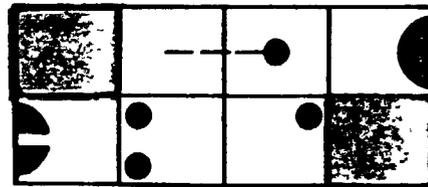
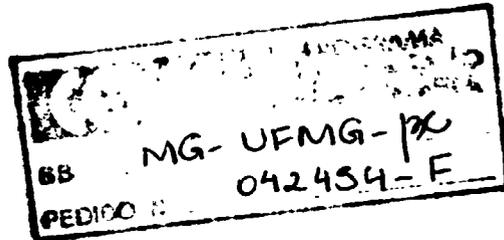


BR 91 27174

INIS-BR-2668

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA



ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA
DE TÓRIO COM ALTA PRECISÃO

Helena Eugenia Leonhardt Palmieri

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
no Curso de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares.

OK

ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA
DE TÓRIO COM ALTA PRECISÃO

Helena Eugenia Leonhardt Palmieri

Junho/1983

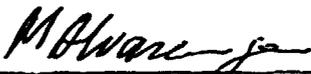
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

Análise Espectrofotométrica de Tório com Alta Precisão.

NOME DO AUTOR : Helena Eugênia Leonhardt Palmieri

Dissertação defendida e aprovada pela
banca examinadora, constituída dos Senhores:


Gláudia de Vilhena Schayer Sabino, M.Sc.


Moema Gonçalves de Alvarenga, Dra.

Orientador: 
Harry Gomes, M.Sc.

Belo Horizonte, 22 de dezembro de 1983
(Data defesa dissertação)

Este trabalho constitui uma
tarefa do programa de ativi
dades do Departamento de
Apoio Técnico do Centro de
Desenvolvimento da Tecnolo-
gia Nuclear da Nuclebrás.

A D. Lidia e Sr. Arthur (memória), meus pais,
ao Elcio Tadeu, meu marido, e
ao Gustavo, meu filho.

RESUMO

Propõe-se a determinação de tório com grande precisão e exatidão. A precisão requerida para a determinação de macroquantidades de tório no seu processamento é da ordem de 0,1%.

Depois de uma pesquisa na literatura pertinente, decidiu-se pela titulação espectrofotométrica com solução do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) usando alizarina S como indicador. Para se obter tal precisão adicionou-se uma quantidade de solução EDTA 0,025 M medida com precisão e completou-se a titulação com um volume de EDTA 0,0025 M inferior a 5 ml. Com os dados obtidos, mililitros de titulante adicionados e absorvância correspondente determina-se em geral, o ponto final graficamente.

O ajuste dos dados à curva foi feito pelo método dos mínimos quadrados usando o processo de minimização de Fletcher e Powell e um programa de computador, tendo sido determinados, além do ponto de equivalência, outros quatro parâmetros da titulação, isto é, a concentração do indicador, a absorvância do complexo metal-indicador, a constante de estabilidade do complexo metal-indicador e a do metal-EDTA.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Harry Gomes, pela orientação, pela paciência e boa vontade.

Ao Dr. Virgílio Mattos de Andrade e Silva - Superintendente do CDTN, Dr. Paulo de Carvalho Tofani - Chefe do Departamento de Apoio Técnico e ao Bel. Max Passos Ferreira - Chefe da Divisão de Química, por haverem permitido a realização desta tese dentro do programa de trabalho do CDTN.

A Marta Maria Avelar, pela colaboração e sugestão do tema.

A Cláudia de Vilhena Schayer Sabino, pela colaboração na parte de computação e estatística.

A Edil Reis, pela colaboração e sugestões.

A Maria das Graças Braga de Souza - a datilografia cuidadosa e pelo esforço em fazer o melhor.

A Soraya Sampaio Ferreira, pela perfuração do programa e de todos os dados.

Em especial, ao José Soares Martins, pelas idéias e ajuda nas montagens feitas, para a realização da parte experimental.

Ao Roberto Vicente Americano, pela confecção e montagens de peças usadas nos experimentos.

Ao pessoal da Seção de Documentação Técnica do CDTN, pelo pronto atendimento às solicitações.

Ao pessoal da Seção de Comunicação e Reprografia, pelo Xerox e composição deste trabalho.

Ao pessoal da Seção de Mecânica, pela execução dos desenhos.

A todos os colegas e amigos que, de algum modo, contribuíram.

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
2.1 (a) - Titulação de 15,2 ml de solução de nitrato de tório 0,00494 H com EDTA 0,1 M	23
(b) - Titulação de 15,2 ml de solução de EDTA 0,0148 M com solução de nitrato de tório 0,0148 H	23
2.2 - Fórmula estrutural do sal sódico do ácido 1,2 - diidroxiantraquinona - 3 - sulfônico (alizarina S)	27
2.3 - Diferentes formas estruturais apresentada pela alizarina S	28
2.4 - Absorção da alizarina S; variação com o pH	31
2.5 - Absorção do Th-ALS, variação com o pH	32
2.6 - Transmissão da alizarina S (A) e do tório-alizarina S (B)	33
2.7 - Validade da lei de Beer para o complexo tório - alizarina S	34
2.8 - Efeito do pH na exatidão das medidas	40
3.1 - Possíveis formas das curvas de titulação fotométrica	46
4.1 - Diagrama em blocos do programa principal	70
4.2 - Diagrama em blocos da sub-rotina DADOS	71
4.3 - Diagrama em blocos para a sub-rotina FUNC	72
4.4 - Diagrama lógico da sub-rotina FMFP	73
5.1 - Esquema da célula usada para a titulação espectrofotométrica	77
5.2 - Componentes básicos de um espectrofotômetro para titulação espectrofotométrica	78

ABSTRACT

An accurate and precise determination of thorium is proposed. Precision of about 0,1% is required for the determination of macroquantities of thorium when processed.

After an extensive literature search concerning this subject, spectrophotometric titration has been chosen, using disodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA) solution and alizarin S as indicator. In order to obtain such a precision, an amount of 0,025 M EDTA solution precisely measured has been added and the titration was completed with less than 5 ml of 0,0025 M EDTA solution. It is usual to locate the end-point graphically, by plotting added titrant versus absorbance.

The non-linear minimum square fit, using the Fletcher e Powell's minimization process and a computer programm. Besides the equivalence point other parameters of titration were determined: the indicator concentration, the absorbance of the metal-indicator complex, and the stability constants of the metal-indicator and the metal-EDTA complexes.

LISTA DE TABELAS

		PÁGINA
2.1	Estabilidade de alguns complexos metal-EDTA em relação ao pH	17
2.2	Logarítmos das constantes condicionais dos complexos metal-EDTA; aproximadamente válidos para $\mu = 0,1$ e a 20°C	22
2.3	pH e estabilidade do complexo tório-alizarina S	30
4.1	Possibilidades de determinações dos parâmetros	67
5.1	Resultados das titulações espectrofotométricas de tório com EDTA para N=5 parâmetros	81
5.2	Resultados das titulações espectrofotométricas de tório com EDTA para N=4 parâmetros com $A_{\min}=17,65$	82
5.3	Resultados das titulações espectrofotométricas de tório com EDTA para N=3 parâmetros com $K_{\text{my}}=2,80 \times 10^{12}$ e $K_{\min}=0,6 \times 10^8$	83
5.4	Resultados das titulações espectrofotométricas de tório com EDTA para N=2 parâmetros com $A_{\min}=18,6$, $K_{\text{my}}=2,80 \times 10^{12}$ e $K_{\min}=0,6 \times 10^8$	84

SUMÁRIO

CAPÍTULO		PÁGINA
1	- INTRODUÇÃO	7
2	- TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS	12
	2.1 Introdução	13
	2.2 Os agentes complexantes	14
	2.3 Estabilidade dos complexos	18
	2.4 Indicadores de íons metálicos	24
	2.4.1 Propriedades gerais	24
	2.4.2 Indicadores para o tório	25
	2.5 Considerações práticas	29
	2.6 Titulação de tório com EDTA	37
3	- TITULAÇÕES FOTOMÉTRICAS	42
	3.1 Introdução	43
	3.2 Teoria das titulações fotométricas	44
	3.3 Fontes de erro nas titulações fotométricas	47
	3.4 Determinação do ponto final de titulações fotométricas	49
	3.5 Equação teórica da curva de titulação fotométrica complexométrica	54

CAPÍTULO		PÁGINA
4	- MINIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO OBJETIVO	60
	4.1 Introdução	61
	4.2 Método de ajuste	61
	4.3 Programa de computador	64
	4.3.1 Considerações preliminares	64
	4.3.2 Descrição do programa e dos fluxogramas	65
5	- PARTE EXPERIMENTAL	74
	5.1 Introdução	75
	5.2 Descrição do equipamento	75
	5.3 Reagentes	76
	5.4 Procedimento	79
	5.5 Cálculos dos erros nas determinações dos volumes equivalentes	80
	5.6 Resultados	80
6	- DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	85
	APÊNDICE - Listagem do programa	88
	BIBLIOGRAFIA	96

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Entre os materiais nucleares destacam-se na tecnologia atual o zircônio, o berílio, o lítio, o alumínio, o boro, o cádmio, sendo o urânio e o tório, por suas características, os de maior relevância.

Como se sabe, o tório é um elemento de grande importância, sendo utilizado em reatores como elemento fértil. Em outras palavras, o tório 232, através da captura de nêutrons transforma-se em tório 233, elemento altamente radioativo, com meia vida de apenas 23 minutos, que se transforma em protactínio 233, com meia vida de 27 dias, e que por sua vez transforma-se em urânio 233. O urânio 233 é um material físsil, passível de utilização como combustível nos reatores de potência [31].

As possibilidades de aplicação do tório junto com o urânio e o plutônio em reatores de potência constituem, como afirmam inúmeros estudiosos do assunto, o próprio futuro da energia nuclear [23,31]. Os defensores dessa tese, alinham uma série de argumentos, entre os quais destacam-se:

- as possibilidades energéticas deste elemento ultrapassam em muito àquelas relacionadas ao valor das jazidas conhecidas de combustíveis fósseis (petróleo e carvão),

- as reservas mundiais conhecidas de tório são três vezes maiores que as de urânio,

- sua distribuição pela crosta terrestre é grande e de fácil extração e transporte,

- autotransformável em urânio 233, dependendo do urânio apenas na partida do reator nuclear e

- sob o aspecto econômico é altamente vantajoso, eis que é quase nulo o seu ônus na produção de energia, pelo fato de que os reatores nucleares à base de tório são regenerativos, o que quer dizer que os materiais fósseis são produzidos em quantidades maiores do que os consumidos.

O tório metálico, devido à sua baixa resistência mecânica, alta densidade e inadequada resistência à corrosão, não tem uso como material estrutural. Entretanto, novas aplicações em ligas, como no caso das ligas à base de magnésio onde a incorporação do tório dá excepcional resistência mecânica, estabilidade e ainda notável resistência a altas temperatu

ras, aumentou o interesse de sua utilização como constituinte de ligas [43].

Entre outros usos não nucleares do tório, citam-se a aplicação em tubos eletrônicos, devido a sua alta emissão termoiônica; nas soldas com elétrodos de tungstênio, onde oferece a vantagem de início instantâneo e estabilidade de arco; seu óxido é utilizado em vitrificação de cerâmica e como refratário na metalurgia [43].

