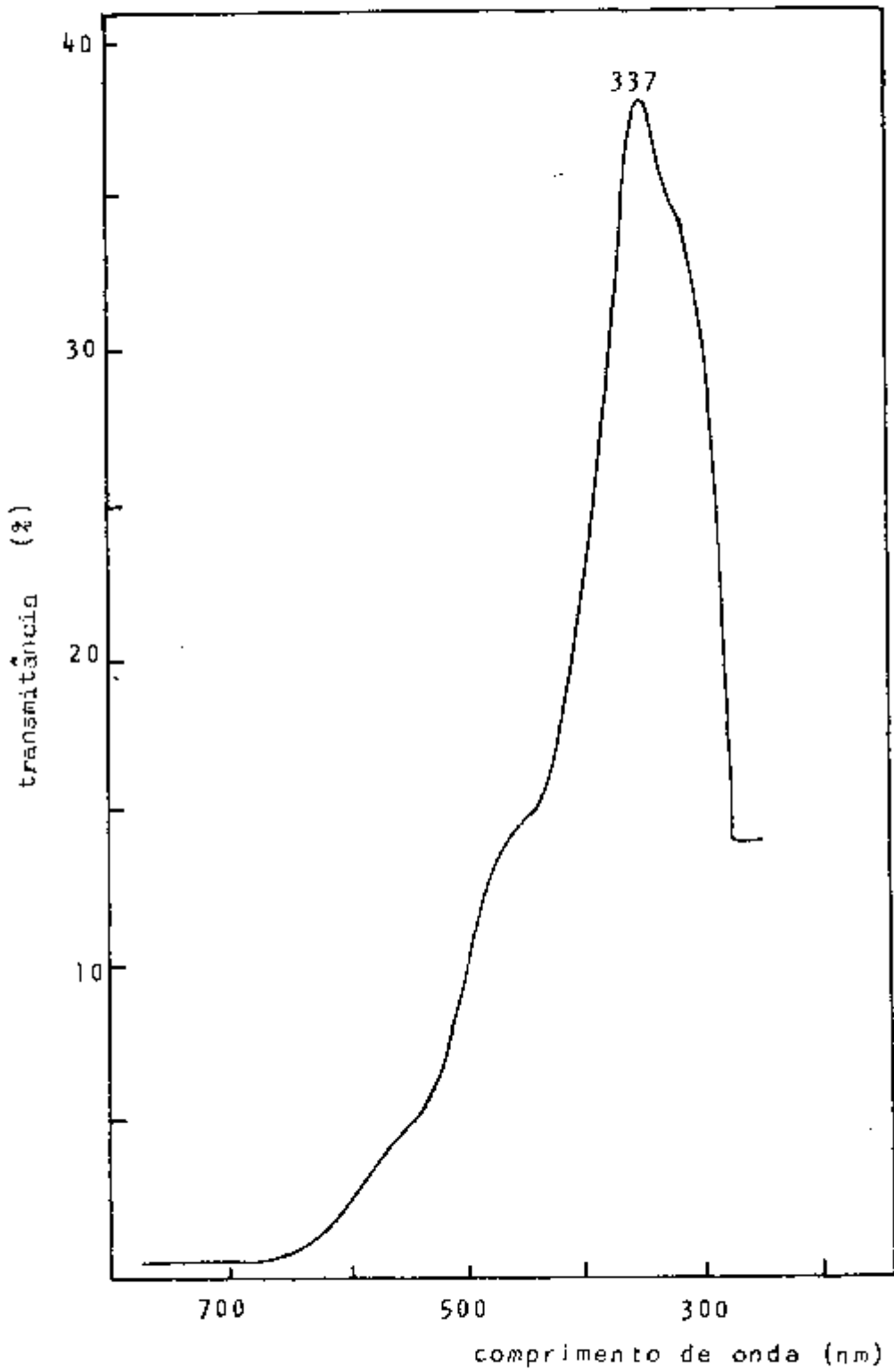


FIGURA 20 - Espectro de absorção molecular para rutênio(III)-
-azoteto.

do um grande excesso de íons N_3^- isolou o complexo $\text{Co}(\text{N}_3)_4^{2-}$ na forma de seu sal de tetrafenilfosfônio e tetrafenilarsônio. Outros trabalhos (64,80), citam estudos polarográficos no sistema $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ e mostram a tendência do Co(III) ser melhor complexado do que Co(II) . Observaram também que o número máximo de ligantes para Co(II) e Co(III) são respectivamente 4 e 6.

STAPLES e TOBE (93) caracterizaram os complexos $[\text{Coen}_3(\text{N}_3)_2]^+$, $[\text{Coen}_2\text{N}_3\text{Cl}]^+$ e $[\text{Coen}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. SENISE e GODINHO (79) estudaram espectrofotometricamente o complexo $\text{Co}(\text{N}_3)^+$ em solução aquosa de NaClO_4 e determinaram sua constante de formação.

GUTHMANN e LEITMANN (40) investigaram a formação de complexos de azida em meio não aquoso, por métodos espectrofotométricos, potenciométricos e condutométricos. As espécies CoN_3^+ , $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ e $\text{Co}(\text{N}_3)_4^{2-}$ foram estudadas em dimetilsulfóxido, trimetilfosfato e acetonitrilo. FORSTER e HORROCKS Jr. (33) sintetizaram e registraram espectro vibracional para $\text{Co}(\text{N}_3)_4^{2-}$.

IV.18.2 - Extração de Co(II) em HNO_3 e $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$

Fizeram-se experimentos visando o estudo do comportamento de extração de Co(II) em HNO_3 e sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$. As condições e os valores da extração são apresentados na tabela 45.

Quando da adição de NaN_3 as soluções permaneceram incolores. Depois do contato entre as fases, para os experimentos de maior extração (18 a 48%), a fase orgânica era de coloração azul-esverdeado; após 4 horas essa fase era amarela, permanecendo estável por 48 horas.

Analisando-se os resultados da tabela 45, verifica-se que a extração de cobalto no sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$, para relação molar N_3^- livre/ Co^{2+} igual a 10000 alcança 49%; em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) a extração é nula.

IV.18.3 - Extração de Co(II) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$

Realizaram-se experimentos de extração de Co(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ variando-se suas concentrações, conforme indica a tabela 46.

TABELA 45 - Extração de cobalto(II) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
- C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Co = 0,025 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar N_3^- livre/ Co^{2+} | Extração de cobalto (%) |
|-----------------------|--|-----|---|-------------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 1 887 | 3,1 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 472 | < 1,0 |
| 0,20 | 2,0 | 4,5 | 1 179 | 8,4 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 5 896 | 15,3 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 708 | < 1,0 |
| 0,28 | 2,8 | 4,7 | 2 123 | 14,2 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 2 712 | 18,4 |
| 0,40 | 4,0 | 5,0 | 3 538 | 31,3 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 943 | < 1,0 |
| 0,60 | 6,0 | 5,2 | 5 896 | 46,4 |
| 0,66 | 6,6 | 5,3 | 6 604 | 45,7 |
| 0,80 | 8,0 | 5,3 | 8 255 | 49,0 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 1 061 | 0,0 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 10 613 | 47,1 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 3 774 | < 1,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 7 665 | 2,0 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 11 675 | 2,0 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 1,6 | - | 0,0 |
| - | - | 1,1 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |

De acordo com os dados da tabela 46 nota-se que cobalto (II) é muito pouco extraído no sistema HClO_4 - NaN_3 , mesmo trabalhando-se com grandes valores de relação molar de N_3^- livre/ Co^{2+} (11600); em HClO_4 (0,01 - 1,0 M), a extração é nula.

O estudo de interferência da matriz de tório na extração de cobalto não foi realizado em razão deste elemento ser extraído apenas razoavelmente, conforme mostrou-se nos itens anteriores.

TABELA 46 - Extração de Co(II) em HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$.
 Vol.F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Co = 0,025 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Co}^{2+}$ | Extração de cobalto (%) |
|-----------------------|---|-----|--|-------------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 1 887 | 4,7 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 472 | 0,0 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 5 896 | 12,3 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 708 | 0,0 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 2 712 | 18,4 |
| 0,66 | 6,6 | 5,3 | 6 604 | 46,8 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 1 061 | 0,0 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 10 613 | 40,2 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 3 774 | < 1,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 7 665 | 3,2 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 11 675 | 1,0 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,1 | - | 0,0 |

IV.18.4 - Curvas de calibração para cobalto por espectrofotometria de absorção atômica

Foram construídas curvas padrões para Co(II) utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, para várias concentrações em HNO_3 e NaN_3 , conforme indicado na figura 21.

IV.18.5 - Espectro de absorção molecular

Preparou-se solução contendo 0,16 mg de cobalto, NaN_3 1,0 M e relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Co}^{2+}$ igual a 3481. Fez-se extração com TOA 5%-benzeno e registrou-se espectro de absorção molecular da fase orgânica contra a fase orgânica do branco, utilizando-se célula

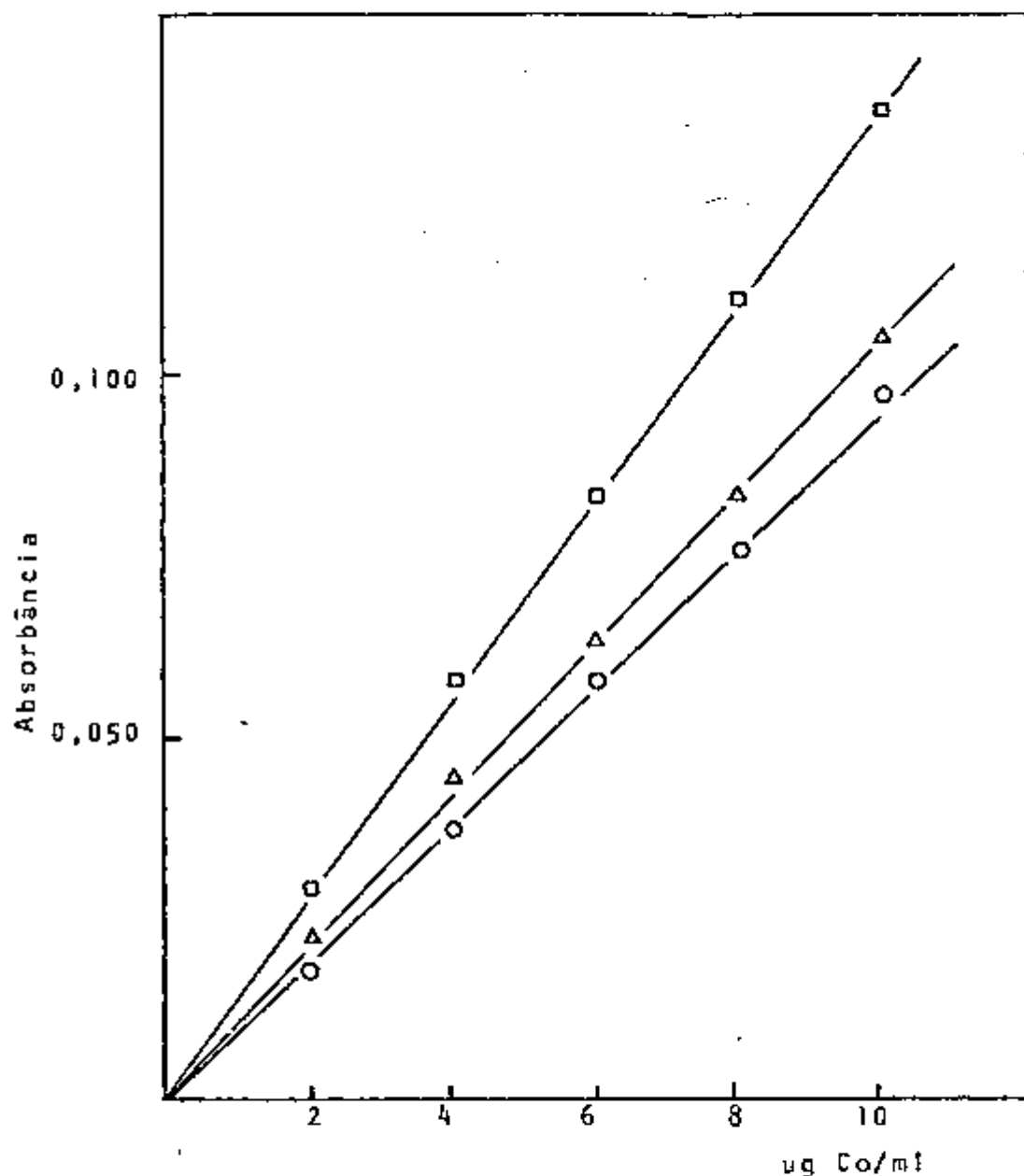


FIGURA 21 - Curvas de calibração para cobalto(II) por espectrofotometria de absorção atômica.

λ_{Co} : 240,7 nm

○ + fase aquosa: Co(II) em HNO_3 0,1 M

△ + fase aquosa: Co(II) em HNO_3 0,03 M - NaN_3 0,14M

□ + fase aquosa: Co(II) em HNO_3 0,03 M - NaN_3 0,3 M

la de quartzo de 1,0 cm e abertura de fenda em 0,10 mm, mostrado na figura 22. A fase orgânica era azul; após 4 horas a solução era de coloração amarela, mantendo-se estável por 48 horas.

Pela figura 22, verifica-se picos de absorbância em 680, 650, 600 e 324 nm.

IV.18.6 - Conclusões

Os experimentos aqui realizados permitem emitir as seguintes conclusões:

- 1 - A extração de cobalto(II) nos sistemas HNO_3 - NaN_3 e HClO_4 - NaN_3 alcança 49% para relação molar N_3^- livre / Co^{2+} igual a 10000; em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) e HClO_4 (0,01 - 1,0 M), a extração é nula.

IV.19 - Prata

IV.19.1 - Reações dos íons Ag^+ com azoteto

Na literatura, raros são os trabalhos existentes sobre a formação de complexos entre os íons Ag^+ e azoteto. Pode ser citado o de LEDEN e SCHOON⁽⁵¹⁾, que estudaram esses complexos em NaClO_4 para uma força iônica de 4,0 M. Esses pesquisadores citam a provável formação de: AgN_3 , $\text{Ag}(\text{N}_3)_2$, $\text{Ag}(\text{N}_3)_3^{2-}$ e $\text{Ag}(\text{N}_3)_4^{3-}$. Afirmam que complexos com carga 0 e -1 existem somente em solução com muito pouca prata, e que $\text{Ag}(\text{N}_3)_2^-$ é relativamente mais estável que os outros da série.

Conhecendo-se a possibilidade de formação de complexos aniônicos entre Ag^+ e N_3^- , resolveu-se fazer o estudo do comportamento de extração desses complexos, utilizando como extrator tri-n-octilamina diluída em benzeno.