A mais importante fonte de tório é a monazita. No Brasil, como também na Índia, no Canadá, na Noruega e nos EUA, a ocorrência da monazita é das maiores do mundo, com reservas mundiais em torno de $1,16 \times 10^6$ t em ThO_2 , localizando as reservas brasileiras, $7,5 \times 10^4$ t em ThO_2 , principalmente no litoral sul dos estados da Bahia e do Espírito Santo e no norte do estado do Rio de Janeiro [42].

Tendo em vista as razões acima citadas, foram realizados, a partir de 1965, estudos da utilização do tório, visando, principalmente, a economia do urânio, concluindo-se, de uma maneira global, que o tório apresenta boas perspectivas para o programa nuclear brasileiro [23].

A tecnologia do processamento do tório exige a utilização de compostos altamente puros sendo, portanto, de grande importância a etapa da análise química dentro do ciclo do combustível.

Propõe-se determinar o tório com grande precisão. A precisão requerida para a determinação de macroquantidades de tório no processamento deste combustível é da ordem de 0,1%.

A determinação do tório não é, em si, muito difícil mas torna-se demorada e complexa na presença de outros elementos. Na maior parte dos métodos propostos é necessário uma separação prévia, existindo poucos métodos diretos [50].

O tório pode ser determinado por gravimetria, volumetria, colorimetria ou por outros métodos, dependendo da precisão desejada. Os métodos gravimétricos são geralmente utilizados quando grande precisão é necessária e o número de amostras é pequeno. Em alguns destes métodos usuais os elementos

interferentes são previamente separados e o tório precipitado com amônia ou ácido oxálico sendo o precipitado depois calcinado a óxido [50].

Os métodos colorimétricos são usados na determinação de quantidades muito pequenas de tório (menos de 1 mg). O número desses métodos é pequeno devido a sua insuficiente seletividade e sensibilidade [50].

Amostras contendo tório podem ser analisadas por métodos radiométricos somente se for estabelecido o equilíbrio radioativo. O urânio, interfere na análise [50].

Os métodos espectroscópicos e raios X são raramente usados na determinação do tório [50].

Os métodos volumétricos são rápidos e convenientes, e usados em análise de rotina, quando grande precisão não é requerida. Nesses métodos, que são na maioria indiretos, o tório é precipitado como um composto pouco solúvel de composição constante (oxalato, molibdato, iodato, etc.) e estimado pela quantidade de ânions ligados a ele, ou por excesso do precipitante. A determinação volumétrica do tório também pode ser feita pelos ácidos antranílico e p-aminossalicílico, que são reagentes seletivos para o tório [50].

A aplicação dos métodos complexométricos deram um novo impulso à volumetria do tório. Entre eles o mais empregado é o da titulação com o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), cujo complexo com o tório é bastante estável [41].

Depois de uma pesquisa extensiva sobre o assunto chegou-se à conclusão de que a titulação espectrofotométrica do tório com EDTA, usando alizarina S como indicador seria um dos melhores métodos para a precisa determinação do tório. Consegue-se uma exatidão e precisão de alguns décimos por cento com relativa facilidade em titulações espectrofotométricas [58]. A par disto, fez-se então uma revisão sobre a teoria das titulações complexométricas, os agentes complexantes, em especial o EDTA, os indicadores usados para as titulações do tório, salientando-se a alizarina S, bem como um pouco sobre a teoria das titulações fotométricas.

A técnica experimental é simples. A célula contendo a solução a ser titulada é instalada no percurso ótico de um espectrofotômetro. O comprimento é fixado em 520 nm e a absorção é ajustada a um valor conveniente, por meio dos controles de sensibilidade e de abertura da fenda. O volume de titulante é adicionado à solução agitada e a absorbância é medida. Obtêm-se então vários pontos que podem ser postos em um gráfico, e aí determina-se o ponto final ou então ajustam-se estes pontos à função que representa seu comportamento físico, como se propôs fazer. Através deste ajuste, realizado com o auxílio de um computador, pode-se determinar, além do ponto de equivalência, outros quatro parâmetros da titulação, isto é, a concentração do indicador, a constante de estabilidade do metal indicador, a constante de estabilidade do metal-EDTA e a absorbância do metal indicador.

CAPÍTULO 2

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS

2.1 Introdução

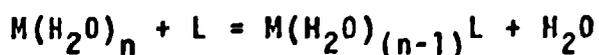
As titulações de complexação pertencem a uma das principais classes da análise titrimétrica.

De acordo com a teoria de Lewis, uma reação de complexação é uma espécie de neutralização. O ligante é o doador de um par de elétrons e atua como base, enquanto o íon metálico aceita o par de elétrons e atua como um ácido.

Segundo RINGBOM [47], uma reação de complexação se refere a um processo no qual um íon simples é transformado em um complexo. Um íon em sua forma simples somente existe na fase gasosa e em altas temperaturas. Em soluções de sais metálicos, os íons estão sempre solvatados podendo as moléculas do solvente estarem mais, ou menos, fortemente ligadas ao íon central.

Em geral, um íon ou composto complexo consiste num átomo central, rodeado por um certo número de outros átomos ou moléculas que têm a propriedade de doar elétrons ao átomo central. O átomo central em um complexo é, por vezes, chamado átomo nuclear e as espécies que o rodeiam são denominadas grupos de coordenação ou ligantes. Os átomos vizinhos mais próximos constituem a esfera de coordenação interior e o número de átomos nesta primeira esfera de coordenação é o número de coordenação do átomo nuclear [32]..

Portanto, uma reação de complexação com um íon metálico envolve a substituição de uma ou mais das moléculas coordenadas do solvente por outros grupos nucleofílicos. A reação em solução aquosa pode ser representada pela equação [48]:



O ligante (L) pode ser uma molécula neutra ou um íon carregado e M o íon metálico. As moléculas d'água podem ser sucessivamente deslocadas por grupos L, até o complexo ML_n ser formado.

Dependendo da valência do átomo central e da natureza do ligante, o metal pode ter mais de um número de coordenação.

Os ligantes são classificados com base no número de pontos em que se prendem ao íon metálico. Portanto, monodentado, quando o ligante for ligado ao íon metálico num só ponto, por doação de um par de elétrons ao metal. Moléculas ou íons contendo mais de dois átomos dos quais cada um deles tem um par de elétrons solitários, capazes de formar ligações coordenadas com o mesmo íon metálico, são chamados, conforme o número de pares doadores de ligantes, bi-, ter-, quadri-, quinqüi-, sexdentado, etc., ou geralmente, multidentados. Por exemplo o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) tendo dois átomos de nitrogênio e quatro átomos de hidrogênio doadores na molécula, pode ser sexdentado [57].

Um ligante multidentado pode ser ligado ao metal por meio de dois ou mais dentes formando uma estrutura de anel. Tais compostos em forma de anel são chamados quelatos e os reagentes multidentados, de agentes quelantes. Os quelatos são caracterizados por considerável estabilidade comparados aos compostos complexos formados por reagentes unidentados contendo grupos funcionais similares [48].

Compostos complexos podem conter dois ou mais íons centrais. Estes complexos polinucleares são formados quando os ligantes forem capazes de atuar como pontes unindo os íons centrais [48].

Um composto complexo distingue-se de qualquer outro tipo de composto pelo fato de que tanto o átomo central como os ligantes são capazes de existirem independentemente como espécies químicas estáveis [32].

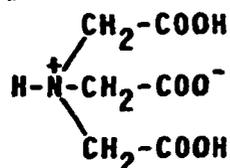
2.2 Os agentes complexantes

Deduziu-se teoricamente que certos ácidos aminopolícarboxílicos com nitrogênio na cadeia da molécula e -COOH como

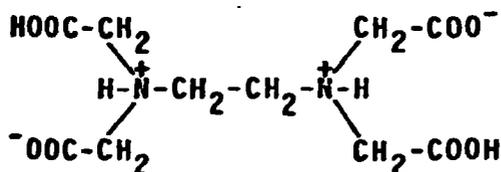
grupo terminal são excelentes agentes complexantes. Tais substâncias são capazes de formar quelatos com muitos cátions metálicos, mesmo com lítio e sódio [54].

Analicamente os mais importantes são:

ácido nitriloacético



ácido etilenodiaminotetraacético



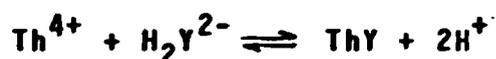
Deles, o ácido etilenodiaminotetraacético tem a melhor estrutura. A molécula é um ácido tetraprótico, H_4Y , com dois átomos básicos de nitrogênio, apresentando, portanto, 6 posições ligantes possíveis, quando os quatro prótons são removidos. Os valores de pK a 20°C e força iônica $\mu = 0,1 \text{ M}$ são respectivamente $\text{pK}_1 = 2,0$, $\text{pK}_2 = 2,7$, $\text{pK}_3 = 6,2$ e $\text{pK}_4 = 10,3$; estes valores sugerem que ele se comporta como um ácido dicarboxílico com dois grupos fortemente ácidos e que existem dois prótons amônio dos quais o primeiro se ioniza na região de pH em torno de 6,3 e o segundo no pH cerca de 11,5 [57].

São empregados vários nomes comerciais para designar o ácido etilenodiaminotetraacético e seus sais de sódio: Trilon B, Complexon III, Sequestreno, Verseno e Chelaton 3; o sal dissódico é o mais amplamente empregado em análise titulométrica. A fim de se evitar o uso constante de um nome tão longo, chama-se ao sal dissódico pela abreviação EDTA [57].

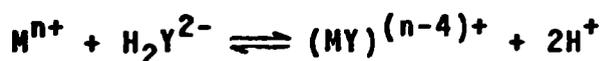
O EDTA tem ampla aplicação em análise, por causa de sua poderosa ação complexante e disponibilidade comercial. So

mente alguns complexos ciano são mais estáveis que os complexos do EDTA. A estrutura espacial do seu ânion, que tem seis átomos doadores, capacita-o a satisfazer o número de coordenação seis, frequentemente encontrado entre os metais e a formar anéis de cinco membros, sem tensões, por quelação. Os complexos resultantes têm estruturas semelhantes, mas diferem uns dos outros em suas cargas. Usualmente formam complexos na razão 1:1. A estequiometria simples de formação do complexo é importante, especialmente, quando a reação é usada como base para titulação [57].

O sal dissódico fornece o íon H_2Y^{2-} , formador de complexo em meio aquoso. A reação com o tório, por exemplo, pode ser escrita como:



generalizando:



onde M é o metal e n a sua carga.

Um mol do formador de complexo H_2Y^{2-} reage, geralmente, com um mol do íon metálico, formando dois moles do íon hidrogênio. É evidente, da equação acima, que a dissociação do complexo será governada pelo pH da solução; em valores de pH mais baixos, decrescerá a estabilidade do complexo metal - EDTA. Quanto mais estável for o complexo, mais baixo será o pH em que se pode fazer a titulação do íon metálico com EDTA. A Tabela 2.1 [57] indica os valores mínimos de pH para a existência de complexos do EDTA com alguns metais. De um modo geral, os complexos de EDTA com íons de metais divalentes são estáveis em solução alcalina ou levemente ácida, enquanto que complexos com íons de metais tri- e tetravalentes podem existir em soluções de acidez muito mais elevada.

Outros agentes complexantes, às vezes usados, são:

TABELA 2.1

ESTABILIDADE DE ALGUNS COMPLEXOS METAL-EDTA EM RELAÇÃO AO pH [57]

pH mínimo em que o complexo existe	Metais selecionados
1-3	Zr^{4+} ; Hf^{4+} ; Th^{4+} ; Bi^{3+} ; Fe^{3+}
4-6	Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Al^{3+} ; Cd^{2+} ; Sn^{2+}
8-10	Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+} ; Mg^{2+}

ácido nitriloacético (III) ou NTA, ácido trans-1,2 - diaminocicloexano-N,N,N',N'-tetraacético (IV) ou DCTA, ácido 2-2'-etileno dioxibis (etiliminodiacético) (V) ou EGTA e o-ácido trietileno tetramina-N,N,N',N'',N''',N'''-hexaacético ou TTHA.

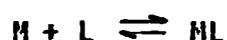
O DCTA frequentemente forma complexos metálicos mais fortes do que o EDTA, mas bem mais lentamente do que com o EDTA, de modo que o ponto final de uma titulação tende a ser lento com o primeiro reagente [57].

2.3 Estabilidade dos complexos

A estabilidade termodinâmica de uma espécie é uma medida da extensão em que ela será formada a partir de outras espécies; sob determinadas condições, após estabelecido o equilíbrio no sistema [57].

O equilíbrio nos compostos complexos pode ser definido por equações comuns, com base na lei das ações das massas. Dois grupos de reações podem ser considerados: reações levando a compostos mononucleares, ML_n e reações levando a compostos polinucleares M_nL_n , onde M é o metal e L, o ligante [47].

Para os complexos mononucleares e para $n=1$, a constante de estabilidade, K, da reação:



é definida pela equação:

$$K = [ML]/([M] [L])$$

Os colchetes indicam concentração molar e as cargas dos íons foram omitidas por razão de simplicidade.

A estabilidade dos complexos está, obviamente, relacionada com a capacidade de complexação do íon metálico e pelas características do ligante.

A capacidade relativa de complexação dos metais é convenientemente descrita em termos da classificação de SCHWARZENBACH [54] que é amplamente baseada na concepção dos metais em ácidos de Lewis, que são receptores de elétrons.

SCHWARZENBACH define três categorias de íons metálicos receptores:

- cátions com configurações de metais nobres;
- cátions com subcamadas-d, completamente preenchidas e
- íons de metais de transição com subcamadas - d incompletas.

Pertencem ao primeiro grupo os metais alcalinos, alcalinos terrosos e o alumínio. Na formação dos complexos, predominam forças eletrostáticas, de modo que as interações entre íons pequenos de carga elevada são particularmente fortes, conduzindo a complexos estáveis.

Elementos típicos do segundo grupo são: Cu^+ , Ag^+ e Au^+ . Estes íons têm grande poder de polarização e as ligações formadas nos seus complexos têm caráter covalente apreciável. Os complexos são tanto mais estáveis quanto mais nobres são os metais e menos eletronegativo é o átomo doador do ligante.

Finalmente, os íons da terceira categoria apresentam propriedades das duas anteriores. O tório pertence a este grupo.

Entre as características do ligante que geralmente influem na estabilidade dos complexos estão [57]:

- a força básica do ligante,
- as suas características de quelação (se as tiver)
- e
- efeitos estéricos.

O efeito quelante é de importância magna, pois quanto maior o número de pontos de ligação ao íon metálico, maior é a estabilidade do complexo. SCHWARZENBACH [54] exemplifica que convenientes agentes quelantes deste tipo são moléculas contendo átomos de nitrogênio e oxigênio, ambos como átomos

doadores. Mostrou, também, com base em considerações essencialmente estruturais, que o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) forma tal complexo, extremamente estável.

O efeito quelato pode, muitas vezes, ser atribuído ao aumento de entropia que acompanha a quelação [57].

O efeito estérico mais comum é o da inibição da formação do complexo devido à presença de um grupo grande ligado ou próximo ao átomo doador [57].

Um fator adicional a ser levado em consideração, quando se trata de aplicações analíticas dos complexos e das suas reações de formação, é a velocidade de reação: para que um complexo tenha utilidade analítica é necessário que a reação seja rápida [57].

O conhecimento dos valores das constantes de estabilidade é de considerável importância em química analítica pois elas fornecem informações sobre as concentrações dos vários complexos formados por um metal em dadas misturas em equilíbrio; isto é valioso no estudo da complexometria e de vários processos de separação analítica, como os de extração por solvente, troca iônica e cromatografia. Então, a estabilidade de um complexo é caracterizada pela sua constante de estabilidade (ou constante de formação K) [57].

A reação entre um metal e EDTA (Y^{4-}), como ligante, é dada por:



e a constante de formação por:

$$K = \frac{[(MY)^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Os complexos metálicos formados pelo EDTA são particularmente fortes e diferem entre si em sua estabilidade. O logaritmo da constante de formação do complexo Th-EDTA em um meio de força iônica $\mu = 0,1$ (KNO_3 ou KCl) é 23,2 [57].

Na ocorrência de mudanças de condições, como varia

ção no pH e presença de outros agentes complexantes, a estabilidade dos complexos metal-EDTA é alterada. O valor correspondente às novas condições é chamado de constante de estabilidade condicional ou aparente [57]. Assim, na reação citada, somente a forma completamente ionizada do EDTA, i.e., Y^{4-} foi levada em consideração, mas em condições de pH baixos, podem estar presentes as espécies HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- e até mesmo a forma dissociada H_4Y . Admite-se ainda que o íon M^{n+} não esteja complexado, i.e., em solução aquosa ele se apresente simplesmente na forma de íon hidratado. Se um outro agente complexante também estiver presente em solução, a $[M^{n+}]$ será reduzida devido à complexação dos íons metálicos por este outro agente complexante [57].

A Tabela 2.2 [47] dá os valores dos logaritmos das constantes condicionais de vários complexos metal-EDTA para diferentes valores de pH. Estes valores são aproximadamente válidos para $\mu = 0,1$ e a 20°C .

Um estudo feito por ATHAVALE et alii [02] mostra que, além do complexo Th-EDTA, 1:1, um complexo na razão 1:2 é também formado e que o complexo ThY_2 é menos estável que o ThY . Uma alíquota de solução padrão de nitrato de tório foi colocada na célula do condutímetro, diluída para 15,2 ml e titulada com EDTA 0,1 M. A curva típica é mostrada na FIGURA 2.1 (a) [02]. Duas inflexões foram obtidas correspondendo aos complexos de Th-EDTA na razão 1:2 e 1:1.

A presença de dois complexos foi também observada quando EDTA foi colocado na célula e titulado com nitrato de tório. A curva típica é mostrada na FIGURA 2.1 (b) [02]. Da forma da curva, inflexão 1 da FIGURA 2.1 (a) e inflexão 2 da FIGURA 2.1 (b), pode-se ver que o complexo ThY_2 tem maior dissociação.

DOI [09] determinou o calor de formação do complexo tório-EDTA (1:1) a 25°C e a $\mu = 0,1$, por meio de uma titulação termométrica direta com EDTA. Os resultados para a formação e protonação foram $-12,9$ e $0,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

TABELA 2.2

LOGARÍTMOS DAS CONSTANTES CONDICIONAIS DOS COMPLEXOS METAL-EDTA;
 APROXIMADAMENTE VÁLIDOS PARA $\mu = 0,1$ E A 20°C [47]

Metal	pH														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag					0.7	1.7	2.8	3.9	5.0	5.9	6.8	7.1	6.8	5.0	2.2
Al			3.0	5.4	7.5	9.6	10.4	8.5	6.6	4.5	2.4				
Ba						1.3	3.0	4.4	5.5	6.4	7.3	7.7	7.8	7.7	7.3
Bi	1.4	5.3	8.6	10.6	11.8	12.8	13.6	14.0	14.1	14.0	13.9	13.3	12.4	11.4	10.4
Ca					2.2	4.1	5.9	7.3	8.4	9.3	10.2	10.6	10.7	10.4	9.7
Cd		1.0	3.8	6.0	7.9	9.9	11.7	13.1	14.2	15.0	15.5	14.4	12.0	8.4	4.5
Co		1.0	3.7	5.9	7.8	9.7	11.5	12.9	13.9	14.5	14.7	14.0	12.1		
Cu		3.4	6.1	8.3	10.2	12.2	14.0	15.4	16.3	16.6	16.6	16.1	15.7	15.6	15.6
Fe ^{II}			1.5	3.7	5.7	7.7	9.5	10.9	12.0	12.8	13.2	12.7	11.8	10.8	9.8
Fe ^{I..}	5.1	8.2	11.5	13.9	14.7	14.8	14.6	14.1	13.7	13.6	14.0	14.3	14.4	14.4	14.4
Hg ^{II}	3.5	6.5	9.2	11.1	11.3	11.3	11.1	10.5	9.6	8.8	8.4	7.7	6.8	5.8	4.8
La			1.7	4.6	0.8	8.8	10.6	12.0	13.1	14.0	14.6	14.3	13.5	12.5	11.5
Hg						2.1	3.9	5.3	6.4	7.3	8.2	8.5	8.2	7.4	
Hn			1.4	3.6	5.5	7.4	9.2	10.6	11.7	12.6	13.4	13.4	12.6	11.6	10.6
Ni		3.4	6.1	8.2	10.1	12.0	13.8	15.2	16.3	17.1	17.4	16.9			
Pb		2.4	5.2	7.4	9.4	11.4	13.2	14.5	15.2	15.2	14.8	13.9	10.6	7.6	4.6
Sr						2.0	3.8	5.2	6.3	7.2	8.1	8.5	8.6	8.5	8.0
Th	1.8	5.8	9.5	12.4	14.5	15.8	16.7	17.4	18.2	19.1	20.0	20.4	20.5	20.5	20.5
Zn		1.1	3.8	6.0	7.9	9.9	11.7	13.1	14.2	14.9	13.6	11.0	8.0	4.7	1.0

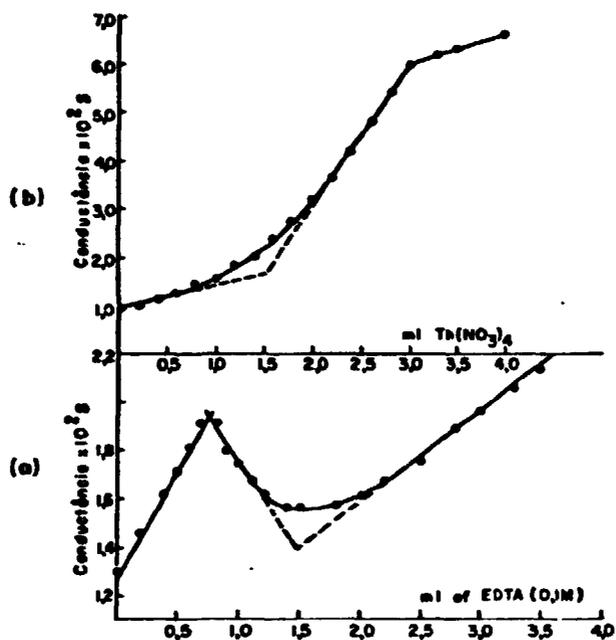


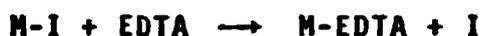
FIGURA 2.1(a)- TITULAÇÃO DE 15,2 ml DE SOLUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO 0,00494 M COM EDTA 0,1 M