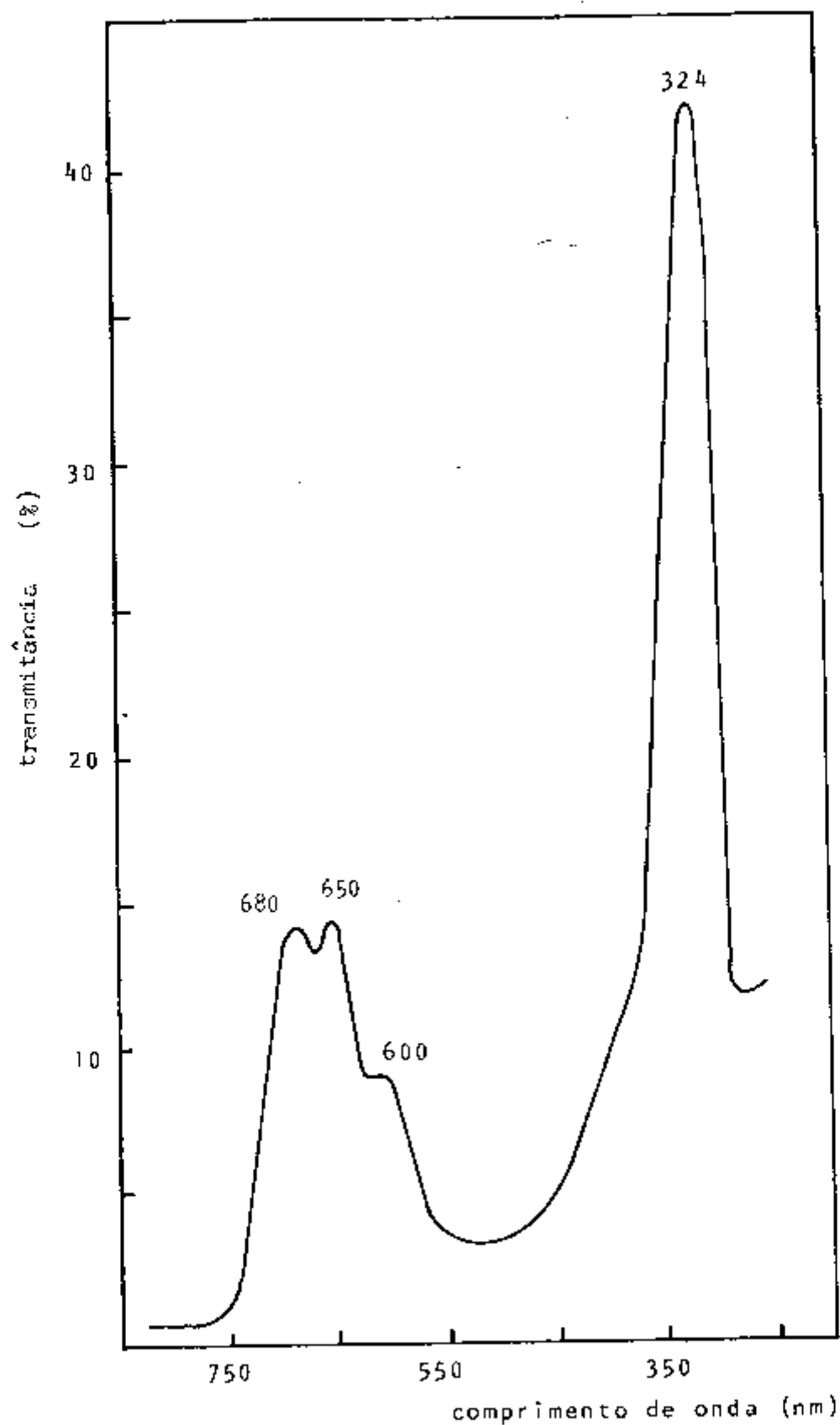


FIGURA 22 - Espectro de absorção molecular para solução azul de $\text{Co(II)-azoteto-TOA-C}_6\text{H}_6^-$

IV.19.2 - Extração de Ag(I) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$

Para este estudo, variaram-se as concentrações em HNO_3 e NaN_3 , mantendo-se constante a de prata. A extração e demais condições estão indicadas na tabela 47.

TABELA 47 - Extração de Ag(I) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
- C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Ag = 10 μg .

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar N_3^-/Ag^+ livre | Extração de prata (%) |
|-----------------------|--|-----|--|--------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 1 078 | 88,6 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 8 629 | 79,4 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 2 157 | 89,7 |
| 0,12 | 2,0 | 4,7 | 3 236 | 89,8 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 26 968 | 79,3 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 3 236 | 86,1 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 7 551 | 90,3 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 12 405 | 86,4 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 4 314 | 83,0 |
| 0,06 | 6,0 | 5,4 | 2 696 | 85,4 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 30 204 | 82,1 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 18 338 | 88,1 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 4 854 | 76,9 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 29 126 | 67,8 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 48 543 | 70,3 |
| 0,80 | 13,3 | 5,8 | 39 913 | 70,0 |
| 1,20 | 20,0 | 5,9 | 61 488 | 69,9 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 17 259 | 59,6 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 35 059 | 36,8 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 53 398 | 26,7 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 1,6 | - | 0,0 |
| - | - | 1,1 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |

Após a adição da azida de sódio as soluções contendo prata permaneceram incolor.

Considerando-se os dados da tabela 47, verifica-se que prata é razoavelmente bem extraída no sistema HNO_3 - NaN_3 para relações molares de N_3^- livre/ Ag^+ na faixa de 3000 a 25000; em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) a extração é nula.

IV.19.3 - Extração de $\text{Ag}(I)$ em HClO_4 e sistema HClO_4 - NaN_3

Realizaram-se experimentos de extração de prata em HClO_4 e sistema HClO_4 - NaN_3 , variando-se suas concentrações conforme mostra a tabela 48.

TABELA 48 - Extração de prata em HClO_4 e HClO_4 - NaN_3 .

Vol.F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
- C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; $\text{Ag} = 10 \mu\text{g}$

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar N_3^- livre/ Ag^+ | Extração de prata (%) |
|-----------------------|---|-----|--|-----------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 1 078 | 89,0 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 8 629 | 76,3 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 26 968 | 80,7 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 3 236 | 84,2 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 12 405 | 84,1 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 30 204 | 80,1 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 4 854 | 78,4 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 48 543 | 84,7 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 17 259 | 62,5 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 35 059 | 38,8 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 53 398 | 22,4 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,1 | - | 0,0 |

Um exame dos dados apresentados na tabela 48 mostra que a extração de prata no sistema $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ para relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre} / \text{Ag}^+$ de 1000 a 50000 varia de 22 a 89%; em HClO_4 (0,01 - 1,0 M) a extração é nula.

IV.19.4 - Extração de Ag(I) em presença de tório

Fez-se estudo de interferência da matriz de tório na extração dos complexos de Ag^+ -azoteto, mantendo-se constante a concentração em prata e variando-se a de tório. A extração e demais condições estão indicadas na tabela 49.

TABELA 49 - Extração de prata em presença de tório.

pH F.A. = 2,8; Vol. F.A. = 10,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1;
F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 min.; $\text{Ag} = 10 \mu\text{g}$

| $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (M) | NaN_3 (M) | Relação molar $\text{Th}^{4+}/\text{Ag}^+$ | Ag/Th (ppm) | Extração de prata (%) |
|-----------------------------------|-----------------------|---|----------------|-----------------------------|
| 0,009 | 0,04 | 982 | 479 | 88,8 |
| 0,027 | 0,07 | 2 912 | 160 | 89,0 |
| 0,045 | 0,11 | 4 854 | 96 | 87,6 |
| 0,091 | 0,24 | 9 816 | 48 | 53,6 |
| 0,140 | 0,34 | 15 101 | 31 | 52,1 |
| 0,180 | 0,50 | 19 416 | 24 | 54,3 |
| 0,270 | 1,00 | 29 124 | 16 | 55,6 |

Considerando-se os resultados da tabela 49, nota-se que não há interferência de tório na extração dos complexos de azoteto de prata até relação molar de $\text{Th}^{4+}/\text{Ag}^+$ igual a 4800.

IV.19.5 - Curvas de calibração para prata por espectrofotometria de absorção atômica

Foram construídas curvas padrões para Ag(I) utilizando-se

a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, conforme indicado na figura 23.

IV.19.6 - Conclusões

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que a extração de prata (I) nos sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ para relações molares de N_3^- livre/ Ag^+ de 1000 a 50000 e pH 3,7 - 6,6 varia de 22 a 89%; em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) e HClO_4 (0,01 - 1,0 M) a extração é nula.

A interferência de tório na extração dos complexos de Ag^+ -azoteto só é observada para relação molar $\text{Th}^{4+}/\text{Ag}^+$ superior a 5000.

IV.20 - Paládio

IV.20.1 - Reações dos íons Pd^{2+} com azoteto

Vários são os trabalhos citados na literatura sobre os estudos de formação de complexos entre os íons de Pd^{2+} e azoteto. SHERIF e MICHAIL⁽⁸⁸⁾ realizando estudos espectrofotométricos indicaram a formação do complexo $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ e a possível formação em solução aquosa de PdN_3^+ e $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$, mais tarde confirmada por medidas condutimétricas.

BECK e colaboradores⁽⁸⁾ sintetizaram e isolaram os complexos: $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ e $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$. O íon complexo $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ também foi sintetizado e isolado por SCHMIDTKE e GARTHOFF⁽⁷⁵⁾. FEHLHAMMER e DAHL⁽³¹⁾ determinaram a estrutura cristalina para $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ e $[\text{Pd}(\text{N}_3)_6]^{2-}$.

CLEM e HUFFMAN⁽¹⁵⁾ por investigações espectrofotométricas indicaram a formação das espécies PdN_3^+ , $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$, $\text{Pd}(\text{N}_3)_5^{3-}$ e $\text{Pd}(\text{N}_3)_6^{4-}$. Afirmam que $\text{Pd}(\text{N}_3)$ é formado quando $\text{N}_3^- : \text{Pd}^{2+}$ é 2 ou menor que 1 e que é solúvel em excesso de N_3^- . Esses mesmos pesquisadores⁽¹⁸⁾ estabeleceram um método espectrofotométrico para a determinação de Pd^{2+} utilizando a absorvidade do complexo $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$.

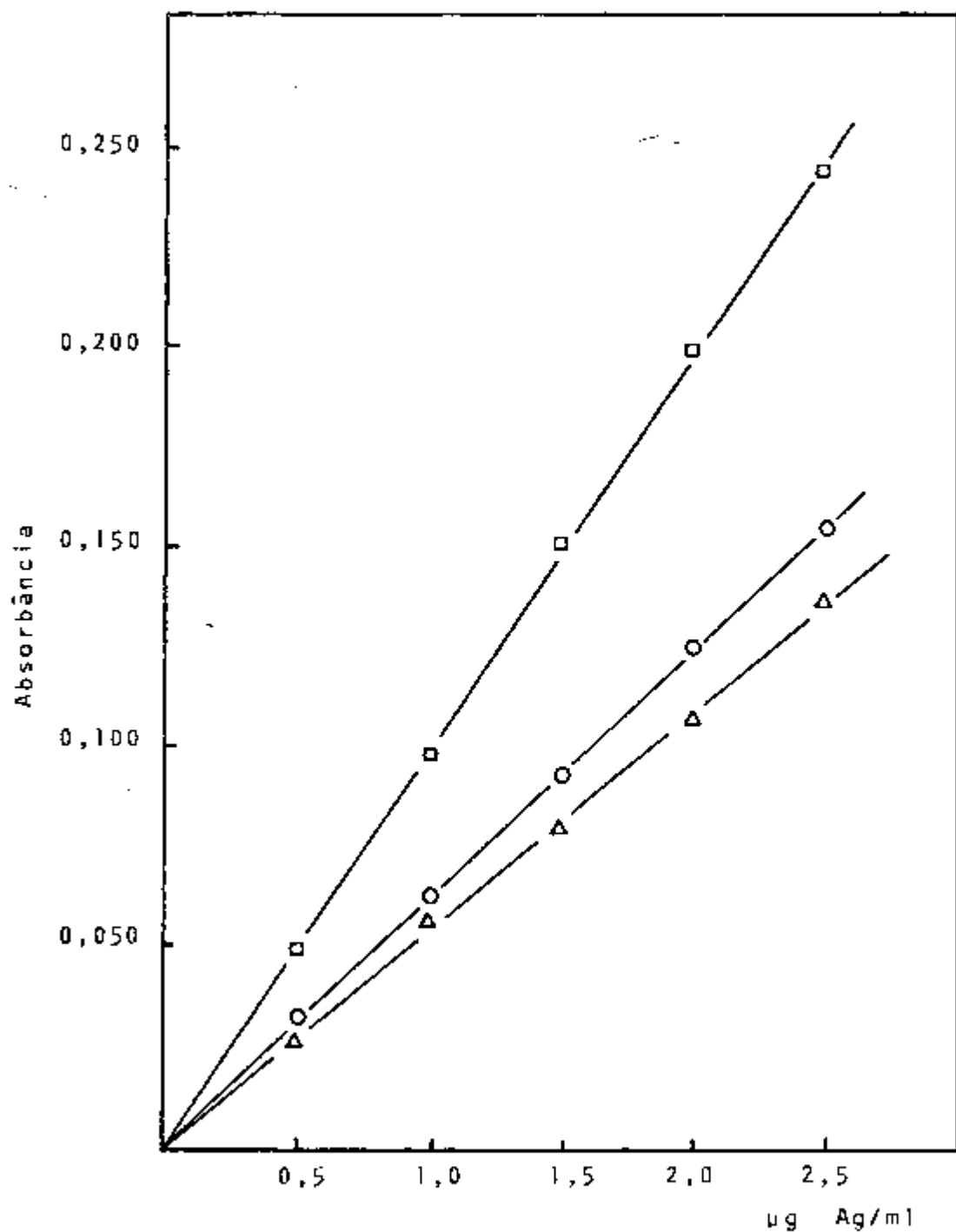


FIGURA 23 - Curvas de calibração para prata(I) por espectro fotometria de absorção atômica.

λ_{Ag} : 328,0 nm

○ → fase aquosa: Ag(I) em HNO₃ 0,1 M

Δ → fase aquosa: Ag(I) em HNO₃ 0,06 M - NaN₃ 0,4 M

□ → fase orgânica: TOA 5% - benzeno após extração de Ag⁺ - azoteto

em 315 nm depois da extração com álcool n-butílico e reextração em H_2O . O NO_3^- absorve fortemente em 315 nm. Em um outro trabalho⁽¹⁶⁾ fizeram estudos de extração com clorofórmio em solução quase neutra de complexos de paládio-piridina-azoteto. Paládio em presença de piridina ou azoteto não é extraído em clorofórmio.

BOWMAN⁽¹⁰⁾, BOWMAN e DORI⁽⁹⁾ sintetizaram e estudaram propriedades físicas de alguns azido-complexos de paládio.

IV.20.2 - Extração de Pd(II) em HNO_3 e $HNO_3 - NaN_3$

Conhecendo-se a possibilidade de formação de complexos anfônicos entre Pd^{2+} e azoteto, conforme mostrado no ítem anterior, resolveu-se estudar o comportamento de extração de tais complexos em HNO_3 e sistema $HNO_3 - NaN_3$. A extração e demais condições estão indicadas na tabela 50.

A solução de paládio em HNO_3 é amarela; após a adição de NaN_3 , essa coloração aumentou de intensidade, evidenciando a formação de complexos entre os íons Pd^{2+} e azoteto.

Analisando-se os resultados da tabela 50, observa-se que a extração de paládio é excelente em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) e sistema $HNO_3 - NaN_3$ para relação molar N_3^- / Pd^{2+} na faixa de 200 a 11000 e pH 3,7 - 6,6.