2.1(b)-TITULAÇÃO DE 15,2 ml DE SOLUÇÃO DE EDTA 0,0148 M COM SOLUÇÃO DE NITRATO DE TÓRIO 0,0148 M [02]

2.4 Indicadores de íons metálicos

2.4.1 Propriedades gerais

O sucesso de uma titulação de complexação depende da determinação precisa do ponto final [57]. O processo mais comum utiliza os indicadores de íons metálicos. Supondo complexos na razão 1:1, o uso do indicador de íon metálico na titulação com EDTA pode ser escrito como:



Esta reação se processará se o complexo M-I, metal-indicador, for menos estável que o complexo M-EDTA, metal-EDTA. O primeiro se dissocia numa certa extensão e, durante a titulação, os íons metálicos livres são progressivamente complexados pelo EDTA até que, finalmente, o metal é deslocado do complexo M-I, deixando livre o indicador (I). A estabilidade do complexo do indicador com o metal pode ser expressa em termos da sua constante de formação (ou constante do indicador) K_{in} [57]:

$$K_{in} = [M-I]/([M][I])$$

A mudança de cor do indicador é afetada pela concentração do íon hidrogênio da solução, e isto não foi levado em conta na expressão da constante de formação, acima. Do ponto de vista prático, é mais conveniente definir-se a constante do indicador condicional K'_{in} , que varia com o pH, do seguinte modo [57]:

$$K'_{in} = [M-I^-]/([M^{n+}][I])$$

onde,

$[M-I^-]$ é a concentração do complexo indicador-íon metálico,

$[M^{nt}]$ é a concentração do íon metálico e

$[I]$ é a concentração do indicador não complexado com o íon metálico.

A equação pode ser expressa também por:

$$\log K'_{in} = pH + \log [MI^-] / [I]$$

$\log K'_{in}$ dá o valor de pH quando metade do indicador estiver presente sob a forma de complexo do íon metálico. Para que o erro da titulação seja pequeno, K'_{in} deve ser grande ($> 10^4$) e a razão da concentração do indicador para a concentração do íon metálico, pequena ($< 10^{-2}$).

Na detecção visual de pontos finais usando indicador de íon metálico exige-se que [57]:

- a reação de cor deve ser tal que, antes do ponto final, quando quase todo o íon metálico estiver complexado com o EDTA, a solução fique fortemente colorida,

- a reação de cor deve ser específica ou, pelo menos, seletiva,

- a mudança de equilíbrio do complexo M-I para o complexo M-EDTA deve ser nítida e rápida,

- o contraste de cor entre o indicador livre e o complexo metal-indicador deve ser tal que seja prontamente observado e

- o indicador deve ser muito sensível aos íons metálicos, (i.e., ao pH), de modo que a mudança de cor ocorra tão próximo ao ponto de equivalência quanto possível.

Os requisitos acima devem ser satisfeitos no intervalo de pH em que a titulação for executada.

2.4.2 Indicadores para o tório

Numerosas substâncias que formam compostos coloridos com o tório podem ser usados como indicadores na titulação com EDTA.

Entre os primeiros propostos, destaca-se o violeta de pirocatecol, de considerável aplicação prática [44]. O alaranjado de xilenol foi descrito por PRIBIL [44,26] como um dos indicadores mais usados na determinação do tório. As titulações são feitas em pH 2-3, usualmente a frio. Entretanto, alizarina sulfonato de sódio é recomendada por FRITZ e FORD [14], porque dá um ponto final bem definido e poucos cátions interferem na determinação do tório. Brill et alii usaram-na como indicador para a determinação de tório por titulação fotométrica a 520 nm, com solução de EDTA [06].

Alizarina S, sal sódico do ácido 1,2-diidroxiantraquinona-3-sulfônico (ALS) de peso molecular 360,28, fórmula molecular $(C_{14}H_7NaO_7S.H_2O)$, apresenta a fórmula estrutural [50] mostrada na FIGURA 2.2 [50].

Dependendo da reação, a alizarina S apresenta-se em diferentes formas estruturais [51], como mostrado na FIGURA 2.3 [51]. O reagente é um ácido fraco e apresenta-se normalmente em solução como mostra a estrutura II da FIGURA 2.3. Em soluções ácidas, abaixo de pH 4,0, a ionização da hidroxila é suprimida e a forma ácida se forma, estrutura I. Em meio fortemente alcalino, acima de pH 12, as duas hidroxilas se ionizam, estrutura III.

O ALS é um indicador ácido-base; sua mudança de cor ocorre no intervalo de pH 3,8-5,0 [14]. Ele reage com o tório para dar um complexo de cor vermelha ou violeta, dependendo do pH da solução. Em soluções de pH alto a alizarina S tem a mesma cor do complexo com o tório, podendo então ser usada somente como indicador em soluções de pH 3,8 ou menos. A intensidade de cor do complexo tório-alizarina S decresce rapidamente com o aumento da acidez da solução; 2,1 é o pH limite no qual a titulação é ainda possível [14].

SARMA e RAGHAVA RAO [51] mostraram, através de estudos óticos e gravimétricos, que o complexo Th-ALS se complexa na razão 1:1.

O coeficiente de equilíbrio de dissociação da reação:

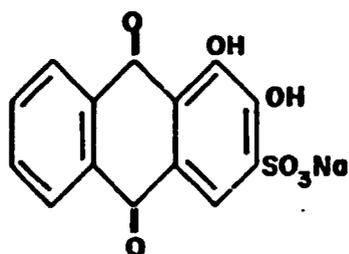
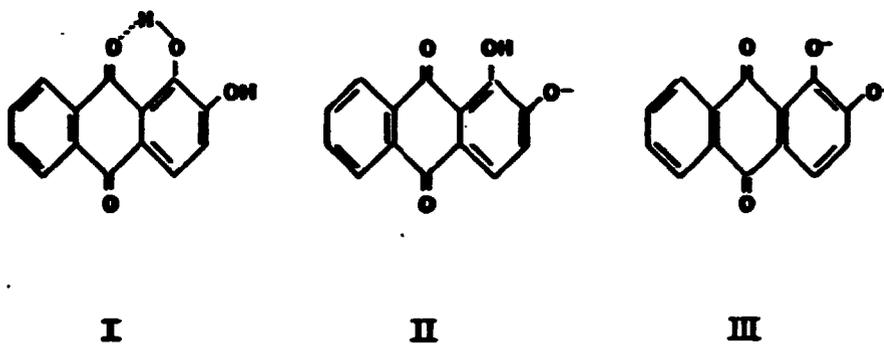
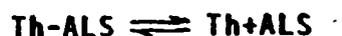


FIGURA 2.2- FÓRMULA ESTRUTURAL DO SAL SÓDICO DO
ÁCIDO 1,2- DIIDROXIANTRAQUINONA-3- SULFÔ
NICO (ALIZARINA S) | 50 |



**FIGURA 2.3 - DIFERENTES FORMAS ESTRUTURAIS
APRESENTADA PELA ALIZARINA S1511**



pode ser computado como segue. Se c é a concentração do complexo e α seu grau de dissociação, então o coeficiente de equilíbrio, K , é dado por:

$$K = \frac{(\alpha c)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)}$$

Como é evidente da Tabela 2.3 a estabilidade do complexo depende em grande parte do pH da solução. As FIGURAS 2.4 e 2.5 mostram as absorções do reagente e do complexo respectivamente sob diferentes condições de pH [51].

A FIGURA 2.6 [51] mostra as características de transmissão do reagente alizarina S (solução de 19,5 mg/l e pH=2,0) e do complexo Th-ALS (19,5 mg do reagente + 14,8 mg de Th/l).

Num exame das duas curvas, conclui-se que o espectro do complexo Th-ALS é deslocado lateralmente para maiores comprimentos de onda. O comprimento de onda de 520 nm parece ser o melhor para uma série de medidas.

Como pode ser visto na FIGURA 2.7 [50], o complexo Th-ALS obedece a lei de Beer na concentração indicada e pode ser usada a determinação espectrofotométrica do tório. O gráfico foi traçado usando uma série de padrões. Eles foram preparados pela mistura de diferentes quantidades de nitrato de tório com 3,9 mg de ALS em 5 ml de HCl 0,1N; o volume foi ajustado para 50 ml e a densidade ótica medida em 520 nm. A cor é formada instantaneamente e é estável por 48 horas em soluções não concentradas.

2.5 Considerações práticas

Quando se conduzem titulações complexométricas, deve-se ter em mente os pontos discutidos a seguir.

Em diversas titulações com EDTA o acerto do pH da

TABELA 2.3

pH E ESTABILIDADE DO COMPLEXO TÓRIO-ALIZARINA S [51]

pH	Absorção a 520 nm	α	Coefficiente de equilíbrio K
0,69	41,0	0,576	$1,7 \times 10^{-1}$
1,5	18,6	0,226	$1,47 \times 10^{-5}$
1,8	14,0	0,0945	$2,2 \times 10^{-7}$
2,7	14,0	0,019	$1,914 \times 10^{-8}$
4,7	11,5	0,004	$4,0 \times 10^{-9}$

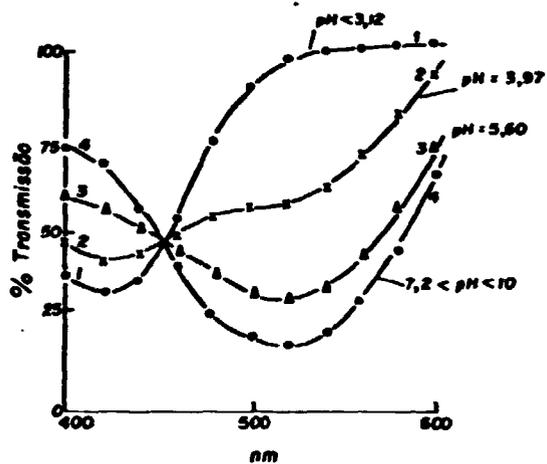


FIGURA 2.4 - ABSORÇÃO DA ALIZARINA S ;
VARIAÇÃO COM O pH | 51 |

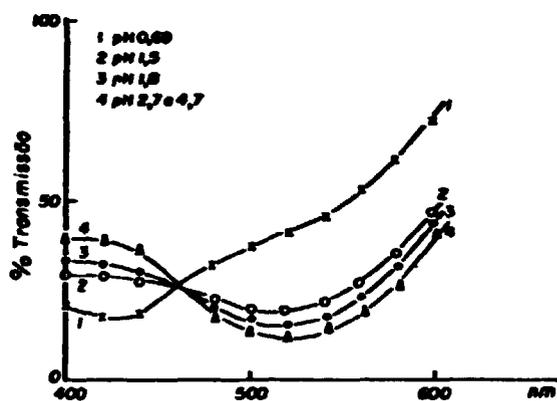


FIGURA 2.5- ABSORÇÃO DO Th-ALS;
VARIAÇÃO COM O pH [51]

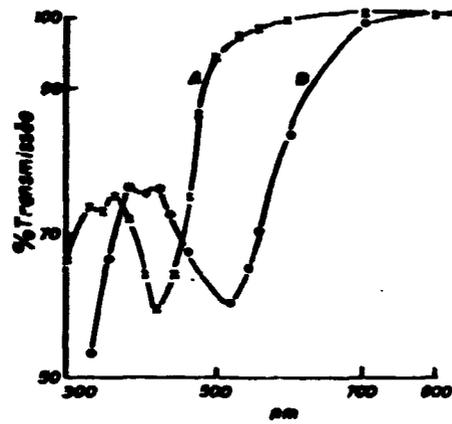


FIGURA 2.6 - TRANSMISSÃO DA ALIZARINA S (A) E DO TÓRIO-ALIZARINA S (B) | 51 |

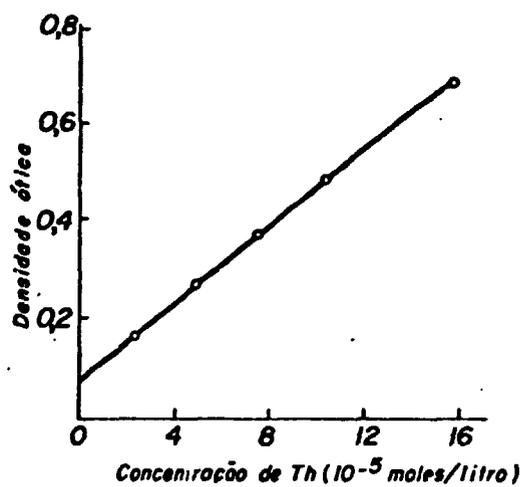


FIGURA 2.7 - VALIDADE DA LEI DE BEER PARA O COMPLEXO
TÓRIO - ALIZARINA S 1501

solução deve ser feito dentro dos limites de $\pm 0,5$ unidades de pH e às vezes até dentro de $\pm 0,1$ unidades. Geralmente usa-se para estes ajustes um medidor de pH. Nos casos em que a largura da faixa de pH permitir o uso de um papel de teste de pH, só se deverão empregar papéis de intervalo estreito [57].

Às vezes recomenda-se a adição de um determinado volume de solução tampão. Para se garantir que a necessária ação tamponadora seja exercida, é necessário certificar-se de que a solução original esteja quase neutra, por adição de hidróxido de sódio ou amônio, ou ácido diluído, conforme o caso, antes da adição da solução tampão. Quando uma solução ácida é neutralizada por adição de um álcali, deve-se tomar cuidado para garantir que não seja precipitado hidróxido do metal [57].

A concentração ótima da solução a ser analisada depende do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e é usualmente da ordem de 10^{-4} , 10^{-5} molar. As titulações são feitas geralmente num volume de 50 a 150 cm^3 de solução [57].

A adição exagerada de indicador é uma falha que deve ser evitada. Em muitos casos, a cor devida ao indicador se intensifica consideravelmente durante o curso da titulação; além disso, muitos indicadores apresentam dicromismo, isto é, existe uma mudança de cor intermediária, uma ou duas gotas antes do verdadeiro ponto final. Por exemplo, na titulação de chumbo, usando-se como indicador o alaranjado de xilenol em pH 6, a cor púrpura-avermelhada inicial torna-se vermelha-alaranjada e depois, com adição de mais uma ou duas gotas do reagente, a solução adquire uma cor final amarelo-limão. Esta antecipação do ponto final, que tem grande valor prático, pode ser virtualmente perdida se for adicionado indicador em excesso. Em geral, consegue-se uma cor satisfatória com o uso de 30 a 50 mg de uma mistura sólida do indicador com nitrato de potássio, contendo cerca de 1 por cento do indicador [57].

Em muitas titulações complexométricas a mudança de cor na vizinhança do ponto final pode ser lenta. Em tais casos, é aconselhável a adição do titulante com agitação contínua da solução, usando-se para isto um agitador magnético. Fre

quentemente consegue-se um ponto final mais nítido se a solução for aquecida a 40°C [57].

A detecção do ponto final de uma titulação complexométrica, usando-se indicador, baseia-se no reconhecimento de uma dada mudança de cor. Para muitos observadores esta pode ser uma tarefa difícil, ou mesmo impossível se, circunstancialmente, forem daltônicos. Estas dificuldades podem ser suplantadas, conduzindo a titulação em um espectrofotômetro ou fotômetro de filtro, eliminando o elemento humano. Além dos métodos visuais e espectrofotométricos de identificação do ponto final das titulações complexométricas com a ajuda dos indicadores de íon metálico, existem diversos métodos eletrométricos como os potenciométricos, amperométricos, condutométricos, coulométricos, etc.

Nos métodos potenciométricos qualquer metal que der um potencial bem definido, pode ser usado como eletrodo indicador em titulações complexométricas. Entretanto as possibilidades não são limitadas ao uso do eletrodo indicador feito do metal em questão. Se o metal, M_1 , a ser determinado não der um potencial mensurável, outro metal, M_2 , mais conveniente para a medida dos potenciais, pode ser usado como um eletrodo de terceira ordem. Se as constantes de equilíbrio tiverem valores convenientes, pM_1 poderá ser determinado com grande exatidão [48].

Os métodos amperométricos para a detecção do ponto final baseiam-se no fato de que os potenciais de meia onda de um metal ou de um sistema redox são mudados por uma reação de complexação. Se um potencial apropriado é aplicado, é possível diminuir a corrente de difusão por adição de um agente complexante. Como um grande número de íons metálicos dão uma corrente de difusão bem definida, o método amperométrico tem ampla aplicação nas titulações complexométricas. Usa-se um indicador amperométrico quando nenhum dos componentes de uma dada reação de complexação apresentar corrente de difusão. O indicador adicionado à solução reage com o titulante imediatamente após o componente ser determinado. Por exemplo, o alumínio pode ser titulado com fluoreto usando sal de Fe^{3+} como indica

dor. Quando todo o alumínio reagir com o fluoreto, o ferro reagirá com o fluoreto, diminuindo a corrente de difusão [48].

Bons resultados foram obtidos com os métodos condutométricos e com as titulações de alta frequência. Para as titulações coulométricas poucos procedimentos são descritos [48].

2.6 Titulação de tório com EDTA

Na titulação do tório com EDTA, forma-se um complexo solúvel, como visto pela reação,



podendo então o tório ser determinado quantitativamente por titulação direta de seus íons com EDTA ou por titulação de retorno, do excesso de reagente, com solução padrão de nitrato de tório.

O ponto final da titulação pode ser determinado por métodos físicoquímicos [18, 33, 37, 52, 39, 53] ou por métodos químicos [14, 17] com certos compostos orgânicos que formam complexos coloridos com o tório. Estes complexos sempre são menos estáveis que o complexo tório-EDTA. No ponto final o indicador é liberado quantitativamente, ocorrendo a mudança de cor da solução. A titulação é feita em meio ácido (pH = 2,3 - 3,4). Poucos cátions formam complexos com EDTA nestas condições, minimizando portanto, as interferências. Para titulações acima de pH 4 o EDTA não é um titulante conveniente porque o complexo tório-EDTA reage com os indicadores violeta de pirocatecol, alaranjado de xilenol, azul de metileno etc., dando intensa coloração, tornando impossível a visualização do ponto final. Isto pode ser superado usando outros titulantes, tais como TTHA (ácido trietilenotetraminoexaacético) ou o DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético), porque seus complexos com tório são inativos a estes indicadores, mesmo em soluções neutras [45].

Os indicadores mais usados na titulação do tório com EDTA são a alizarina S, violeta de pirocatecol, cromoazurol S ácido carmínico, toron, purpurato de amônia, etc. Os dois primeiros dão um ponto final mais nítido e poucos cátions interferem [50].

Usando-se alizarina S os íons de Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Cr, Mn, Co, Ag, Zn, Cd e UO_2 não interferem, mas os íons titanila, zirconila, Ce^{3+} , vanadila, Fe^{3+} , Ni, Cu^{2+} , S^{2+} , Sn^{4+} , Pb e Bi interferem, devido à formação de complexos estáveis com EDTA ou por reagirem com o indicador [50].

Com cromoazurol S como indicador a titulação pode ser feita satisfatoriamente na presença de Ce^{2+} , K, Sr, Cr^{3+} , Cr^{6+} e Ag. Se urânio estiver presente a solução deve ser diluída antes da titulação. O alumínio não interfere em concentrações de até 0,01 M. O zircônio obscurece o ponto final, mas não afeta o resultado da titulação [14].

Usando-se violeta de pirocatecol muitos cátions não interferem: UO_2 , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag, Co, Ni, Al, M^{2+} , Zn, Ca, Sr, Ba, Mg, NH_4 , K, Na, Nd, Pr, Ce, La. O tório pode ser determinado na presença de urânio em quantidades correspondentes à razão Th:U de até 1:500 [50].

Os ânions que formam precipitados ou complexos com o tório (fosfatos, fluoretos, oxalatos, sulfatos e ânions do ácido mandélico) devem ser removidos da solução antes da titulação do tório com EDTA [50].

Se a solução contiver impurezas interferentes, o tório é separado primeiramente com óxido de mesitila; isto resulta na separação de uma série de elementos acompanhantes, incluindo terras raras e grandes quantidades de fluoretos e fosfatos, permanecendo Zr, V, U e pequenas quantidades de Al. O U e Al não interferem, devendo o Zr e V ser separados antes da extração do tório por qualquer método convencional. A extração do tório por óxido de mesitila seguida por titulação direta com EDTA é um método analítico rápido, preciso e muito usado [14].

Entre os métodos propostos para a determinação do

tório com EDTA destaca-se o de FRITZ e FORD [14], usando alizarina S ou cromoazurol S como indicadores. A precisão do método depende do pH da solução. Da FIGURA 2.8 conclui-se que a titulação é estequiométrica na faixa de pH 2,3 a 3,4 (hidróxido de tório começa a se precipitar em torno de pH 3,5). A troca de cor mais intensa é observada a pH 2,8. Embora a formação do complexo seja acompanhada por variação do pH, devido à formação de íons hidrogênio livres, não é recomendada a adição de solução tampão (cloroacetato de sódio-ácido cloroacético ou bicarbonato de sódio-ácido sulfanílico), por causar obscurecimento da solução no ponto final, levando a resultados errôneos. Bons resultados são obtidos, sem a adição de solução tampão, se a concentração do tório estiver dentro dos limites de 6 a 240 mg, e se o pH for ajustado durante toda a titulação.

BRILL et alii [05] descrevem também um método, muito usado, para a determinação visual do tório com EDTA. Eles usaram como indicador uma mistura de alizarina S e azul de metileno. Em soluções puras obtém-se um erro relativo da ordem de $\pm 0,3\%$.

O método proposto por MALMSTADT e GOHRBRANT [33] envolve uma titulação espectrofotométrica automática. As curvas de titulação são traçadas automaticamente usando células de titulação com janelas de quartzo. Usaram o complexo Cu-EDTA como indicador, que absorve no comprimento de onda de 290 nm. A titulação também pode ser feita pelo método indireto. Uma quantidade maior de EDTA é adicionada à solução de nitrato de tório e o excesso do reagente é titulado com solução de nitrato de cobre. O método é simples se o EDTA for adicionado em pequeno excesso. No método direto são obtidos resultados precisos no intervalo de concentração de 20 a 70 mg de tório em 100 ml de água. Em ambas as determinações, direta e indireta, os seguintes íons interferem: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Na^{12+} , Fe^{3+} , ZrO^{2+} , S^{2+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} , Be^{13+} .