IV.20.3 - Extração de Pd(II) em $HClO_4$ e $HClO_4 - NaN_3$

Foram realizados experimentos visando-se o estudo do comportamento de extração dos complexos de Pd^{2+} e azoteto, variando-se as concentrações em ácido perclórico e azida de sódio. Os resultados e condições em que foram realizados são mostrados na tabela 51.

Considerando-se os resultados da tabela 51, verifica-se que paládio é muito bem extraído (-95%) no sistema $HClO_4 - NaN_3$ para relação molar de N_3^- / Pd^{2+} na faixa de 200 a 17500 e pH 3,7 - 6,7; em $HClO_4$ a extração diminui com o aumento da concentração deste ácido de 0,01 a 1,0 M.

TABELA 50 - Extração de paládio em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Pd = 0,04 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar N_3^- livre/ Pd^{2+} | Extração de paládio (%) |
|-----------------------|--|-----|---|-------------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 266 | 97,8 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 2 128 | 99,0 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 532 | 99,0 |
| 0,12 | 2,0 | 4,6 | 798 | 98,8 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 6 650 | 99,1 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 798 | 98,9 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 1 862 | 99,3 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 3 059 | 99,6 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 1 064 | 98,7 |
| 0,06 | 6,0 | 5,4 | 665 | 99,2 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 7 448 | 99,7 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 4 522 | 99,6 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 1 197 | 99,0 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 7 182 | 99,5 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 11 971 | 98,4 |
| 0,80 | 13,3 | 5,8 | 9 843 | 99,4 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 4 256 | 98,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 8 645 | 99,4 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 13 168 | 98,8 |
| - | - | 1,9 | - | 96,0 |
| - | - | 1,6 | - | 96,4 |
| - | - | 1,1 | - | 96,6 |
| - | - | 0,9 | - | 96,3 |

TABELA 51 - Extração de Pd(II) em função das concentrações de HClO_4 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Pd = 0,04 mg.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^-/\text{Pd}^{2+}$ livre | Extração de paládio (%) |
|-----------------------|---|-----|---|-------------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 266 | 99,3 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 2 128 | 99,4 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 6 650 | 99,4 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 798 | 98,7 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 3 059 | 98,8 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 7 448 | 99,5 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 1 197 | 99,3 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 11 971 | 99,3 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 4 256 | 99,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 8 645 | 99,6 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 13 168 | 99,1 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 17 558 | 98,7 |
| - | - | 1,9 | - | 96,4 |
| - | - | 0,9 | - | 78,3 |
| - | - | 0,1 | - | 1,6 |

IV.20.4 - Extração de Pd(II) em presença de tório

Realizou-se estudo de interferência de tório na extração dos complexos de Pd^{2+} -azoteto. Para isto, manteve-se constante a concentração em paládio e variou-se a de tório. A extração e de mais condições são mostradas na tabela 52.

Pelos dados de extração da tabela 52, conclui-se que trabalhando-se com relação molar de $\text{Th}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$ até 3590, não há interferência desta matriz na extração dos complexos de Pd^{2+} -azoteto.

TABELA 52 - Extração de paládio em presença de tório.

pH F.A. = 2,8; Vol. F.A. = 10,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1;
 F.O. = TOA 5% - C₆H₆; tempo de contato = 1,0 min.;
 Pd = 0,08 mg.

| Th(NO ₃) ₄ (M) | NaN ₃ (M) | Relação molar Th ⁴⁺ /Pd ²⁺ | Pd/Th (ppm) | Extração de paládio (%) |
|--|-------------------------|---|----------------|-------------------------------|
| 0,009 | 0,04 | 119 | 3 831 | 99,1 |
| 0,027 | 0,07 | 359 | 1 277 | 99,6 |
| 0,045 | 0,11 | 598 | 766 | 99,0 |
| 0,091 | 0,24 | 1 210 | 383 | 99,5 |
| 0,140 | 0,34 | 1 862 | 246 | 99,1 |
| 0,180 | 0,50 | 2 394 | 191 | 99,3 |
| 0,270 | 1,00 | 3 591 | 127 | 99,2 |

IV.20.5 - Curvas de calibração para paládio por espectrofotometria de absorção atômica

Foram construídas curvas padrões para paládio por espectrofotometria de absorção atômica. As retas são mostradas na figura 24.

IV.20.6 - Espectro de absorção molecular

Preparou-se solução contendo 0,12 mg de paládio, NaN₃ 0,14 M e relação molar N₃⁻ livre/Pd²⁺ igual a 975; fez-se extração com TOA 5%-benzeno e registrou-se espectro de absorção molecular da fase orgânica contra a fase orgânica do branco, indicado na figura 25, usando célula de quartzo de 1,0 cm e abertura de fenda em 0,10 mm.

Este elemento forma complexos coloridos com os íons azoteto e interferirá na determinação de urânio, no mesmo meio, por espectrofotometria de absorção molecular, mostrado em IV.4.10.1.

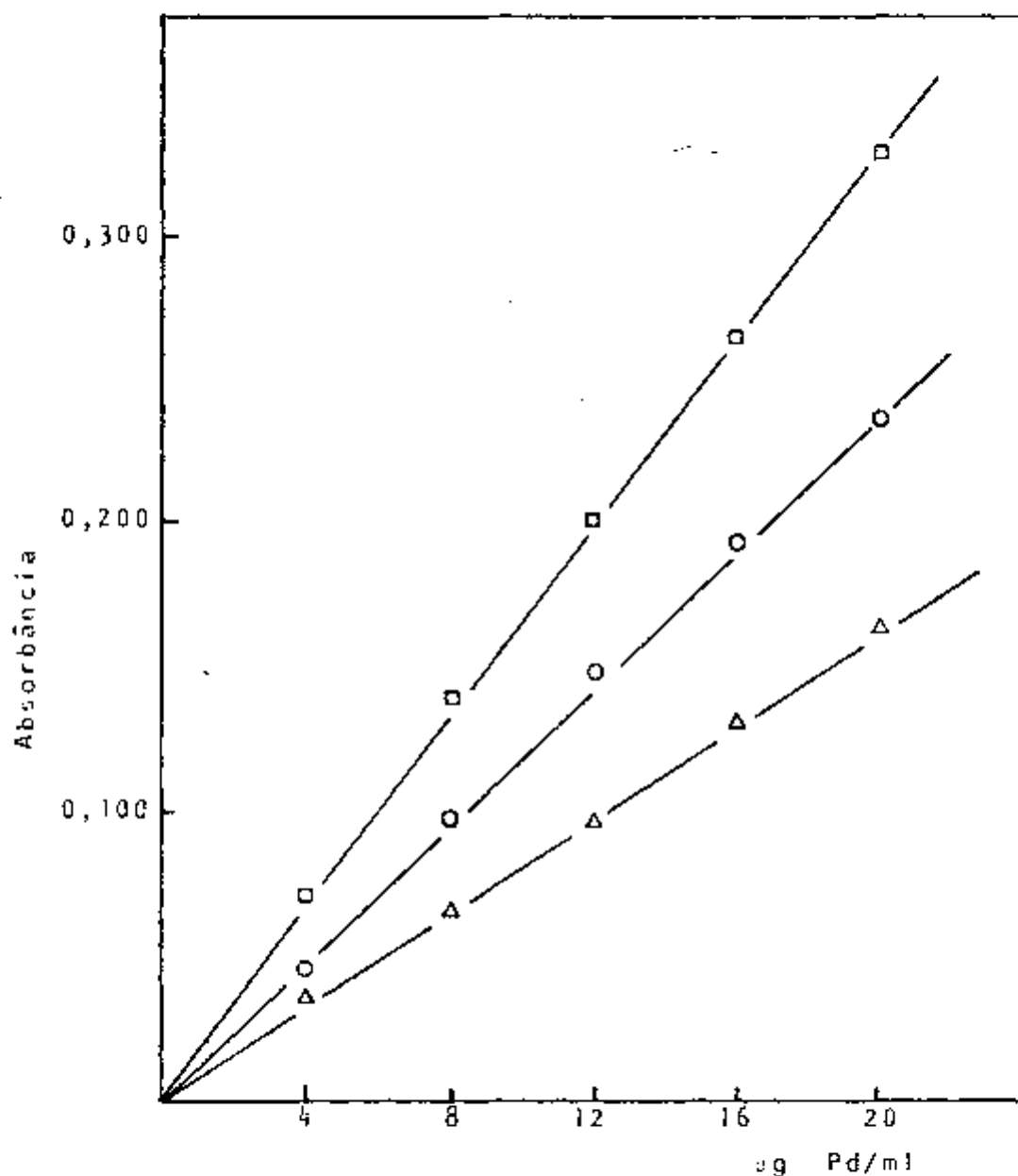


FIGURA 24 - Curvas de calibração para paládio(II) por espectrofotometria de absorção atômica.

λ_{Pd} : 244,8 nm

○ - fase aquosa: Pd(II) em HNO_3 0,1 M

△ - fase aquosa: Pd(II) em HNO_3 0,06 M - NaN_3 0,4 M

□ - fase orgânica: TOA 5%-benzeno após extração de Pd^{2+} -azoteto

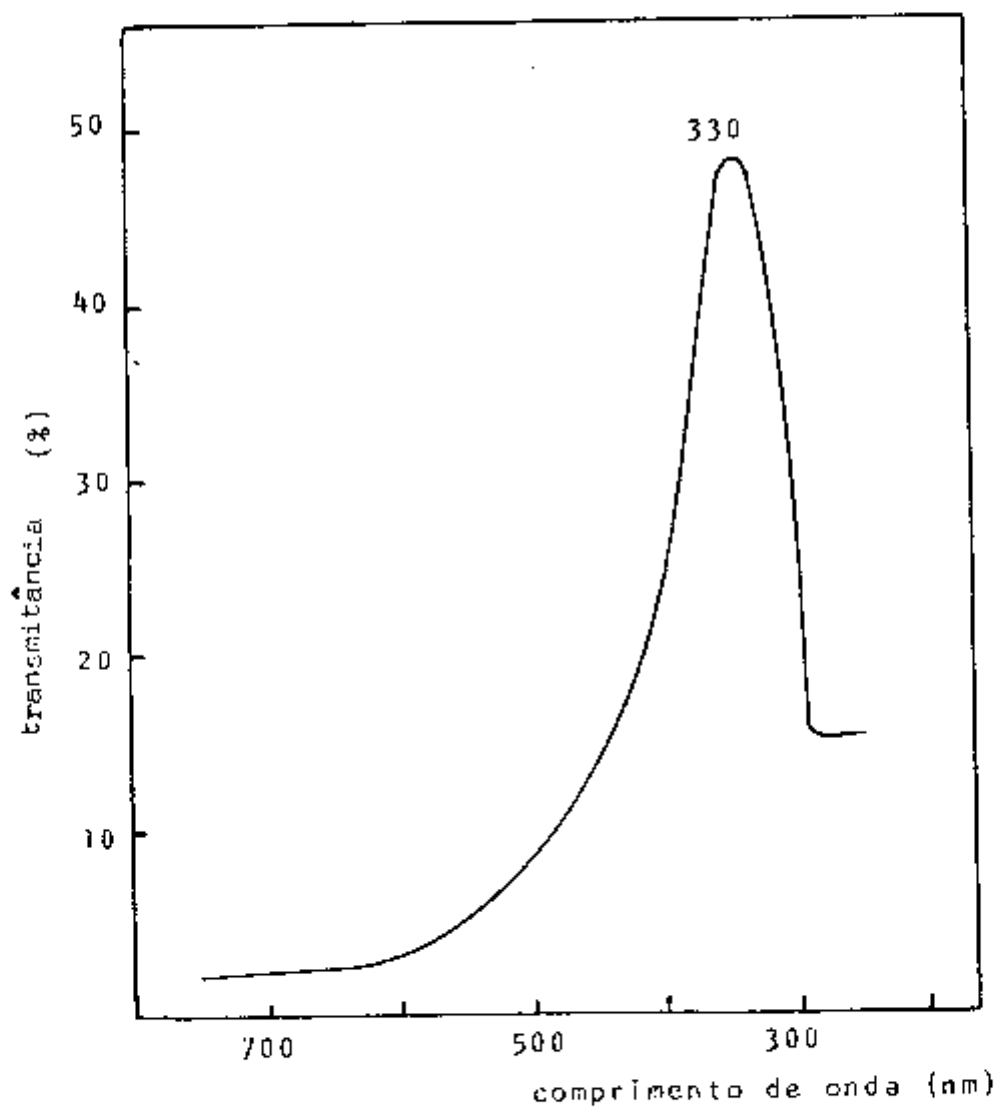


FIGURA 25 - Espectro de absorção molecular para Pd^{2+} - azoteto-TOA-benzeno.

Paládio foi eliminado após complexação com tiourêia conforme item III.3.2., formando complexos catiônicos não extraíveis pela amina, comportamento este oposto ao do íon urânio.

IV.20.7 - Conclusões

Dos resultados obtidos pode-se concluir que:

1 - Paládio é muito bem extraído (-96%) em HNO_3 (0,01 - 1,0 M) e sistemas $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$ e $\text{HClO}_4\text{-NaN}_3$ para relações molares de N_3^- livre/ Pd^{2+} de 200 a 17500 e pH 3,7 - 6,7; em HClO_4 a extração diminui com o aumento da concentração deste ácido (0,01 - 1,0 M).

2 - Paládio é excelentemente extraído de matriz de tório, não havendo interferência desta, até relação molar de $\text{Th}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$ estudada (3590).

IV.21 - Ouro

IV.21.1 - Reações dos íons Au^{3+} com azoteto

Na literatura foram encontrados alguns trabalhos sobre a formação de complexos entre os íons Au^{3+} e azoteto. Entre eles podem ser citados o de CLEM e HUFFMAN⁽¹⁷⁾, que por estudos espectrofotométricos descreveram o complexo $\text{Au}(\text{N}_3)_4^-$, que possui máximo de absorção em 325 nm em H_2O e 330 nm em álcool butílico. Inicialmente forma-se o $\text{Au}(\text{N}_3)_2^-$, seguido de $\text{Au}(\text{N}_3)_4^-$. Em um outro trabalho⁽¹⁶⁾, estudaram a extração com clorofórmio, em solução quase neutra, de complexos de ouro-piridina-azoteto. Ouro em presença de piridina ou de azoteto não é extraído com clorofórmio.

SCHMIDTKE e GARTHOFF⁽⁷⁵⁾, sintetizaram e isolaram o complexo $\text{Au}(\text{N}_3)_4^-$. BECK e colaboradores⁽⁸⁾ também identificaram por métodos espectrofotométricos, em solução aquosa, a formação do $\text{Au}(\text{N}_3)_4^-$. Citam a possível formação de $\text{Au}(\text{N}_3)_2^-$.

Baseado nesses trabalhos, resolveu-se estudar o comporta

mento de extração desses complexos aniônicos, utilizando como agente extrator a tri-n-octilamina diluída em benzeno.

IV.21.2 - Extração de Au(III) em HNO_3 e $\text{HNO}_3\text{-NaN}_3$

Foram realizados experimentos objetivando a extração dos complexos aniônicos de Au^{3+} -azoteto, variando-se as concentrações em HNO_3 e NaN_3 . A extração e demais condições são mostradas na tabela 53.

A solução aquosa contendo ouro é de coloração fracamente amarela. Após a adição de NaN_3 , há um aumento dessa coloração, evidenciando formação dos complexos entre os íons Au^{3+} e azoteto.