BRILL et alii [06] determinaram também o tório por titulação fotométrica a 520 nm com solução de EDTA, usando alizarina S como indicador. Foram determinadas 0,1-150 mg de óxido de tório com um erro máximo de $\pm 0,1$ mg e 0,1-10 mg com

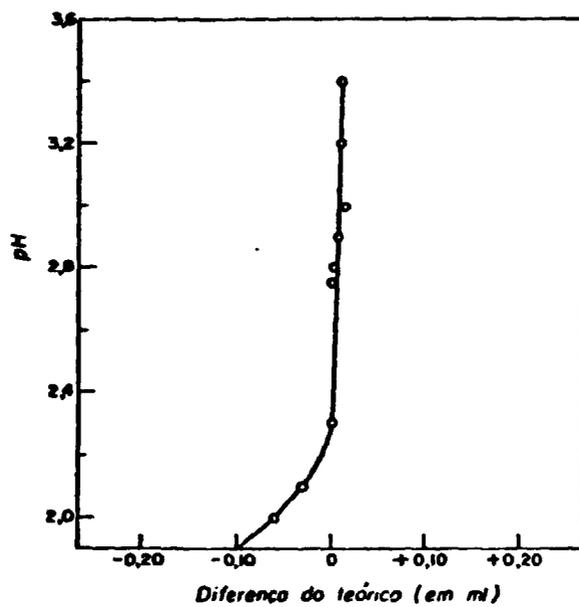


FIGURA 2.8- EFEITO DO pH NA EXATIDÃO
DAS MEDIDAS 1141

um erro de $\pm 0,01$ mg. Pb, U^{6+} e íons sulfato não interferem na determinação.

BANKS e EDWARDS [03] determinaram o tório por um procedimento baseado na construção inicial de uma curva de calibração através da titulação de solução padrão de EDTA com solução padrão de nitrato de tório na presença de cromoazurol como indicador. Adicionam à amostra, como na curva de calibração, as mesmas quantidades de EDTA e indicador e titula-se com solução padrão de nitrato de tório até ultrapassar o ponto final. Mede-se a densidade ótica da solução e, da curva de calibração encontra-se a quantidade total de tório na solução. Obtém-se então, por subtração, a quantidade de tório da amostra. Determinaram 5 a 150 mg de tório com erros que não excederam 0,3 mg.

MENIS [38] usou a detecção espectrofotométrica automática do ponto final para a determinação de 2 a 23 μ g de tório com EDTA e quercetina como indicador. Obteve um coeficiente de variação de aproximadamente 1%. Não interferem quando presentes com menos que 100 μ g, Al, Ca, Co, Cr^{3+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} , U^{6+} e Zn. Interferem quando presentes em quantidades de 100 μ g Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} , Ni e Ti^{4+} , não ocorrendo o mesmo se ocorrerem em concentrações baixas. Os cloretos, os percloratos e os nitratos não afetam a titulação, devendo estarem ausentes os fluoretos, os fosfatos, os acetatos e os sulfatos.

HARA e WEST [18] usaram o método de titulação de alta frequência. O método baseia-se na variação da condutividade da solução causada pela liberação de íons hidrogênio na reação de complexação. A solução a ser analisada é colocada em uma célula conectada a um oscilador e titulada diretamente com solução padrão de EDTA, com constante agitação. O intervalo ótimo de concentração é 0,001 a 0,0002 M. Eletrólitos estranhos, que causam trocas na condutividade da solução e diminuem a sensibilidade da determinação, devem ter suas concentrações reduzidas a um mínimo. Acetatos, oxalatos, fluoretos e a maioria dos metais pesados que formam complexos com EDTA, também interferem na titulação. Este método é de considerável interesse para a determinação de pequenas quantidades de tório em soluções diluídas. O erro analítico é de 0,5%.

CAPÍTULO 3

TITULAÇÕES FOTOMÉTRICAS

3.1 Introdução

Na titrimetria convencional, o ponto de equivalência de uma reação é determinado por observação visual de uma mudança de cor. Em condições favoráveis, uma precisão um pouco melhor do que 1% é facilmente conseguida por pessoas com visão normal [11]. Bons resultados, contudo, são difíceis ou impossíveis de serem obtidos, se a variação da cor for gradativa ou se as cores das duas formas não contrastarem nitidamente.

Estas dificuldades foram suplantadas pela substituição do olho humano por uma fotocélula, que é muito mais sensível. Para executar esta operação, é necessário dispor-se de um colorímetro ou de um espectrofotômetro, cujo compartimento de célula seja bastante grande para acomodar o recipiente de titulação.

É possível construir facilmente um aparelho no qual a luz que passa através da solução atravesse primeiramente um filtro adequado e depois uma fotocélula. A corrente gerada nesta última é medida com um galvanômetro. O comprimento de onda da luz incidente é selecionado por um filtro ótico ou por controles do instrumento, de modo que a solução de titulação (inclusive o indicador) mostre a máxima transmitância. A titulação é, então, conduzida passo a passo, sendo tomadas leituras da transmitância após cada adição do titulante. Estas leituras são depois colocadas num gráfico contra volume de solução adicionado. No ponto final, quando o indicador muda de cor ocorrerá uma alteração abrupta da transmitância, i.e., uma mudança de inclinação na curva, da qual se tira com exatidão o ponto final.

Com medidas fotoelétricas da intensidade de luz, a sensibilidade é muito maior que a observação visual direta [15].

Atinge-se uma exatidão e precisão de alguns décimos por cento com relativa facilidade por titulação espectrofotométrica [57].

3.2 Teoria das titulações fotométricas

Segundo HEADRIGE [21], em titulações fotométricas, a propriedade estudada para a obtenção do ponto de equivalência é a densidade ótica da solução.

Para um feixe monocromático de luz passando através de uma solução, a lei de Lambert-Beer estabelece que:

$$\text{densidade ótica} = \log I_0/I = kcd \quad (3.1)$$

onde,

I_0 = intensidade de luz incidente

I = intensidade de luz transmitida

k = constante (coeficiente de absorção)

c = concentração da espécie absorvida

d = comprimento do caminho ótico

Sendo as titulações fotométricas feitas em uma única célula, portanto constante o caminho ótico, o método baseia-se no simples fato da densidade ótica ser diretamente proporcional à concentração. Trocas ocorrem na concentração das espécies absorventes e, portanto, na densidade ótica da solução durante a titulação. Por interpretação destas trocas, o ponto final é obtido [21].

Sendo a lei de Lambert Beer rigidamente estabelecida para um feixe de luz monocromático, a maioria das titulações fotométricas precisas é feita usando um espectrofotômetro podendo algumas serem feitas em um fotômetro de filtro [11].

A primeira titulação fotométrica usando um fotômetro tipo convencional foi feita por MÜLLER e PARTRIDGE em 1928. As potencialidades do método aumentaram grandemente com o uso de um espectrofotômetro por GODDU e HUME em 1950 [15].

As titulações fotométricas apresentam interesse particular em soluções de baixa concentração e em reações apreciavelmente incompletas no ponto de equivalência. São exemplos, a precipitação de substâncias solúveis, a neutralização de ácidos fracos e bases, as reações de oxidação-redução com

potenciais não muito diferentes e as reações que são lentas para atingirem o equilíbrio nas vizinhanças do ponto final [16].

Amostras contendo pequenas quantidades de impurezas que absorvem na mesma faixa da substância a ser analisada, podem causar grandes erros nos procedimentos colorimétricos e espectrofotométricos. Nas titulações fotométricas, se este tipo de impureza não reagir com o titulante, haverá somente uma mudança na posição da curva ao longo do eixo da absorvância, não afetando na precisão da determinação do ponto final.

A forma de uma curva de titulação fotométrica dependerá das propriedades óticas dos reagente, titulante e produtos da reação, no comprimento de onda usado.

A forma da curva de uma titulação, quando são o reagente absorve, é mostrada na FIGURA 3.1 (a) [21]. É o caso, por exemplo, da titulação de ferro ferroso com permanganato [21]. A FIGURA 3.1 (b) [21] é característica de reações onde os produtos absorvem e a FIGURA 3.1 (c) [21], de sistemas onde a substância titulada é convertida em um produto não absorvente. Obtêm-se curvas similares à FIGURA 3.1 (e) [21] quando um reagente colorido sob a ação de um composto também colorido converte-se em um produto incolor. As curvas 3.1 (d) [21] e 3.1 (f) [21] podem representar a adição sucessiva de ligantes para formar dois complexos de absorções diferentes. Nem todos os tipos de curvas de titulação fornecem boa exatidão em localizar o ponto final. As curvas dos tipos 3.1 (b), 3.1 (d) e 3.1 (f) estão mais sujeitas a erros que os tipos 3.1 (a), 3.1 (c) e 3.1 (e) [21].

Distinção deve ser feita entre titulações fotométricas diretas, onde a troca de cor observada é da própria substância a ser determinada e titulações envolvendo indicadores. Uma importante aplicação da técnica de titulação fotométrica usando indicadores é em sistemas onde a troca de cor é gradual, sendo, portanto, uma reação incompleta no ponto de equivalência. Na determinação do ponto final para este tipo de reação, faz-se a extrapolação das porções retas da curva, evitando erros provenientes da localização dos dados nas vizinhanças do ponto de equivalência [16].

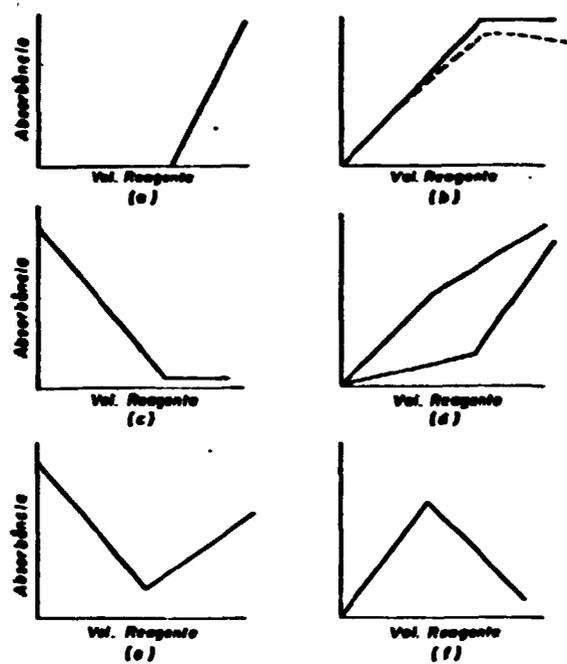


FIGURA 3.1 - POSSÍVEIS FORMAS DAS CURVAS DE
TITULAÇÃO FOTOMÉTRICA | 21 |

3.3 Fontes de erro nas titulações fotométricas

Como a absorbância depende da concentração, é necessário levar em conta o efeito da diluição. Correções de volume devem ser feitas, principalmente em curvas onde a solução absorve luz logo no começo da titulação. Em geral, quando o volume do reagente adicionado à solução colorida é maior que 1% do volume no momento em que aparece a primeira coloração, a correção da diluição é necessária [16].