Analisando-se os resultados da tabela 53, observa-se que a extração de ouro no sistema HNO_3 - NaN_3 varia de 95 a 98% para relação molar N_3^- livre/ Au^{3+} de 700 a 45000 e pH 3,7 - 6,6; em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) a extração também é boa, alcançando 96%.

IV.21.3 - Extração de Au(III) em HClO_4 e sistema HClO_4 - NaN_3

Realizaram-se experimentos de extração de complexos de ouro em HClO_4 e sistema HClO_4 - NaN_3 , por variação de suas concentrações. A extração e demais condições estão indicadas na tabela 54.

Os resultados da tabela 54 mostram que ouro é eficientemente extraído em HClO_4 (0,01 - 1,00 M) e sistema HClO_4 - NaN_3 , para relação molar N_3^- livre/ Au^{3+} na faixa de 700 a 52000.

IV.21.4 - Extração de Au(III) em presença de tório

Realizou-se estudo de interferência de tório na extração dos complexos de Au^{3+} -azoteto, mantendo-se constante a concentra-

TABELA 53 - Extração de ouro em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3^-

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5%
 - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Au = 0,025 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Au}^{3+}$ | Extração de ouro (%) |
|-----------------------|--|-----|--|----------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 788 | 96,8 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 6 304 | 97,6 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 1 576 | 96,7 |
| 0,12 | 2,0 | 4,7 | 2 364 | 96,6 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 2 364 | 97,2 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 5 516 | 97,3 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 9 069 | 97,7 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 3 152 | 97,4 |
| 0,06 | 6,0 | 5,4 | 1 970 | 96,7 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 22 064 | 97,2 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 13 396 | 97,8 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 3 546 | 98,3 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 21 276 | 97,4 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 35 461 | 98,0 |
| 0,80 | 13,3 | 5,8 | 29 156 | 96,6 |
| 1,20 | 20,0 | 5,9 | 44 917 | 96,7 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 12 608 | 98,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 25 610 | 97,5 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 39 007 | 96,8 |
| - | - | 1,9 | - | 96,0 |
| - | - | 1,6 | - | 95,0 |
| - | - | 1,1 | - | 95,6 |
| - | - | 0,9 | - | 95,8 |

TABELA 54 - Extração de Au(III) em HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$.
 Vol.F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Au = 0,025 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Au}^{3+}$ | Extração de ouro (%) |
|-----------------------|---|-----|--|----------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 788 | 97,1 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 6 304 | 97,9 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 19 700 | 97,8 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 2 364 | 98,3 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 9 069 | 98,0 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 22 064 | 98,1 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 3 546 | 96,8 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 35 461 | 98,2 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 12 608 | 97,8 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 25 610 | 97,7 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 39 007 | 96,9 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 52 009 | 97,4 |
| - | - | 1,9 | - | 96,0 |
| - | - | 0,9 | - | 94,0 |
| - | - | 0,1 | - | 90,8 |

ção em ouro, e variando-se a de tório. A tabela 55 mostra os resultados.

Pelos dados de extração da tabela 55, verifica-se que ouro é muito bem extraído em presença de tório até relação molar $\text{Th}^4/\text{Au}^{3+}$ igual a 7000; para maiores valores dessa relação, observa-se diminuição de extração. Nota-se também que a não utilização de azoteto para a complexação proporciona pouca extração de ouro, provavelmente devido a interferência de tório na extração dos nitrato complexos de ouro.

TABELA 55 - Extração de Au(III) em presença de tório.

Vol. F.A. = 10,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 min.; pH F.A. = 2,8 ;
Au = 0,025 mg

| Th(NO ₃) ₄ (M) | NaN ₃ (M) | Relação molar Th ⁴⁺ /Au ³⁺ | Au/Th (ppm) | Extração de ouro (%) |
|--|-------------------------|---|----------------|----------------------------|
| 0,009 | 0,04 | 709 | 1 197 | 98,6 |
| 0,027 | 0,07 | 2 127 | 399 | 99,0 |
| 0,045 | 0,11 | 3 545 | 239 | 98,4 |
| 0,091 | 0,24 | 7 169 | 120 | 97,9 |
| 0,140 | 0,34 | 11 030 | 77 | 85,6 |
| 0,180 | 0,50 | 14 182 | 60 | 74,8 |
| 0,270 | 1,00 | 21 273 | 40 | 51,1 |
| 0,045 | - | 3 545 | 239 | 21,0 |
| 0,091 | - | 7 169 | 120 | 9,3 |

IV.21.5 - Curvas de calibração para Au(III) por espectrofotometria de absorção atômica

Foram construídas curvas padrões para ouro por espectrofotometria de absorção atômica. As retas em HNO₃ 0,1 M, HNO₃ 0,04M - NaN₃ 0,1 M e da fase orgânica após extração dos complexos de Au³⁺-azoteto, são mostradas na figura 26.

IV.21.6 - Espectro de absorção molecular

Preparou-se solução contendo 0,25 mg de ouro, NaN₃ 0,14M e relação molar N₃⁻ livre/Au³⁺ igual a 867; fez-se extração com TOA 5%-benzeno e registrou-se espectro de absorção molecular da fase orgânica contra o branco, mostrado na figura 27, usando célula de quartzo de 1,0 cm e abertura de fenda em 0,10 mm.

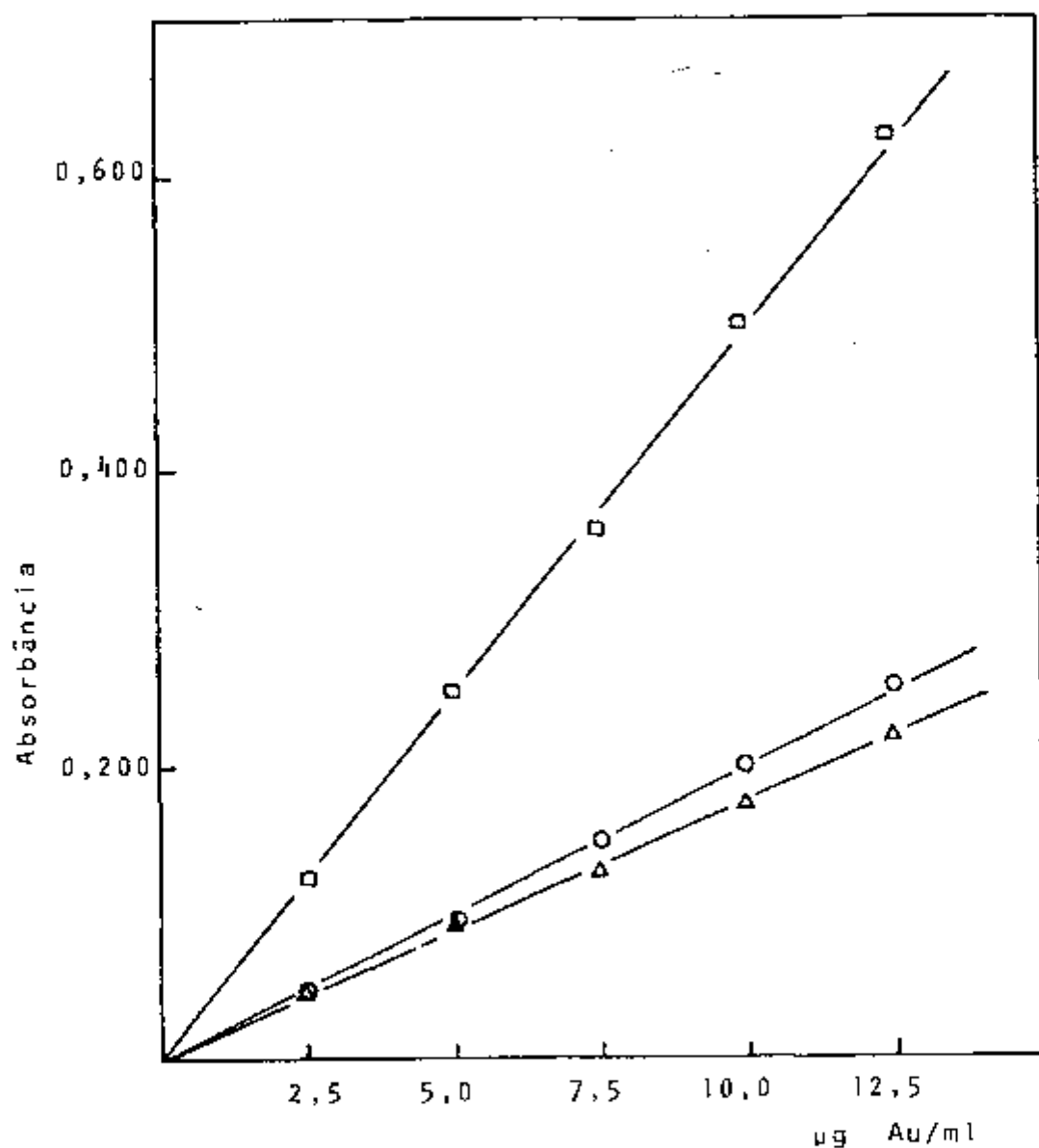


FIGURA 26 - Curvas de calibração para ouro(III) por espectrofotometria de absorção atômica.

λ_{Au} : 242,8 nm

○ + fase aquosa: Au(III) em HNO_3 0,1 M

Δ + fase aquosa: Au(III) em HNO_3 0,04 M - NaN_3 0,1 M

□ + fase orgânica: TOA 5%-benzeno após extração de Au^{3+} -azoteto

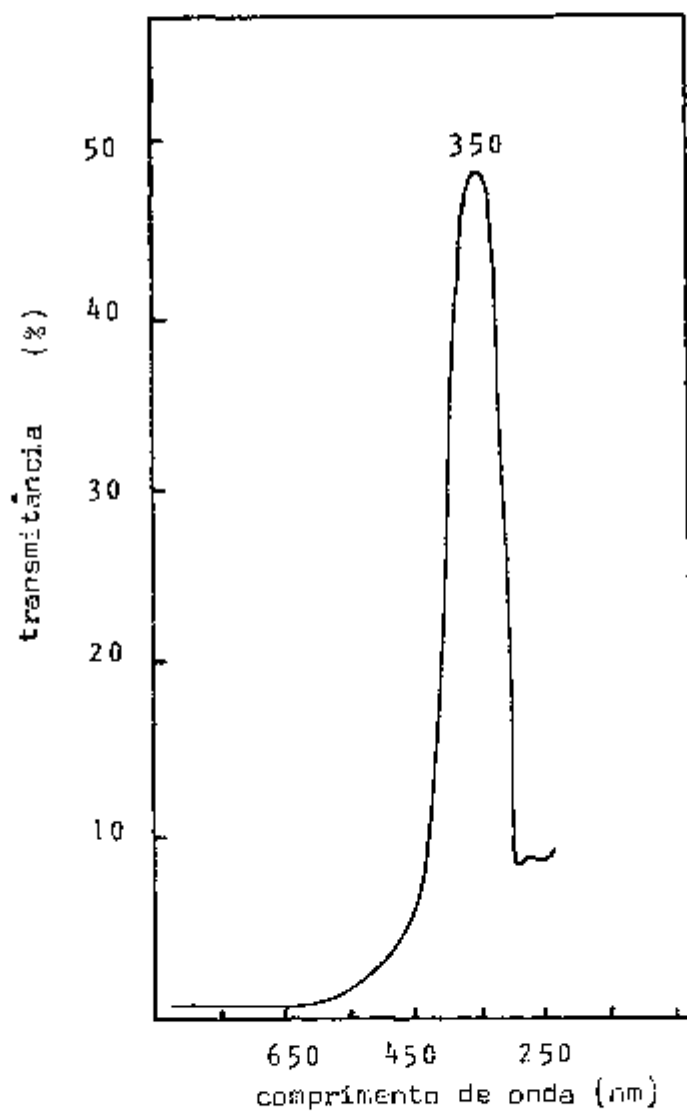


FIGURA 27 - Espectro de absorção molecular para Au³⁺-azoteto.

Este elemento forma complexos coloridos com os íons azoteto e interferirá na determinação de urânio por espectrofotometria de absorção molecular, mostrado em IV.4.10.1. Ouro foi eliminado após complexação com tiourêia conforme item III.3.2, formando complexos catiônicos não extraíveis pela amina, comportamento este oposto ao do íon urânio.

IV.21.7 - Conclusões

Dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- 1 - Ouro é muito bem extraído (95-98%) em HNO_3 (0,01 - 0,1 M), HClO_4 (0,01 - 1,0 M) e sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ para relação molar de $\text{N}_3^- / \text{Au}^{3+}$ na faixa de 700 a 52000 e pH 3,7 - 6,6.
- 2 - Em presença de tório não há interferência desta matriz até relação molar de $\text{Th}^{4+} / \text{Au}^{3+}$ igual a 7000; para valores maiores desta relação há diminuição de extração. Em meio nítrato, sem a adição de azoteto, mas na presença de tório, a extração é fortemente reprimida.

IV.22 - Platina

IV.22.1 - Reações dos íons Pt^{4+} e Pt^{2+} com azoteto

Dos raros trabalhos existentes na literatura sobre a formação de complexos entre íons platina e azoteto, podem ser citados o de SCHMIDTKE e GARTHOFF⁽⁷⁵⁾ e CLEM e colaboradores⁽⁸⁾, que sintetizaram e isolaram os complexos $\text{Pt}(\text{N}_3)_6^{2-}$ e $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$.

CLEM e HUFFMAN⁽¹⁶⁾ fizeram estudos de extração com clorofórmio em solução quase neutra de complexos de platina-piridina-azoteto. Platina em presença de piridina ou azoteto não é extraído em clorofórmio.

BOWMAN⁽¹⁰⁾, BOWMAN e DOR!⁽⁹⁾ sintetizaram e estudaram pro

priedades físicas de alguns azido complexos de platina.

Fez-se o estudo do comportamento de extração desses complexos aniônicos, usando como extrator a tri-n-octilamina diluída em benzeno.

IV.22.2 - Extração de Pt(IV) em HNO_3 e $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$

Foram realizados experimentos visando a extração dos complexos aniônicos de platina-azoteto, variando-se as concentrações em HNO_3 e NaN_3 . A extração e demais condições são mostradas na tabela 56.

Após a adição de NaN_3 as soluções adquirem coloração amarela, evidenciando a formação de complexos entre os íons Pt^{4+} e azoteto.

Analisando-se os resultados da tabela 56, têm-se que platina (IV) é muito bem extraída em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) e sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ para relação molar $\text{N}_3^- / \text{Pt}^{4+}$ na faixa de 39 a 2200 e pH 3,7 - 6,6.

IV.22.3 - Extração de Pt(IV) em HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$

Foram realizados estudos de extração de complexos de platina nos sistemas HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$, variando-se suas concentrações. A extração e condições desses experimentos estão indicadas na tabela 57.

Pelos resultados da tabela 57 conclui-se que platina (IV) é muito bem extraída (96-98%) no sistema $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ para relações molares de $\text{N}_3^- / \text{Pt}^{4+}$ na faixa de 39 a 2500 e pH 3,7 - 6,7. Em HClO_4 (0,01 - 1,0 M), a extração é nula, o que vem corroborar os resultados dos experimentos do item anterior, ou seja, platina é extraída como complexo aniônico formado com os íons azoteto.

TABELA 56 - Extração de platina em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Pt = 0,5 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Pt}^{4+}$ | Extração de platina (%) |
|-----------------------|--|-----|--|-------------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 39 | 96,9 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 312 | 98,1 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 78 | 96,7 |
| 0,12 | 2,0 | 4,6 | 117 | 97,1 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 975 | 96,5 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 117 | 96,2 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 | 273 | 97,3 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 449 | 96,4 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 156 | 96,5 |
| 0,06 | 6,0 | 5,4 | 97 | 97,1 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 1 092 | 96,7 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 | 663 | 97,0 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 176 | 96,6 |
| 0,60 | 10,0 | 5,6 | 1 053 | 96,4 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 1 756 | 97,9 |
| 0,80 | 13,3 | 5,8 | 1 443 | 96,6 |
| 1,20 | 20,0 | 5,9 | 2 224 | 96,8 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 624 | 96,3 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 1 268 | 97,8 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 1 931 | 97,8 |
| - | - | 1,9 | - | 96,0 |
| - | - | 1,6 | - | 96,3 |
| - | - | 1,1 | - | 96,2 |
| - | - | 0,9 | - | 96,1 |

TABELA 57 - Extração de platina (IV) em HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$
 Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Pt = 0,5 mg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Pt}^{4+}$ | Extração de platina (%) |
|-----------------------|---|-----|--|-------------------------------|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 | 39 | 96,1 |
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 312 | 97,8 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 975 | 97,5 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 117 | 97,0 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 449 | 96,9 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 1 092 | 97,0 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 176 | 96,7 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 1 756 | 97,0 |
| 0,33 | 33,0 | 6,2 | 624 | 95,8 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 1 268 | 98,1 |
| 1,00 | 100,0 | 6,6 | 1 931 | 97,7 |
| 1,33 | 133,0 | 6,7 | 2 575 | 98,0 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,1 | - | 0,0 |

IV.22.4 - Extração de Pt(IV) em presença de tório

Realizou-se estudo de interferência de tório na extração dos complexos de Pt^{4+} -azoteto, mantendo-se constante a concentração em platina e variando-se a de tório, como indicada na tabela 58.

Analisando-se os resultados da tabela 58, conclui-se que platina (IV) é muito bem extraída em presença de tório até as condições estudadas, ou seja, até relação molar de $\text{Th}^{4+}/\text{Pt}^{4+}$ igual a 527; em meio nitrato, sem a adição de azoteto e na presença de tório, há interferência dessa matriz, diminuindo a extração de platina.

TABELA 58 - Extração de Pt(IV) na presença de tório.

Vol. F.A. = 10,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 - C₆H₆; tempo de contato = 1,0 min.; pH F.A. = 2,8 ;
 Pt = 1,0 mg

| Th(NO ₃) ₄ (M) | NaN ₃ (M) | Relação molar Th ⁴⁺ /Pt ⁴⁺ | Pt/Th (ppm) | Extração de platina (%) |
|--|-------------------------|---|----------------|-------------------------------|
| 0,009 | 0,04 | 18 | 47 893 | 93,8 |
| 0,027 | 0,07 | 53 | 15 964 | 95,2 |
| 0,045 | 0,11 | 88 | 9 578 | 96,1 |
| 0,091 | 0,24 | 177 | 4 782 | 94,1 |
| 0,140 | 0,34 | 273 | 3 079 | 93,7 |
| 0,180 | 0,50 | 351 | 2 395 | 95,8 |
| 0,270 | 1,00 | 527 | 1 596 | 94,7 |
| 0,027 | - | 53 | 15 964 | 81,3 |
| 0,180 | - | 351 | 2 395 | 33,2 |

IV.22.5 - Curvas de calibração para platina por espectrofotometria de absorção atômica

Foram construídas curvas padrões para a determinação de platina por espectrofotometria de absorção atômica. Na figura 28 têm-se as retas em HNO₃ 0,1 M e fase orgânica após extração dos complexos de platina-azoteto.

IV.22.6 - Espectro de absorção molecular

Preparou-se solução contendo 1,5 mg de platina, NaN₃ 0,4 M e relação molar N₃⁻ livre/Pt⁴⁺ igual a 501. Fez-se extração com TOA 5%-benzeno e registrou-se espectro de absorção molecular da fase orgânica contra a fase orgânica do branco, mostrado na figura 29, utilizando célula de quartzo de 1,0 cm e abertura de fenda em 0,10 mm.

Este elemento forma complexos coloridos com os íons azote

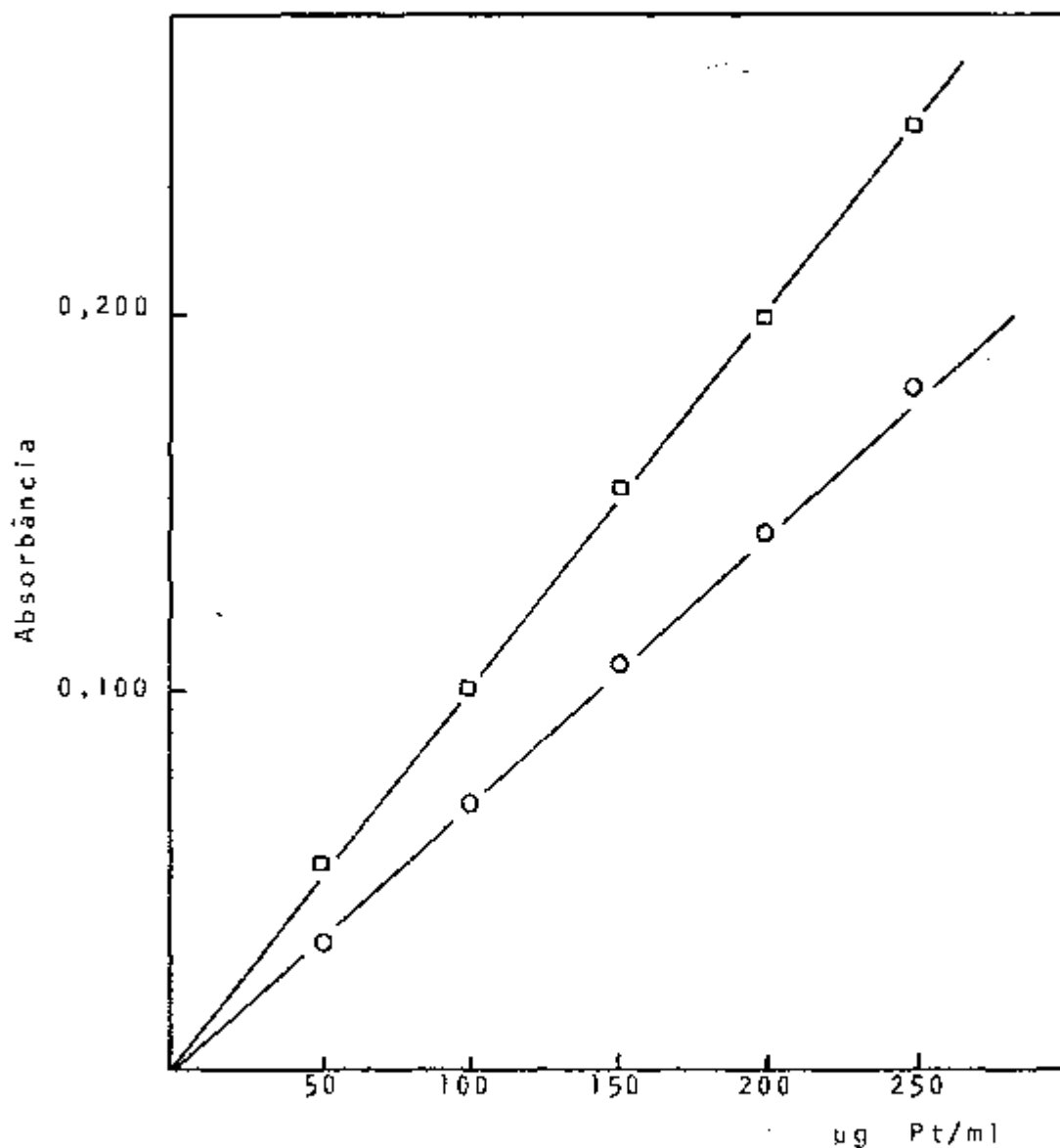


FIGURA 28 - Curvas de calibração para platina por espectro
fotometria de absorção atômica.

λ_{Pt} : 265,9 nm

○ - fase aquosa: Pt(IV) em HNO_3 0,1 M

□ - fase orgânica: TOA 5% -benzeno após extra-
ção de Pt^{4+} -azoteto

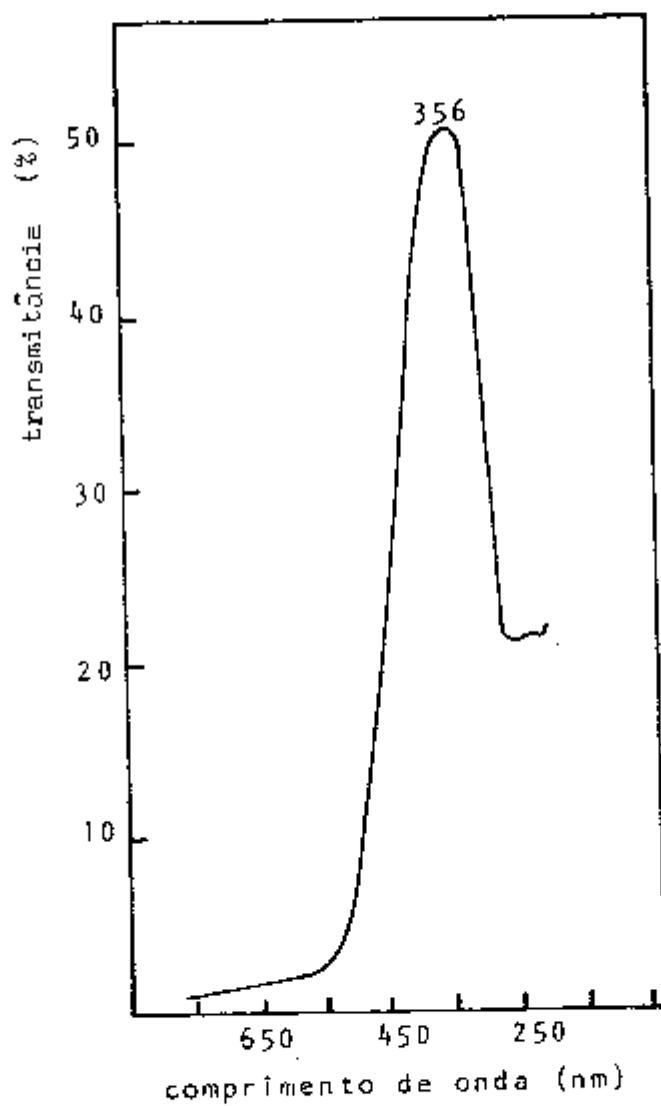


FIGURA 29 - Espectro de absorção molecular para Pt^{4+} -azoteto-TOA-benzeno.

to e interferirá na determinação de urânio por espectrofotometria de absorção molecular, mostrado em IV.4.10.1. Platina foi eliminada após complexação com tiouréia conforme Item III.3.2., formando complexos catiônicos não extraíveis pela amina, comportamento este oposto ao do íon urânio.

IV.22.7 - Conclusões

- 1 - Platina(IV) é muito bem extraída (96-98%) em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) e sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ para relações molares de N_3^- livre/ Pt^{4+} na faixa de 39 a 25000 e pH 3,7 - 6,7; em HClO_4 (0,01 - 1,0 M) a extração é nula.
- 2 - Em presença de matriz de tório, a extração é excelente até relação molar de $\text{Th}^{4+}/\text{Pt}^{4+}$ igual a 527; em meio nitrato, sem a adição de azoteto, há interferência do tório, havendo diminuição da extração de platina.

IV.23 - Zircônio

IV.23.1 - Reações dos íons Zr^{4+} com azoteto

Na literatura não encontrou-se trabalhos referentes à formação de complexos entre os íons Zr^{4+} e azoteto. Devido a existência de estudos do zircônio com o íon tiocianato (SCN^-), de comportamento semelhante ao azoteto (II.3), resolveu-se realizar experimentos visando a extração de complexos possivelmente formados entre os íons Zr^{4+} e azoteto.

Dentre os trabalhos citados para os complexos de Zr^{4+} -tiocianato, têm-se o de BAILEY e colaboradores⁽⁵⁾ que estudaram, por raios-x e infra-vermelho, o complexo $\text{Zr}(\text{SCN})_6^{2-}$.

IV.23.2 - Extração de Zr(IV) em HNO_3 e $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$

Foram realizados experimentos objetivando o estudo do comportamento de extração de zircônio em HNO_3 e $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$, por variação de suas concentrações. As condições de extração estão na tabela 59. O controle analítico dos experimentos se fez por espectrofotometria de absorção molecular, como indicado em III.3.4.

TABELA 59 - Extração de zircônio em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. = F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Zr = 10 μg

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Zr}^{4+}$ | Extração de zircônio (%) |
|-----------------------|--|-----|--|--------------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 7 299 | 94,6 |
| 1,33 | 1,3 | 3,5 | 15 055 | 93,6 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 1 825 | 98,0 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 22 810 | 99,7 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 2 737 | 98,7 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 10 493 | 98,9 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 3 650 | 99,1 |
| 0,06 | 6,0 | 5,4 | 2 281 | 98,8 |
| 0,33 | 6,6 | 5,4 | 12 774 | 99,7 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 25 547 | 99,8 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 4 106 | 98,9 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 41 058 | 97,8 |
| 0,12 | 12,0 | 5,7 | 5 018 | 97,9 |
| 0,20 | 20,0 | 6,0 | 8 668 | 97,6 |
| - | - | 1,9 | - | 20,1 |
| - | - | 0,9 | - | 12,0 |
| - | - | 0,1 | - | 0,0 |

De acordo com os dados da tabela 59, nota-se que zircônio é excelentemente extraído (97-99%) no sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$, para relação molar de $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Zr}^{4+}$ de 1800 a 25000 e pH 3,7 - 6,0 ;

em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) a extração diminui com a acidez, chegando a ser nula.

IV.23.3 - Extração de Zr(IV) em HClO_4 e sistema $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$

Realizaram-se estudos de extração de complexos de zircônio(IV)-azoteto, variando-se as concentrações em HClO_4 e NaN_3 . Os valores da extração são mostrados na tabela 60.

TABELA 60 - Extração de Zircônio em HClO_4 e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Zr = 10 μg .

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HClO}_4$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Zr}^{4+}$ | Extração de zircônio (%) |
|-----------------------|---|-----|--|--------------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 7 399 | 95,6 |
| 1,33 | 1,3 | 3,5 | 15 055 | 94,2 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 1 825 | 98,3 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 22 810 | 99,2 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 | 2 737 | 97,7 |
| 0,33 | 3,3 | 4,8 | 10 493 | 98,0 |
| 0,33 | 6,6 | 5,4 | 12 774 | 99,0 |
| 0,66 | 6,6 | 5,2 | 25 547 | 99,6 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 4 106 | 99,1 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 41 058 | 98,3 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 3,4 |
| - | - | 0,1 | - | 4,6 |

A solução contendo zircônio permaneceu incolor após a adição de NaN_3 .