O erro de diluição pode ser eliminado, tanto pelo uso de um reagente muito mais concentrado que a solução titulada, de modo que o volume adicionado possa ser negligenciado, como pelo fator de correção:

$$A' = A(1 + v/V) \quad (3.2)$$

onde,

A' = valor da absorbância corrigida

A = absorbância medida

V = volume original da solução

v = volume do titulante adicionado

Béqueres comuns são satisfatórios para a titulação, não havendo necessidade de faces óticas de alta qualidade para as medidas comparativas na titulação [16]. É muito importante, entretanto, que o bēquer permaneça absolutamente fixo durante a titulação, pois uma leve rotação ou translação lateral pode mudar acentuadamente as características óticas.

O comprimento de onda é selecionado com base em duas considerações: evitar a interferência de outras substâncias absorventes e necessidade de um coeficiente de absorção que faça com que a mudança na absorbância recaia num intervalo conveniente. O último é de particular importância, porque erros fotométricos apreciáveis podem ocorrer em regiões de absorbância elevada [16].

As constantes de estabilidade dos complexos dependem da temperatura. Uma elevação na temperatura da solução

contendo um complexo como a espécie absorvente pode resultar num decréscimo da densidade ótica da solução, devido ao aumento da dissociação do complexo. Os principais fatores que podem influir nesta elevação de temperatura são o calor de reação e o calor produzido devido à agitação. A maioria das titulações fotométricas é feita com soluções muito diluídas, tornando desprezível o efeito precedente. Caso o aumento de temperatura, durante as titulações, produzir mudanças nas leituras de absorbância, a titulação deverá ser feita em uma célula controlada termostaticamente [20].

Em todo sistema fotométrico deve-se evitar, o tanto quanto possível, vazamento de luz. Luz estranha reduz as leituras de absorbância que se tornam piores, quando a densidade ótica da solução aumenta. Para leituras de densidade ótica ≤ 1 , a montagem nos espectrofotômetros para titulações deve ser feita de tal modo que o erro devido à luz estranha seja reduzido a um mínimo. É possível verificar o erro, selecionando-se como titulante uma solução de espécies absorventes que obedeçam a lei de Beer e adicionando incrementos deste titulante à água destilada contida na célula, até que a densidade ótica da solução exceda a 1. O gráfico das leituras de densidade ótica (corrigido o efeito de diluição) contra volume de titulante adicionado deve dar uma linha reta, pelo menos até densidade ótica igual a 1 [16].

A lei de Beer não pode ser aplicada quando a luz não é monocromática. Usando-se espectrofotômetros e soluções diluídas, a lei de Beer é normalmente válida, exceto para medidas efetuadas em um máximo de absorção. Para os fotômetros de filtro, os desvios da lei de Beer são muito mais comuns, devido à banda de transmissão para o filtro nem sempre cair completamente na região do espectro de absorção máxima da espécie absorvente. A concentrações altas, a lei de Beer também não é válida, sendo a densidade ótica menor que a real, dando o gráfico da densidade ótica contra concentração uma curva côncava voltada para baixo [20].

3.4 Determinação do ponto final de titulações fotométricas

As primeiras determinações por titulações fotométricas foram feitas através do gráfico de absorvância contra volume de titulante adicionado. Se as substâncias absorventes seguirem a lei de Beer, a curva de titulação consistirá idealmente de duas linhas retas que se interceptam no ponto de equivalência. A intersecção, provavelmente, mostra algum grau de curvatura, devido à reação ser incompleta no ponto de equivalência. Isto geralmente não tem grande consequência, porque os segmentos da curva mais afastados da equivalência são praticamente retos e podem ser extrapolados para uma intersecção [11]. Pela escolha do comprimento de onda, caminho ótico e sensibilidade do instrumento, o método é aplicável a um intervalo grande de concentração de constituintes coloridos [15]. Se o titulante reagir rapidamente e estequiometricamente com o reagente, e se uma boa bureta for empregada, obtem-se uma exatidão da ordem de 0,1% [33].

Espectrofotômetros ou colorímetros convencionais usados em titulações fotométricas, geralmente exigem alguma modificação estrutural, para permitirem a inserção de um recipiente de titulação adequado, bem como da extremidade da bureta e de algum tipo de agitador. Vários tipos destes instrumentos dispositivos e modificações nos espectrofotômetros são descritos na literatura [56, 55, 04, 15, 03, 25, 10, 16].

Para o caso do ponto final ser determinado graficamente deve-se ter cuidado na escolha do papel e da escala, a fim de não limitar a precisão da determinação.

Em curvas de titulações com pequena curvatura nas vizinhanças do ponto final são necessários poucos pontos e uma escala de tamanho moderado para a obtenção exata do ponto de equivalência. Nos sistemas menos favoráveis, quando é necessária extrapolação das porções retas de regiões longe do ponto de equivalência, um grande número de pontos deve ser usado para traçar a curva. Neste caso, papel com divisão de

milímetros é aconselhado. O ângulo de intersecção e a incerteza dos pontos individuais governam a exatidão com que o ponto final pode ser localizado em um dado tipo de papel de gráfico. A exatidão das medidas espectrofotométricas é menor do que $\pm 1\%$ no meio da escala ou $\pm 0,002$ unidades na região de baixa absorbância [16]. A incerteza na localização das linhas é menor que a precisão das medidas espectrofotométricas, porque cada linha representa a média de um grande número de pontos. Em geral, a localização da intersecção de duas linhas determinadas experimentalmente formando um ângulo de $90 \pm 30^\circ$ não envolverá uma incerteza maior que a localização de um único ponto individual.

As técnicas manuais, contudo, consomem muito tempo; MALMSTADT e GOHRBANDT [33] e MALMSTADT e ROBERTS [34] mostraram que muitas titulações espectrofotométricas podem ser facilitadas, traçando-se automaticamente a curva de titulação com o fluxo do titulante constante e agitação adequada da solução. O titulante e o titulado devem reagir rapidamente, como exigido na maioria das titulações.

O sistema automático requer um indicador que tenha uma apreciável variação de cor no ponto de equivalência, o que não acontece com as titulações espectrofotométricas manuais.

Muitos destes sistemas automáticos ou semi-automáticos, que podem executar todas as etapas de uma titulação, com um mínimo de atenção do operador, são encontrados comercialmente. Vários deles são descritos na literatura [36, 35, 07, 08]. Em alguns, os resultados são registrados por uma pena e em outros, a torneira da bureta é fechada eletricamente no ponto final.

Apesar destes equipamentos automáticos serem extremamente convenientes e econômicos, a sua aplicação na análise de rotina é limitada pela necessidade de uma reação rápida. Um segundo fator que pode ser fonte de dificuldade é a necessidade de uma razão constante de gotejamento do titulante [36].

Muitos esforços têm sido feitos no sentido de estabelecer um tratamento teórico das curvas de titulação, e estes

foram sumarizados por ANFÄLT e JAGNER [01].

A teoria das titulações fotométricas usando indicadores metalocrômicos é discutida em várias contribuições [13, 49, 46, 27, 29, 24].

FORTUIN et alii [13], deduziram uma expressão do tipo $a = f(\alpha)$ onde a é o parâmetro da titulação e α definido como a razão da concentração do indicador livre pela concentração total do indicador:

$$\alpha = i/i_t = [I]/([MI] + [I]) \quad (3.3)$$

sendo,

[MI] a concentração do metal contendo indicador. Isto é válido somente para o caso onde só é formado o complexo metal-indicador na razão 1:1. A discussão teórica do efeito de vários parâmetros na forma da curva de titulação é ilustrada por gráficos de uma série de curvas calculadas para diferentes valores dos parâmetros: K_{min} (constante de estabilidade do metal-indicador), K_{my} (constante de estabilidade do metal-substância titulante), c_{in} (concentração do indicador) e c_m (concentração do metal).

Mostraram, teoricamente, que o ponto final bem definido de uma titulação espectrofotométrica é caracterizado, em ordem de importância, por:

- $K_{my} \gg K_{min}$ (numericamente falando, $\log(K_{my}/K_{min})$ deve ser no mínimo 4;
- grande valor de K_{min} (da ordem, por exemplo de 10^4 a 10^5);
- baixa concentração total do indicador;
- concentração total do metal tão alta quanto possível.

RINGBOM e VÄNNINEN [49], deduziram as condições teóricas para a determinação fotométrica do ponto de equivalência exato nas titulações de metais com EDTA usando indicadores ácido-base. Os princípios são ilustrados e confirmados experimentalmente pela titulação de Cu^{2+} usando murexida como indicador e pela titulação de Mg em presença de ério preto I. A in

fluência de vários fatores nas titulações são discutidas e é mostrado que a precisão e exatidão obtidas teoricamente são extremamente altas.

KOTRLÝ [27] desenvolveu a teoria das titulações fotométricas, para o caso onde o indicador forma predominantemente o complexo MI_n . Para a discussão de vários efeitos na forma da curva de titulação, ele também usou a função $a = f(\alpha)$.

KLAUSEN e LANGMYHR [24, 29] mostraram que o complexo M_2I_2 também ocorre em solução e que titulações feitas com soluções muito diluídas apresentam grandes desvios sistemáticos.

É muito comum, por questão de simplicidade extrapolar graficamente a parte linear da curva de titulação para localizar o ponto final. JANDERA et alii [22] usaram um programa de computador, para este tipo de avaliação do ponto final, baseado na aplicação da análise por regressão linear simples em ambos os segmentos lineares da curva de titulação.

Em alguns artigos teóricos supõe-se que o ponto de equivalência seja conhecido e que o parâmetro das funções $a = f(\alpha)$ ou $\alpha = f(a)$ pode ser estudado. Esta condição em casos práticos, entretanto, é raramente satisfeita, sendo a avaliação do ponto final possível somente por extrapolação gráfica [37]; uma exceção a extrapolação gráfica é a aproximação feita por SATO e MOMOKI [52], que sugerem traçar o gráfico de $g(1-\alpha) \alpha$ contra o volume de titulante (v) de EDTA, sendo g o fator de correção devido à diluição. O método é útil, principalmente quando não são conhecidas de antemão as constantes de estabilidade condicionais K_{min} e K_{my} . Embora os cálculos necessários para traçar as curvas serem muito trabalhosos, o método é bastante aplicado em casos práticos. Obtêm-se pontos finais com boa precisão e exatidão.

RINGBOM e VÄNNINEN [47, 49] usam cálculos das constantes de estabilidade condicionais, coeficientes de reações paralelas ou sua interpretação gráfica para explicar o curso de uma curva de titulação complexométrica. Supõem que a concentração do indicador seja conhecida.

SATO e MOMOKI [53] obtiveram também um ponto final exato para as titulações complexométricas com indicador, onde são formados complexos MI na razão 1:1, através do método dos mínimos quadrados, usando um computador digital. Eles determinaram três parâmetros desconhecidos: o ponto final, as constantes de estabilidade condicionais $K_{\min, \text{cond}}$ e $K_{\text{ny}, \text{cond}}$. O algoritmo foi demonstrado pela titulação de Mg com EDTA usando calmagita como indicador.