Analisando-se os dados da tabela 60, verifica-se que zircônio é muito bem extraído no sistema $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ e pH 3,7 - 5,4; em HClO_4 (0,01 - 1,0 M), a extração é muito baixa.

IV.23.4 - Conclusões

Conclui-se que zircônio (IV) é eficientemente extraído (92 a 97%) nos sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$, para relação molar de N_3^- livre/ Zr^{4+} na faixa de 1800 a 25000; em HNO_3 (0,01 - 0,1M) é pouco extraído, e em HClO_4 (0,01 - 1,0 M) a extração é muito baixa, o que comprova a extração de complexos de Zr^{4+} - azoteto.

IV.24 - Háfnió

IV.24.1 - Reações dos íons Hf^{4+} com azoteto

Como para o zircônio, fizeram-se experimentos visando o comportamento de extração de complexos possivelmente aniônicos formados entre os íons Hf^{4+} e azoteto.

Na literatura não encontraram-se trabalhos referentes à formação desses complexos, mas devido a existência de pesquisas sobre os íons Hf^{4+} e tiocianato (SCN^-), de comportamento semelhante ao azoteto (11.3), resolveu-se realizar esses experimentos.

Dentre os trabalhos citados para os complexos de Hf^{4+} - tiocianato, têm-se o de BAILEY e colaboradores⁽⁵⁾, que estudaram por raios-X e infra-vermelho a espécie $\text{Hf}(\text{SCN})_6^{2-}$. TSYLOV e colaboradores⁽⁹⁵⁾ extraíram háfnió complexado com tiocianato de uma solução contendo zircônio.

IV.24.2 - Extração de $\text{Hf}(\text{IV})$ em HNO_3 e $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$

Realizaram-se experimentos visando o estudo do comportamento de extração de háfnió em HNO_3 e sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$, variando-se suas concentrações. O controle analítico dos experimentos se fez pela técnica de espectrofotometria de absorção molecular, indicado em 111.3.4. Os resultados e condições das extrações são mostrados na tabela 61.

TABELA 61 - Extração de Hf(IV) em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .
 Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% -
 - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Hf = 17,85 μg .

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH | Relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Hf}^{4+}$ | Extração de háfnió (%) |
|-----------------------|--|-----|--|------------------------------|
| 0,66 | 1,3 | 3,7 | 8 000 | 88,6 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 | 2 000 | 91,0 |
| 1,00 | 2,0 | 4,3 | 25 000 | 92,1 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 | 4 000 | 89,2 |
| 0,06 | 6,0 | 5,4 | 2 500 | 90,1 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 | 4 500 | 86,8 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 | 45 000 | 91,3 |
| 0,12 | 12,0 | 5,7 | 5 500 | 89,4 |
| 0,20 | 20,0 | 6,0 | 9 500 | 87,6 |
| 0,40 | 40,0 | 6,5 | 19 500 | 93,0 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 | 32 500 | 93,1 |
| - | - | 1,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,9 | - | 0,0 |
| - | - | 0,5 | - | 0,0 |
| - | - | 0,2 | - | 0,0 |

Considerando-se os resultados da tabela 61 têm-se que háfnió é bem extraído (85 a 93%) no sistema $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ para relação molar $\text{N}_3^- \text{ livre}/\text{Hf}^{4+}$ na faixa de 2000 a 45000 e pH 3,7 - 6,4; em HNO_3 (0,01 - 0,2 M), a extração é nula. Conclui-se que háfnió(IV) é bem extraído como complexo aniônico formado com os íons azoteto.

IV.25 - Európio

IV.25.1 - Reações dos íons Eu^{3+} com azoteto

Na literatura não encontraram-se trabalhos referentes à formação de complexos entre os íons Eu^{3+} e azoteto. Como existem estudos sobre a formação de complexos entre azoteto e algumas ter-

ras raras, como Pr, Nd, Sm^(23,24), e apesar de indicarem somente a formação de complexos positivos, $M(N_3)_2^+$, onde M: Pr, Nd e Sm, resolveu-se fazer um estudo do comportamento de extração de um dos elementos lantanídicos (európio). Trabalhou-se com radioeurópio, ^{152}Eu - ^{154}Eu .

IV.25.2 - Extração de Eu(III) em HNO_3 e HNO_3 - NaN_3

Foram realizados experimentos objetivando o estudo do comportamento de extração de complexos possivelmente formados entre os íons azoteto e Eu^{3+} , variando-se as concentrações em HNO_3 e NaN_3 . Os resultados são mostrados na tabela 62. O controle analítico foi feito por espectrometria gama conforme especificado em III.2.4.

Observou-se que a extração de európio(III) é nula em HNO_3 (0,01 - 0,1 M) e no sistema HNO_3 - NaN_3 para as condições estudadas.

IV.26 - Extração de espécies complexas metal-azoteto em presença de tório

Das espécies complexas metal-azoteto bem extraíveis pela tri-n-octilamina na presença de tório, encontraram-se, neste trabalho; U, Fe, Cu, Ag, Au, Pd, Pt e Zn.

Tendo as extrações desses metais sido realizadas individualmente, resolveu-se fazer experimentos de extração do conjunto, a fim de se conhecer a possibilidade de um método de determinação de tais elementos como impurezas em tório, um dos objetivos deste trabalho. As condições e resultados são mostrados na tabela 63.

Analisando-se a tabela 63, observa-se que os valores de extração dos elementos é correspondente aos obtidos para os experimentos realizados individualmente. Conclui-se, então, ser esse um bom método analítico para a determinação de alguns microgramas desses elementos impurezas, em matriz de tório puro.

TABELA 62 - Extração de Eurôpio em função das concentrações de HNO_3 e NaN_3 .

Vol. F.A. = 5,0 ml; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ; tempo de contato = 1,0 minuto; Traçador $\text{Eu}^{152-154}$ (atividade de 135 cps/ml).

Extração de eurôpio: nula em todos os experimentos.

| NaN_3 (M) | Relação molar $\text{NaN}_3/\text{HNO}_3$ | pH |
|-----------------------|--|-----|
| 0,10 | 1,3 | 3,7 |
| 0,10 | 1,7 | 4,2 |
| 0,12 | 2,0 | 4,7 |
| 0,10 | 2,5 | 4,6 |
| 0,20 | 3,3 | 5,0 |
| 0,28 | 4,7 | 5,3 |
| 0,10 | 5,0 | 5,2 |
| 0,06 | 6,0 | 5,4 |
| 0,40 | 6,7 | 5,4 |
| 1,00 | 10,0 | 5,4 |
| 0,10 | 10,0 | 5,5 |
| 0,66 | 66,0 | 6,4 |
| - | - | 1,9 |
| - | - | 1,6 |
| - | - | 1,1 |
| - | - | 0,9 |

IV.27 - Resultados gerais obtidos para as extrações em HNO_3 , HClO_4 e sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$

A tabela 64 reúne os resultados de extração em um estágio de todos os elementos estudados em HClO_4 , HNO_3 e sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ e $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$, utilizando como extrator a amina terciária de cadeia longa, tri-n-octilamina, diluída em benzeno.

TABELA 63 - Extração de espécies complexas metal-azoteto em presença de tório,
 pH F.A. = 2,8; F.O. : F.A. = 1 : 1; F.O. = TOA 5% - C_6H_6 ;
 F.A. = 10,0 ml; tempo de contato = 1,0 minuto

| Metal | $Th(NO_3)_4$ (M) | NaN_3 (M) | Relação molar Tório/metá | Metal/tório (ppm) | Extração de metal (%) |
|--------|---------------------|----------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| U-VI | 0,091 | 0,24 | 7 220 | 144 | 98,6 |
| | 0,180 | 0,50 | 14 281 | 71 | 98,0 |
| Fe-III | 0,091 | 0,24 | 1 017 | 239 | 98,6 |
| | 0,180 | 0,50 | 2 011 | 120 | 99,0 |
| Cu-II | 0,091 | 0,24 | 5 778 | 48 | 99,5 |
| | 0,180 | 0,50 | 11 429 | 24 | 54,3 |
| Zn-II | 0,091 | 0,24 | 29 748 | 19 | 91,6 |
| | 0,180 | 0,50 | 58 843 | 9 | 16,9 |
| Ag-I | 0,091 | 0,24 | 9 816 | 48 | 56,6 |
| | 0,180 | 0,50 | 19 416 | 24 | 55,8 |
| Pd-II | 0,091 | 0,24 | 1 210 | 383 | 99,0 |
| | 0,180 | 0,50 | 2 394 | 191 | 99,2 |
| Au-III | 0,091 | 0,24 | 7 169 | 120 | 98,1 |
| | 0,180 | 0,50 | 14 182 | 60 | 72,4 |
| Pt-IV | 0,091 | 0,24 | 177 | 4 782 | 93,5 |
| | 0,180 | 0,50 | 351 | 2 395 | 93,8 |

TABELA 65 - Extração dos elementos com TOA-benzeno em HNO_3 , HClO_4 e sistemas $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$, $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ e em presença de tório-azoteto.

| Elemento | HNO_3 | | $\text{HNO}_3 - \text{NaN}_3$ | | HClO_4 | | $\text{HClO}_4 - \text{NaN}_3$ | | Extração em presença de tório - NaN_3 - pH : 2,8 | |
|----------|----------------|--------------|---|--------------|-----------------|--------------|---|--------------|---|--------------|
| | pH | Extração (%) | Relação molar N_3^{2-} livre/metal | Extração (%) | pH | Extração (%) | Relação molar N_3^{2-} livre/metal | Extração (%) | Relação molar Th^{4+} /metal | Extração (%) |
| Th(IV) | - | - | 0,2 - 1,5 | 0,0 | - | - | - | - | - | - |
| U(VI) | - | - | 11 - 2222 | 93,8 - 99,2 | 0,1 - 1,9 | 2,1 - 4,0 | 11 - 47 | 93,8 - 97,6 | 4284 - 28563 | 90,5 - 97,6 |
| Fe(III) | 0,9 - 1,9 | 0,0 | 75 - 3358 | 98,7 - 99,5 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 75 - 3694 | 98,8 - 99,4 | 302 - 3016 | 99,0 - 99,8 |
| Cd(II) | - | - | 5618 - 279494 | 0,0 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 64607 - 370787 | 0,0 | - | - |
| Cu(II) | 0,9 - 1,9 | 0,0 | 75 - 15079 | 87,3 - 99,8 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 794 - 14286 | 85,0 - 99,7 | 571 - 5778 | 99,5 - 99,8 |
| Ni(II) | 0,9 - 1,9 | 0,0 | 59 - 4404 | 0,0 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 59 - 4404 | 0,0 | - | - |
| Cr(III) | 0,9 - 1,9 | 0,0 | 1170 - 1950 | 13,5 - 27,0 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 1170 - 1950 | 14,2 - 24,6 | - | - |
| Cr(VI) | 0,9 - 1,6 | 90,1 - 91,4 | 26 - 1170 | 68,7 - 98,8 | - | - | - | - | - | - |
| Ti(III) | 0,5 - 1,9 | 0,0 | 102 - 5058 | 0,0 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 460 - 7644 | 0,0 | - | - |
| Zn(II) | 0,9 - 1,9 | 0,0 | 3269 - 186335 | 60,0 - 91,4 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 14711 - 245178 | 80,2 - 93,1 | 8826 - 20595 | 92,6 - 90,3 |
| Pb(II) | 0,9 - 1,9 | 0,0 | 207 - 9325 | 0,0 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 207 - 15541 | 0,0 | - | - |
| Mn(II) | - | - | 137 - 6799 | 0,0 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 137 - 10919 | 0,0 | - | - |
| Mn(VII) | - | - | 137 - 2196 | 17,4 - 71,3 | - | - | - | - | - | - |
| Sr(II) | - | - | 11 - 178 | 0,0 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 11 - 178 | 0,0 | - | - |
| Hg(II) | 0,5 - 1,9 | 24,8 - 25,7 | 80 - 2289 | 78,3 - 87,6 | - | - | - | - | - | - |
| Bi(III) | 0,5 - 1,6 | 0,0 | 209 - 10355 | 0,0 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 209 - 13807 | 0,0 | - | - |
| Ru(III) | 0,5 - 1,9 | 0,0 | 30 - 556 | 92,6 - 99,5 | - | - | - | - | 5 - 136 | 10,3 - 12,1 |
| Co(II) | 0,9 - 1,9 | 0,0 | 2712 - 10613 | 78,4 - 49,0 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 2712 - 10613 | 18,4 - 40,2 | - | - |
| Ag(I) | 0,9 - 1,9 | 0,0 | 1078 - 61488 | 67,8 - 90,3 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 1078 - 48543 | 62,5 - 89,0 | 2912 - 4054 | 89,0 - 87,6 |
| Pd(II) | 0,9 - 1,9 | 96,0 - 96,6 | 266 - 13168 | 97,8 - 99,7 | 0,1 - 1,9 | 1,6 - 96,4 | 266 - 17558 | 98,7 - 99,6 | 119 - 3531 | 99,0 - 99,6 |
| Au(III) | 0,9 - 1,9 | 95,0 - 96,0 | 788 - 39007 | 96,6 - 98,3 | 0,1 - 1,9 | 90,0 - 96,2 | 788 - 52009 | 96,8 - 98,2 | 709 - 7149 | 99,0 - 97,9 |
| Pt(IV) | 0,8 - 1,9 | 96,0 - 96,4 | 39 - 2124 | 96,2 - 98,1 | 0,1 - 1,9 | 0,0 | 39 - 2575 | 95,8 - 98,1 | 18 - 527 | 93,8 - 96,1 |
| Zr(IV) | 0,1 - 1,9 | 1,0 - 20,1 | 1825 - 41058 | 93,6 - 99,8 | 0,1 - 1,9 | 1,0 - 4,6 | 1825 - 41058 | 94,2 - 99,6 | - | - |
| Hf(IV) | 0,2 - 1,9 | 0,0 | 2 - 45 | 87,4 - 93,1 | - | - | - | - | - | - |
| Eu(III) | 0,9 - 1,9 | 0,0 | - | 0,0 | - | - | - | - | - | - |

- Experimentos não realizados

x Traçador ^{152}Eu ^{154}Eu

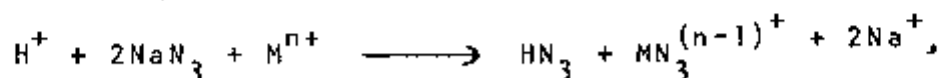
V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Algumas conclusões já foram comentadas no capítulo IV, após os experimentos de extração para cada elemento.

A técnica de extração com aminas oferece várias possibilidades para a separação química, considerando-se alguns fatores como a classe da amina, o seu diluente, a composição da fase aquosa e, principalmente, os numerosos sistemas aniônicos possíveis. Neste trabalho não foi explorada uma das propriedades das aminas, ou seja, sua estrutura, a qual melhora a seletividade de extração; fixou-se apenas, um representante da classe terciária para a extração de complexos aniônicos. Para as aminas terciárias, o número ótimo de carbono é 8, daí a escolha da tri-n-octilamina (TOA). Esta foi usada numa concentração de 5% (V/V), em experimentos de extração nos quais variavam sua concentração nos diluentes: benzeno, metil-isobutil-cetona, clorofórmio, ciclohexanona, acetato de etila e xileno. Escolheu-se o benzeno, por apresentar melhores resultados e ponto de ebulição mais baixo, permitindo sua destilação e concentração da fase orgânica mais comodamente, além de facilidade de compra.

Para a verificação das eficiências de complexação com azoteto e extração dos complexos, os experimentos foram realizados em meio nítrico e perclórico, estudando-se ainda a influência da matriz de tório. Estudou-se em nitrato em virtude de o tório obtido na Usina Piloto de Purificação do CEQ/IPEN encontrar-se nesse meio. Trabalhou-se em perclorato dada a pequena tendência desse íon formar complexos, podendo-se assim, avaliar com segurança a formação de complexos com o ligante azoteto (N_3^-). Este ânion é derivado dos halogenóides, pertencente ao grupo dos pseudohaletos.

A solução ácida, contendo o metal em estudo, era adicionada solução de NaN_3 até pH desejado, ocorrendo a reação:



com formação do ácido azotídrico volátil. Excesso de NaN_3 é requerido para a formação das espécies negativas. A seguir, extraía-se

com TOA 5%-diluente.

Fez-se determinação dos elementos por queima direta do extrato orgânico no espectrofotômetro de absorção atômica. Este procedimento se mostrou conveniente, pois, em meio orgânico ocorre um aumento na absorção dos elementos estudados, aumentando a sensibilidade do método de determinação. Outras técnicas utilizadas foram as de espectrofotometria de absorção molecular, espectrometria gama e fluorimetria.

A escolha da matriz de tório deveu-se ao seu comportamento de extração, pois entre tório, urânio e zircônio, todos de interesse nuclear, foi o tório que apresentou a menor extração no sistema TOA 5%- C_6H_6 - HNO_3 - H_2O em meio azoteto; urânio e zircônio são muito bem extraídos.

Os experimentos em presença de tório foram realizados para os elementos U, Fe, Cu, Zn, Ru, Pd, Ag, Au e Pt, cuja extração no sistema HNO_3 - NaN_3 foi superior a 87%. Fixou-se o valor do pH em 2,8 para evitar a precipitação de tório.

A amina foi pré-equilibrada com HNO_3 0,08 M; para ácido mais diluído haverá precipitação do tório e para ácido mais concentrado ocorrerá competição do ácido pela amina, havendo, portanto, diminuição de extração do elemento a ser estudado.

Fizeram-se experimentos de extração dos complexos de Fe^{3+} -azoteto e UO_2^{2+} -azoteto, objetivando um estudo das principais variáveis do processo de extração. Variaram-se os diluentes, concentração do agente extrator, tempo de contato, razão volumétrica das fases; obteve-se melhores resultados para TOA 5%-benzeno, tendo 1,0 minuto como tempo de contato e razão volumétrica das fases igual a 1.

Neste trabalho foi utilizado um outro complexante, a saber a tiouréia, que possui o poder de formar espécies positivas, não extraíveis pelo sistema amina-diluente. Isso foi feito a fim de eliminar os interferentes (Cu, Fe, Au, Pt e Pd) na determinação de urânio por espectrofotometria de absorção molecular.

O sistema mostrou-se excelente para a extração de U, Fe, Cu, Zn, Ru, Ag, Au, Cr(VI), Pd, Pt, Zr e Hf, razoável para Hg(II) e Mn(VII) e deficiente para Cr(III) e Co(II). Para Th, Cd, Ni, Tl(III), Pb(II), Mn(II), Sn(II), Bi e Eu(III) a extração foi nula. Os elementos extraíveis na presença de macroquantidade de tório,

sem interferência deste são: U, Fe, Cu, Zn, Ag, Pd, Au e Pt.

A reversão de urânio com solução de Na_2CO_3 foi quantitativa. Também para ferro a reversão foi total com HNO_3 de 0,1 a 1,0 M.

A formação de espécies coloridas em meio orgânico pode ser utilizada para determinação de alguns elementos por espectrofotometria de absorção molecular, como é o caso do urânio, extraído como UO_2^{2+} -azoteto. Como foi mostrado, o uso de tiourêla na fase aquosa complexa certos elementos que seriam coextraídos com o urânio, interferindo seriamente na sua determinação espectrofotométrica, casos típicos de Fe, Cu, Pd, Pt, Au e Ru, que colorem a fase orgânica. Esse método de determinação direta de urânio na fase orgânica foi abandonado por não alcançar a sensibilidade desejada, além de os picos dos íons NO_3^- e N_3^- estarem localizados em região próxima ao do urânio.

Para o controle dos experimentos de extração de urânio, utilizou-se o método de espectrofotometria de absorção molecular, usando arsenazo-III como complexante, após reversão de urânio com Na_2CO_3 ; este método é excelente para a determinação de urânio em baixa concentração, alcançando o limite desejado para este trabalho (30 ppm de urânio em tório).

Para a determinação de urânio com arsenazo-III fez-se necessário eliminar alguns microgramas de tório extraídos pela amina, por ser este elemento um forte interferente. Traços de tório podem ser eliminados da fase orgânica por lavagem desta com solução de HCl 6 M ou EDTA 0,01 M; escolheu-se HCl 6 M o qual não reverte o urânio. A extração de microquantidade de tório é devido, possivelmente, à amina terciária, que apesar de pura, contém traços de aminas primárias, ótimos extratores para este elemento.

Neste trabalho não foram realizados estudos sobre a possível hidrólise de alguns elementos, principalmente do urânio, mesmo trabalhando-se, em alguns experimentos em pH próximo a 7. Como a extração deste elemento pode ser considerada total, nas condições aqui estudadas, a ocorrência de hidrólise não foi observada. Provavelmente, no caso do urânio, o excesso de íons azoteto reprimiu a hidrólise.

Os elementos Sn(II), Mn(II), Ni, Cd e Tl(III), citados na literatura como formadores de complexos aniônicos com os íons azo-

teto e, portanto, passíveis de serem extraídos pela amina, não apresentaram este comportamento, nas condições experimentais deste trabalho.

V.1 - Aplicações

O conhecimento do comportamento de extração por aminas de vários elementos complexados pelo íon azoteto permite muitas aplicações para a química de separação e para a resolução de várias misturas de elementos.

Várias aplicações podem ser feitas e muitas outras sugeridas para campos de trabalhos os mais diversos. É possível, por exemplo, a extração e determinação de U, Fe, Cu, Zn, Ag, Pd, Au e Pt em matriz de tório, sem interferência desta.

A extração dos complexos formados com os elementos estudados e os íons azoteto pode ser usada para várias separações, como por exemplo:

- separação de rutênio de bismuto e tório, por extração do primeiro, permanecendo na fase aquosa o bismuto e tório;
- cádmio é um elemento que aparece frequentemente associado à prata e ao paládio. Mostramos que é possível reter cádmio na fase aquosa quando complexado com o íon azoteto, sendo paládio e prata extraídos pela amina;
- separação de U(IV) e Fe(III) de elementos não extraíveis no sistema azoteto, como Cd, Pb, Ni, Th, Tl, Mn(II), Sn e Eu;
- outras separações seguindo esta linha de trabalho são possíveis. Por exemplo, separação dos pares: Cd-Cu, Cu-Pb e Zn-Pb.

Logo, não ocorrendo extração de Th, Cd, Ni, Tl, Pb, Mn(II), Sn, Bi e Eu na presença de azoteto e extraíndo-se quase totalmente U, Fe, Cu, Zn, Ru, Ag, Au, Pd, Pt e Zr, muitas são as possibilidades de separação desses elementos uns dos outros.

A maioria dos elementos aqui estudados formam complexos aniônicos com azoteto, conforme levantamento bibliográfico prévio. Porém, foram realizados experimentos de extração com outros não citados na literatura: Zr, Hf, Bi e Eu, por considerarmos serem de grande importância em química analítica. Dos elementos que formam complexos com azoteto, citados na literatura e não ensaiados neste trabalho, estão: Ti, Ir, Rd, Mo, Sr, Pr, Nd, Sm e Cs, os quais poderão ser estudados posteriormente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ABRÃO, A. Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento. Instituto de Química. Universidade de São Paulo).
- 2 - ADEYEMI, S.A. Reaction between azide and $Ru(bipy)_2(NO)_x^{2+}$ ($x : Cl^-$, nitro and nitrite). Synthetic versatility of solvent intermediates. Diss. Abstr. Int., B, 34(9): 4264, 1974.
- 3 - ANTON, A.; DODD, J.G.; HARVEY JR., A.E. Spectrophotometric determination of azide with ferric perchlorate. Analyt. Chem., 32:1209-10, 1960.
- 4 - ATWOOD, J.M. & SNYDER, W.A. Plutonium recycle program annual report. Richland, wash., General Electric Co., 1959. (HW-6200).
- 5 - BAILEY, R.A.; MICHELSEN, T.W.; NOBILE, A.A. Zirconium (IV) and hafnium (IV) hexa-isothiocyanates. J. inorg. nucl. Chem., 32 : 2427-8, 1970.
- 6 - BARNEJEA; D. & SINGLE, T.P. J. Indian Chem. Soc., 39:353, 1962 apud SENISE, P. & NEVES, E.F.A. Data on the complexing power of azide ion with regard to several metal ions in aqueous solution. Anais Acad. bras. Cienc., 41:333-40, 1969.
- 7 - BECK, W. & FEHLHAMMER, W.P. Complexes of metals with nitrogen containing pseudohalide ligands. In: ADDISON, C.C. & SOWERBY, D.B., editores. MTP-International review of science, v.2: inorganic chemistry, sem local, editor, data. p.253-300.
- 8 - BECK, W.; FEHLHAMMER, W.; POELLMANN, P.; SCHUIERER, E.; FELDL, K. Pseudohalo metal compounds. XVIII. Preparations, ir, and electrons spectra of azido-metal complexes. Chem. Ber., 100:2335-61, 1967.

- 9 - BOWMAN, K. & DORI, Z. Some azido complex of nickel (II) , palladium (II), and platinum (II). Inorg.Chem., 9:395-7 , 1970.
- 10 - BOWMAN, K.S. Azido complexes of nickel (II), palladium (II), and platinum (II). Iron (II) complexes as models for myoglobin Diss.Abstr.Int., 8, 35(6):2638, 1974 apud Chem. Abstr., 83:79844c, 1975.
- 11 - BRIL, K.J.; HOLZER, S.; RETHY, B. Photometric titration of thorium and the rare earths with (ethylene dinitrilo) tetraacetic acid. Analyt.Chem., 31:1353-7, 1959.
- 12 - CALLERI, G.; GEOFFROY, A.; ARROYO SUAREZ, J. Stripping of plutonium from an organic tri-laurylamine solution, sem local, editor, data. (NP-11916, ETR-117) apud Nucl.Sci.Abstr., 18:39373, 1964.
- 13 - CENTANNI, F.A.; ROSS, A.M.; DeSESA, M.A. Fluorimetric determination of uranium. Analyt.Chem., 28:1651, 1956.
- 14 - CHIERICE, G.D. Potencialidades analíticas dos sistemas $UO_2^{2+}/N_3^- - UO_2^{2+}/SCN^-$. Estados de equilíbrio e novas idéias para tratamento de dados experimentais. São Paulo, 1979. (Tese de doutoramento. Instituto de Química. Universidade de São Paulo).
- 15 - CLEM, R.G. & HUFFMAN, E.H. Azide complexes of palladium(II). J.inorg.nucl.Chem., 27:365, 1965.
- 16 - CLEM, R.G. & HUFFMAN, E.H. Extraction of metal pyridine azides. Spectrophotometric determination of copper, nickel, and palladium. Analyt.Chem., 38:926-8, 1966.
- 17 - CLEM, R.G. & HUFFMAN, E.H. Spectrophotometric determination of gold with azide. Analyt.Chem., 37(9):1155-7, Aug.1966.
- 18 - CLEM, R.G. & HUFFMAN, E.H. Spectrophotometric determination of palladium with azide. Analyt.Chem., 37(1):86-9, Jan. 1965.

- 19 - CUTHBERT, F.L. Thorium production technology. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1958.
- 20 - DORI, Z. & ZIOLLO, F.R. Chemistry of coordinated azides. Chem.Rev., 73:247-54, 1973.
- 21 - DUKES, E.K. & WALLACE, R.M. Determination of hydrazoic acid and ferric ion by spectrophotometric measurement of the ferric azide complex. Analyt.Chem., 33:242-4, 1961.
- 22 - EGGHART, H.C. A study of nickel azido complex formation in aqueous solution. J.inorg.nucl.Chem., 31:1538-41, 1969.
- 23 - EL-ATRASH, A.M.; EL-SHAMY, H.K.; ABDEL-AZIZ, I.E. Metallic azides. VI. Stability of the azide complexes of praseodymium. J.Radioanal.Chem., 23:83-8, 1974.
- 24 - EL-EZALY, M.S. & ABDEL-AZIZ, I.E. Interaction of azide ions with light lanthanides. J.inorg.nucl.Chem., 37:2013-6, 1975.
- 25 - EL-SHAMY, H.K. & NASSAR, M.F. Studies on metallic azides. V. A study of cupric azide reaction. J.inorg.nucl.Chem., 16: 124-30, 1960.
- 26 - EL-SHAMY, H.K. & SHERIF, F.G. Studies on metallic azides. I. The nature and absorption properties of the ferric azide complex in aqueous solutions. Egypt.J.Chem., 1:35-46, 1958.
- 27 - EL-SHAMY, H.K. & SHERIF, F.G. Studies on metallic azides. Part II. Degree of ionization and equilibrium constant of ferric azide in dilute solutions. Egypt.J.Chem., 1:257-61, 1958.
- 28 - EL-SHAMY, H.K. & SHERIF, F.G. Studies on metallic azides. Part III. The structure of ferric azide complex and its dissociation in aqueous solution. Egypt.J.Chem., 2:217-27, 1959.
- 29 - EL-SHAMY, H.K. & SHERIF, F.G. Studies on metallic azides. Part IV. J.Chem.un.Arab.Repub., 3:197-208, 1960.

- 30 - EVANS, B.L.; YOFFE, A.D.; GRAY, P. Physics and chemistry of the inorganic azides. Chem.Rev., 59:515-68, 1959.
- 31 - FEHLHAMMER, W.P. & DAHL, L.F. Structural characterization of the di- μ -azido-bis (diazidopalladate (II)) anion, $\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6^{2-}$. Stereochemical similarity between stable bridging azide ligands of the N-diazonium type and terminal azide ligands. J.Am.chem.Soc., 94:3377-82, 1972.
- 32 - FEINSTEIN, H.I. The spectrophotometric determination of uranium by means of the azide ion. Analytica chim. Acta, 15:288-91, 1956.
- 33 - FORSTER, D. & HORROCKS JR., W.D. Synthesis and vibrational spectra of $\text{Co}(\text{N}_3)_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{N}_3)_4^{2-}$ and $\text{Sn}(\text{N}_3)_6^{2-}$. Inorg.Chem., 5:1510, 1966.
- 34 - FRANCO, D.W.; NEVES, E.F.A.; SENISE, P. The existence of mixed species in the cadmium (II) - azide nitrate system. J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 60:347-7, 1975.
- 35 - GEIGER, R.A. & SANDELL, E.B. Fluorimetric determination of zirconium with morin. Analytica chim. Acta, 16:346-54, 1957.
- 36 - GOLUB, A.M. & SAMOILENKO, V.M. Thiocyanate complex of lead. I. Formation of the simplest complexes. Ukrain.Khim.Zhur., 23: 17-21, 1957 apud Chem.Abstr., 51:10292i, 1957.
- 37 - GOLUB, A.M.; BABKO, I.A.; LEVITSKAYA, N.A. Thiocyanate complexes of bismuth. I. Potentiometric study of the $\text{Bi}^{+++}\text{-CNS}^-\text{-H}_2\text{O}$ system. Ukrain. Khim. Zhur., 25:570-2, 1959.
- 38 - GOLUB, A.M.; ROMANENKO, L.I.; SAMOILENKO, V.M. Thiocyanate complexes of lead. II. Composition and stability of anionic complexes. Ukrain.Khim.Zhur., 25:50-4, 1959. apud Chem.Abstr., 53:18724c, 1959.
- 39 - GRAY, P. Chemistry of the inorganic azides. Q.Rev.chem.Soc., 17:441-73, 1963.

- 40 - GUTMANN, V. & LEITMANN, O. Azidokomplexe in nicht-wässrigen Lösungen, 1. mitt: Co(II), Ni(II) und Cu(II) in acetonitril, trimethylphosphat und dimethylsulfoxid. Monatsh.Chem., 97: 926-46, 1966.
- 41 - GUTMANN, V.; LEITMANN, O.; SCHERHAUFER, A.; CZUBA, H. Azido complexes in nonaqueous solvents III. Ti(III), V(III), and Cr(III) in acetonitrile, propanediol 1,2-carbonate and trimethylphosphate. Monatsh.Chem., 98:188-9, 1967.
- 42 - HUNG-CH'í, C. & HUANG-HSIEN, H. Polarographic study of metal complexes. v. The Pb-thiocyanate system. K'ò Hsueh T'ung Pao:331, 1959 apud Chem.Abstr., 53:21343h, 1959.
- 43 - ICHIKAWA, F. & SHINOBU, U. Separation of uranium and protactinium from thorium by amine extraction. Bull.Chem. Soc.Japan, 33:569-75, 1960.
- 44 - IKUTA, A. Tecnologia de purificação de concentrados de tório e sua transformação em produtos de pureza nuclear. Estudo do sistema $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-TBP-varsol}$. São Paulo, 1976. (Dissertação de mestrado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo).
- 45 - ISHIRATA, T. et alii. J.At.Energy Soc.Japan, 4:307, 1962 apud Abrão, A. Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença da tioréia como agente complexante. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento. Instituto de Química. Universidade de São Paulo). p.5.
- 46 - KISPERT, R.C.; TOLOS, W.P.; RECTOR, J.W.; MUELLER, J.H.; LEIST, N.R. Development of a thorium purification system. In: BURGETT, R., editor. Summary technical report for the period October 1 - December 31, 1965. Cincinnati, Ohio, National Lead Co., Feb. 1966. p.1-22. (NLC0-970).
- 47 - KOLITSCH, W. & MUELLER, U. Chemistry of uranium hexachloride and uranium pentachloride azide. Z.anorg.allg.Chem., 410: 21-31, 1974.

- 48 - KRAUS, C.A. The ion-pair concept: its evolution and some applications. J.phys.Chem.(Washington), 60(2):129-41, Feb. 1956.
- 49 - KRISCHNER, V.H. & FRITZER, H.P. Darstellung und Rontgenographische Untersuchung des Kalium-Zink-Azides. Z.anorg.allg.Chem., 376:162, 1970.
- 50 - KRUMHOLZ, P. Aspectos da industrialização da monazita. Boim.Ass.bras.Metals, 5:545-51, 1949.
- 51 - LEDEN, I. & SCHOON, N.H. The solubility of silver azide and the formation of complexes between silver and azide ions. Trans.Chalmers Univ.Technol., 144:3-17, 1954.
- 52 - LIMA, G.R. Indústria de terras raras no Brasil: palestra realizada na XXI reunião anual da SBPC, Porto Alegre, julho 1969. (Apostila).
- 53 - MAGGIO, F.; ROMANO, V.; PELLERITO, L.; GIANGUZZA, A. Potentiometric determination of stability constants. System thorium (4+) ion-azide ion. Atti Accad.Sci.Lett.Arti (Palermo), 33(2):203-9, 1974.
- 54 - MAIN, A.R. Determination of uranium by reduction with stannous chloride. Analyt.Chem., 26:1507-9, 1954.
- 55 - MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Wiley, 1968. p.1037.
- 56 - MELLO, J.C.; URBAN, C.W.; LAGES, G.A.; BRITO, S.S. Introdução à geração núcleo-elétrica. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1968 (UFMG-Pub-472).
- 57 - MEYER, T.J. & MILLER, F.J. Reaction between azide ion and $\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NO})\text{Cl}^2$. J.Am.chem.Soc., 93:1294, 1971 apud Chem.Abstr., 74:119539a, 1971.

- 58 - MOLLER, H. Z.anorg.allg.Chem., 260:249, 1949 apud BECK, W. ; FEHLHAMMER, W. ; POELLMANN, P. ; SCHUIERER, E. ; FELDL, K. - Pseudohalo metal compounds. XVIII. Preparations, ir, and electron spectra of azido-metal complexes. Chem.Ber., 100:2335-61, 1967.
- 59 - MOORE, F.L. Liquid-liquid extraction with high-molecular - weight amines. Washington, D.C., National Academy of Sciences, 1960. (NAS-NS-3101).
- 60 - MORAES, S. Separação e concentração de microconstituintes em urânio por extração com aminas de alto peso molecular em meio HCl-KI. Determinação por espectrofotometria de absorção Atômica na fase orgânica. São Paulo, 1972. (Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo).
- 61 - MORAES, S. & ABRÃO, A. Technology of thorium purification . Analytical control of trace impurities in nuclear grade thorium by combination of amine extraction and atomic absorption techniques. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1975. (IEA-Pub-455).
- 62 - MORAES, S. ; CIPRIANI, M. ; ABRÃO, A. Separation of Cu, In, Fe and Sn from nuclear grade thorium by tri-n-octylamine-5M HCl and their determination by absorption spectrophotometry. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, mar. 1976. (IEA-Pub-406).
- 63 - NAIR, B, K.S. ; PHABHU, L.H. ; VARTAK, D.E. Spectrophotometric investigation of uranyl azide complex in aqueous solution. J.Sci.Ind.Research, 208, 1961 apud Chem.Abstr., 56:15147 , 1962.
- 64 - NEVES, E.F.A. Estudos sobre reação entre íons azoteto e cátions metálicos em meio aquoso. São Paulo, 1965. (Tese de doutoramento. Instituto de Química. Universidade de São Paulo).

- 65 - NEVES, E.F.A. & SANT'AGOSTINO, L. Potentiometric determination of the stability constant of zinc thiocyanate and zinc azide complexes. Analytica chim.Acta, 49:591, 1970.
- 66 - NEVES, E.F.A. & SENISE, P. Solubility study of copper (II) azide in aqueous sodium azide solutions of high ionic strength. J.inorg.nucl.Chem., 34:1915-22, 1972.
- 67 - NEVES, E.F.A.; OLIVEIRA, E.; SANT'AGOSTINO, L. Separation and spectrophotometric determination of azide. Analytica chim.Acta, 87:243-6, 1976.
- 68 - PATAI, S. The chemistry of the azido group. London, Wiley, 1971.
- 69 - PELLERITO, L. Potentiometric studies on azido complexes of the aquodimethyltin (IV) cation in aqueous solution. J. Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 54:405-9, 1974.
- 70 - ROBERSON, C.E. & AUSTIN, C.M. Colorimetric estimation of milligram quantities of inorganic azides. Analyt.Chem., 29:854-5, 1957.
- 71 - ROSENWASSER, H. Hydrazoic acid and the metal azides. Ft. Belvoir, Va., U.S. Army Engineer Research and Development Lab., 1958. (Report-1551-TR).
- 72 - ROMANO, V.; PIZZINO, T.; GIANGUZZA, A.; MAGGIO, F. Complex formation of bis (ethylenediamine) copper(II) with chloride, bromide, iodide, and azide ions. Inorg.Nucl.Chem.Lett., 1:177-83, 1975.
- 73 - SAINI, G. & OSTACOLI, G. Some complexes of azide ion with metal ions in solution. J.inorg.nucl.Chem., 8:346-52, 1958.
- 74 - SAVVIN, S.B. Analytical use of arsenazo III. Determination of thorium, zirconium and rare earth elements. Talanta, 8:673-85, 1961.

- 75 - SCHMIDTKE, H.H. & GARTHOFF, D. The electronic spectra of some noble metal azide complexes. J. Am. Chem. Soc., 89:1317, 1967.
- 76 - SEEWALD, D. & SUTIN, N. The kinetics of the formation of the monoazide complex of iron (III). Inorg. Chem., 2:643-5, 1963.
- 77 - SENISE, P. Sobre a reação entre íons de cobalto(II) e íons azoteto. São Paulo, 1955. (Livre docência. Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
- 78 - SENISE, P. On the reaction between cobalt (II) and azide ions in aqueous and aqueous-organic solutions. J. Am. Chem. Soc., 81:4196-9, 1959.
- 79 - SENISE, P. & GODINHO, O.E.S. Spectrophotometric study of cobalt(II) and nickel (II) monoazido complexes in aqueous solution. J. inorg. nucl. Chem., 32:3641, 1970.
- 80 - SENISE, P. & NEVES, E.F.A. Data on the complexing power of azide ion with regard to several metal ions in aqueous solution. Anais Acad. bras. Cienc., 41:333-40, 1969.
- 81 - SENISE, P. & NEVES, E.F.A. Formation constants of the tetrazido cuprate (II) and triazido cuprate (I) ions in sodium azide solutions of ionic strength 4.0. J. inorg. nucl. Chem., 34: 1923, 1972.
- 82 - SENISE, P. & NEVES, E.F.A. Polarographic characteristics of copper ions in azide solutions. Analytica chim. Acta, 48: 177, 1969.
- 83 - SENISE, P. & NEVES, E.F.A. Polarographic studies of aqueous solutions of metal and azide ions. I. The cadmium azide reaction. J. Am. Chem. Soc., 83:4146-8, 1961.
- 84 - SENISE, P. & NEVES, E.F.A. Solubility study of copper(II) azide in aqueous sodium azide solutions of low ionic strength. J. inorg. nucl. Chem., 33:351, 1971.

- 85 - SHERIF, F.G. & AWAD, A.M. Revaluation of the continuous variation method as applied to the uranyl azide complexes. J.inorg.nucl.Chem., 24:179-82, 1962.
- 86 - SHERIF, F.G. & AWAD, A.M. Spectrophotometric determination of uranium (VI) by the azide reaction. Analytica chim. Acta, 26:235-41, 1962.
- 87 - SHERIF, F.G. & AWAD, A.M. The structure of uranyl azide its instability constant in aqueous solutions. J.inorg.nucl.Chem., 19:94-100, 1961.
- 88 - SHERIF, F.G. & MICHAIL, K.F. Azide complexes of palladium (II) in solution. J.inorg.nucl.Chem., 25:999-1004, 1963.
- 89 - SHERIF, F.G. & DRABY, W.M. The structure of chromium azide: its instability constant in aqueous solutions. J.inorg.nucl.Chem., 17:152-8, 1961.
- 90 - SHERIF, F.G.; DRABY, W.M.; SADEK, H. Spectrophotometric study of the chromium (III) azide reaction. J.inorg.nucl.Chem., 24:1373-7, 1962.
- 91 - SHEVCHUK, I.A.; SIMONOVA, T.N.; KRAVTSOVA, Z.N.; PLUZHNIK, T. I.; GORSHKOVA, N.I. Different behavior of organic basis during the extraction of bismuth and iron from thiocyanate solution. Ukr.Khim.Zh., 41:959-62, 1975.
- 92 - SRIVASTAVA, T.N. & SINGH, N. Z.anorg.allg.Chem., 343:211, 1966 apud BECK, W.; FEHLHAMMER, W.; POELLMANN, P.; SCHUIERER, E.; FELDL, K. Pseudohalo metal compounds. XVIII. Preparations, ir, and electron spectra of azido-metal complexes. Chem. Ber., 100:2335-61, 1967.
- 93 - STAPLES, P.J. & TOBE, M.L. The preparation and properties of some azidobis (ethylenediamine) cobalt(III) salts. J. chem.Soc., 4:4812-20, 1960.
- 94 - SUZUKI, S. J.Chem.Soc.Japan, 73:150, 1952 apud SENISE, P. & NEVES, E.F.A. Data on the complexing power of azide ion with regard to several metal ions in aqueous solution. Anais Acad.bras.Cienc., 41:333-40, 1969.

- 95 - TSYLOV, Y.A.; ZELIKMAN, A.N.; SHOSTENKO, N.A.; LYUBUSHKINA, L.I.; KHOMYAKOVA, O.I. Extraction of hafnium as a thiocyanate from the chloride solutions of zirconium production. Izv.Vyssh.Uchebn.Zaved., Tsvetn Metall., 3:91-4, 1976 apud Chem.Abstr., 84:81485s, 1976.
- 96 - VOGT, G. Ber.Bunsenges, Physik Chem., 69:648, 1965 apud BECK, W.; FEHLHAMMER, W.; POELLMANN, P.; SCHUIERER, E.; FELDL, K. Pseudohalo metal compounds. XVIII. Preparations, ir, and electron spectra of azido-metal complexes. Chem.Ber., 100:2335-61, 1967.
- 97 - WAGNER, R.M. & TOWLE, L.H. Radiation stability of organic liquids: semi-annual report n° 3, 1958, for January 1 to June 30. sem local, editor, data. (AECU-4053)
- 98 - WAGNER, R.M. & TOWLE, L.H. Radiation stability of organic liquids: semi-annual report n° 4, 1958, for July 1 to December 31. sem local, editor, data. (AECU-4054).
- 99 - WAGNER, R.M. & TOWLE, L.H. Radiation stability of organic liquids: semi-annual report n° 5, 1959, for January 1 to June 30. sem local, editor, data. (AECU-4300).
- 100 - WALLAGE, R.M. & DUKES, E.K. A spectrophotometric study of the reaction between ferric ion and hydrazoic acid. J. phys. Chem. (Washington), 65:2094-7, 1961.
- 101 - WIBERG, E. & MICHAUD, H. Z.Naturforsch., 9b:495, 1954 apud ADDISON, C.C. & SOWERBY, D.B., editores. MTP-International review of science, v.2: inorganic chemistry. sem local, editor, data. p.253-300.
- 102 - WIBERG, E. & MICHAUD, H. Z.Naturforsch. 9b:500, 1954 apud BECK, W.; FEHLHAMMER, W.; POELLMANN, P.; SCHUIERER, E.; FELDL, K. Pseudohalo metal compounds. XVIII. Preparations, ir, and electron spectra of azido-metal complexes. Chem.Ber., 100:2335-61, 1967.

- 103 - ZIEGLER, M. Extraction of salts of iron, palladium, uranium, cobalt, chromium, and molybdenum. From their aqueous solutions. Ger., 1:57-78, 1959 apud Chem. Abstr., 55:4900i, 1961.
- 104 - ZIFFERENO, M. Proceedings of the ENEA. Eurochemic symposium on aqueous reprocessing chemistry for irradiated fuels Brussel, 1963. sem local, editor, data. (OECD-ENEA).

1870

1870