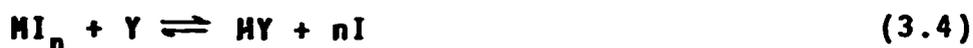
Devido à expressão cúbica da absorbância, quase todas as curvas de titulação espectrofotométrica em complexometria são calculadas sob condições especiais, onde alguns termos no cálculo, por exemplo, a concentração do indicador são desprezados. Estas aproximações são, de início, úteis para obtenção de informações a respeito da titulação, mas nem sempre são corretas e válidas para todas as condições em titulações espectrofotométricas [39]. NISHIMURA e NORIKI [39] obtiveram a curva de titulação espectrofotométrica completa por cálculos de computador, sem negligenciar qualquer termo.

MELOUN e ČERMĀK [37] usaram um outro algoritmo, de terminando também o ponto final, a absorbância do complexo metal-indicador, a concentração do indicador, a constante de estabilidade metal-indicador e quando possível a constante de estabilidade metal-EDTA de microtitulações de zinco e chumbo com EDTA, usando naftilazoxina 6S e SNAZOXS como indicadores metalocrômicos, respectivamente.

3.5 Equação teórica da curva de titulação fotométrica complexométrica

As equações abaixo desenvolvidas para a curva de titulação fotométrica complexométrica baseiam-se no trabalho de MELOUN e ČERMÁK [37].

A indicação do ponto final de uma titulação complexométrica usando indicador metalocrômico baseia-se na reação de deslocamento entre o complexo metal-indicador, MI_n , e o íon complexante Y , podendo ser expressa por:



O equilíbrio como escrito na equação (3.4) pressupõe que o indicador metalocrômico forme somente um complexo, MI_n . Este complexo tem cor diferente de sua forma livre I , podendo representar entretanto, uma mistura de várias espécies diferentes de indicadores protonados. O equilíbrio é consideravelmente afetado pela atividade do íon hidrogênio.

A titulação complexométrica é usualmente feita em solução tamponada. Se o indicador em sua forma livre estiver somente sob uma única forma protonada, por exemplo, H_jI , a um certo valor de pH, a absorvância da solução titulada a um determinado comprimento de onda, para um particular consumo de titulante v , é dada pela equação:

$$A = d\{\epsilon_{jn}[MI_n] + \epsilon_{jl}[H_jI]\} \quad (3.5)$$

onde d é o caminho ótico da célula e ϵ_{jn} e ϵ_{jl} são as absorvâncias molares das espécies MI_n e H_jI , respectivamente. A dependência da absorvância A , em relação ao consumo de titulante v , é representada pela curva de titulação fotométrica.

A concentração total do indicador, c_{jn} , é dada por

$$c_{jn} = [H_jI] + n[MI_n] = c_{jn}^0 + n[MI_n] \quad (3.6)$$

sendo $\alpha = [H_j I] / c_{in}$, a fração do indicador em sua forma livre. A equação (3.5) também pode ser colocada em função desta variável relativa α :

$$A = dc_{in} \cdot \epsilon_{ln} / n - dc_{in} (\epsilon_{ln} / n - \epsilon_{jl}) \alpha$$

$$A = A_{min_n} - (A_{min_n} - A_{in}) \alpha \quad (3.7)$$

Como indicado na equação (3.7) a transição de cor de um indicador é definida pelos valores limites da absorvância. Para o ponto, $\alpha = 0$, isto é A_{min_n} , todo o indicador está ligado ao metal MI_n , e para $\alpha = 1$, o indicador foi convertido completamente para a sua forma livre, I, isto é, A_{in} .

Se v ml do titulante são adicionados ao volume original V_0 ml da solução, a medida da absorvância experimental, A_{exp} , deve ser corrigida pelo fator de diluição $g = V/V_0$, onde $V = V_0 + v$, tornando-se,

$$A = A_{exp} g = A_{exp} (1 + v/V_0) \quad (3.8)$$

Para determinar o valor teórico da absorvância A da equação (3.7) para valores individuais de consumo de titulante v supõe-se que as constantes de estabilidade condicionais sejam:

$$K_{min_n, cond} = [MI'_n] / ([M'] [I']^n) \quad (3.9)$$

$$K_{my, cond} = [MY'] / ([M'] [Y']) \quad (3.10)$$

sendo as concentrações condicionais expressas pela notação de RINGBOM [47] com respeito a $[M']$, $[I']$, $[MI'_n]$, $[Y']$, $[MY']$, e as concentrações totais dadas por:

$$c_y = a c_m = [Y'] + [MY'] \quad (3.11)$$

$$c_m = [M'] + [MY'] + [MI'_n] \quad (3.12)$$

$$c_{in} = [I'] + n[MI'_n] \quad (3.13)$$

tornando-se possível calcular os valores da variável, relativa α para cada valor de v .

Uma expressão geral, explicitada de $\alpha = f(v)$, como uma função de parâmetros individuais, não é possível. Muitos autores preferem expressar as funções inversas, $v = f(\alpha)$ e $a = f(\alpha)$, onde a é a fração equivalente do titulante consumido [37]:

$$a = v f_y / (V c_m), \quad (3.14)$$

sendo f_y a molaridade do titulante. Para a obtenção da expressão $a = f(\alpha)$, rearranjam as equações acima do modo que segue.

Tirando-se o valor de MI'_n da equação (3.9) e substituindo-se na equação (3.12),

$$c_m = [MI] + [MY'] + K'_{\min_n} [M'] [I']^n \quad (3.15)$$

Substituindo-se também o valor de MI'_n na equação (3.13),

$$c_{in} = [I'] + n K'_{\min_n} [M'] [I']^n \quad (3.16)$$

Multiplicando-se a equação (3.15) por n e subtraindo-se da equação (3.16),

$$n c_m - c_{in} = n[M'] + n[MY'] - [I'] \quad (3.17)$$

sendo o valor de $[MY']$ dado então por:

$$[MY'] = c_m - c_{in}/n - [M'] + [I']/n \quad (3.18)$$

Substituindo-se a equação (3.18) na equação (3.10),

$$K'_{my} = (nc_m - c_{in} - n[H'] + [I']) / ([H']^n [Y']) \quad (3.19)$$

Substituindo-se também a equação (3.18) na equação (3.11) e multiplicando-se por n,

$$nac_m = n[Y'] + nc_m - c_{in} - n[H'] + [I'] \quad (3.20)$$

Tirando-se então o valor de n[H'] da equação (3.16) e substituindo-o em (3.19),

$$K'_{my} = \frac{K'_{min_n} [I']^n (nc_m - c_{in} + [I'])}{[Y'] (c_{in} - [I'])} + \frac{[I'] - c_{in}}{[Y'] (c_{in} - [I'])} \quad (3.21)$$

O valor de n[H'] também pode ser substituído na equação (3.20),

$$nac_m = n[Y'] + nc_m - c_{in} + [I'] - (c_{in} - [I']) / (K'_{min_n} [I']^n) \quad (3.22)$$

Levando-se o valor de [Y'] da equação (3.21) na equação (3.22),

$$nac_m = nc_m - c_{in} + [I'] - (c_{in} - [I']) / (K'_{min_n} [I']^n) + n \frac{K'_{min_n} [I']^n (nc_m - c_{in} + [I'])}{K'_{my} (c_{in} - [I'])} + n \frac{[I'] - c_{in}}{K'_{my} (c_{in} - [I'])} \quad (3.23)$$

Passandó-se o termo nc_m da equação acima para o lado esquerdo e substituindo-se $[I']$ por αc_{in} ,

$$\begin{aligned}
 nc_m (a-1) &= -c_{in} + \alpha c_{in} \\
 &- (c_{in} - \alpha c_{in}) / (K'_{min_n} \alpha^n c_{in}^n) \\
 &+ n \frac{K'_{min_n} \alpha^n c_{in}^n (nc_m - c_{in} + \alpha c_{in})}{K'_{my} (c_{in} - \alpha c_{in})} \\
 &+ n \frac{(\alpha c_{in} - c_{in})}{K'_{my} (c_{in} - \alpha c_{in})} \tag{3.24}
 \end{aligned}$$

Dividindo-se todos os termos por nc_m e agrupando-se os comuns,

$$\begin{aligned}
 (a-1) &= -\frac{c_{in}(1-\alpha)}{nc_m} \left[1 + \frac{1}{K'_{min_n} c_{in}^n \alpha^n} \right] \\
 &+ \frac{K'_{min_n} \alpha^n c_{in}^{n-1} [nc_m - c_{in}(1-\alpha)]}{K'_{my} c_m (1-\alpha)} \\
 &+ \frac{c_{in}(1-\alpha)}{K'_{my} c_{in} c_m (1-\alpha)} \tag{3.25}
 \end{aligned}$$

E finalmente, obtém-se, para um sistema em equilíbrio, a curva de titulação fotométrica:

$$a = 1 - \frac{c_{in}(1-\alpha)}{nc_m} \left[1 + \frac{1}{K'_{min_n} c_{in}^n \alpha^n} \right]$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{K'_{my} c_m} \\
 & + \frac{K'_{min_n} c_{in}^{n-1}}{K'_{my}} \left[\frac{n a^n}{1-a} - \frac{c_{in} a^n}{c_m} \right] \quad (3.26)
 \end{aligned}$$

De acordo com MELOUH e ČERNÁK [37], os valores das constantes de estabilidade condicionais K'_{min_n} e K'_{my} , necessários para inserção na equação (3.26) podem ser calculados das correspondentes constantes de estabilidade, com a condição de que informações detalhadas de todas as reações paralelas sejam conhecidas. Os coeficientes das reações paralelas α_m , α_y , etc. dão uma noção de todos os efeitos competitivos. A definição desses coeficientes, suas dependências sob condições experimentais e o método de cálculo são descritos por RINGBOM [47].

CAPÍTULO 4

MINIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO OBJETIVO

4.1 Introdução

O ponto final, a concentração do indicador, a absorvância do metal-indicador, a constante de estabilidade do metal-indicador e a estabilidade do metal-EDTA de titulações fotométricas com EDTA usando indicadores metalocromicos podem ser determinados através do ajuste de dados experimentais à função que representa o seu comportamento físico.

MELOUN e ČERHÁK, op.cit., determinaram estes parâmetros de titulações fotométricas, onde predomina o complexo MI_n .

Para a determinação desses mesmos parâmetros de titulações fotométricas de tório com EDTA, usando alizarina S como indicador, usou-se a equação da curva de titulação fotométrica proposta por MELOUN e ČERHÁK e o processo de minimização descrito por FLETCHER e POWELL [12].

4.2 Método de ajuste

Para o ajuste dos pontos utilizou-se o método dos mínimos quadrados que consistiu em minimizar a expressão:

$$F = \sum_i [V(i) - v(i)]^2 \quad (4.1)$$

sendo $V(i)$ os volumes medidos e $v(i)$ os calculados com base no modelo matemático da função descrita pela curva de titulação. Embora os valores diretamente observáveis sejam v e A (ou T) é mais conveniente introduzir a relação entre, v e α , para o método de ajuste. Substituindo-se então a equação (3.14) na equação (3.26) obtêm-se [37]:

$$v = \frac{Vc_m}{f_y} - \frac{c_{in}(1-\alpha)V}{nf_y} \left[1 + \frac{1}{K'_{min}c_{in}^n\alpha^n} \right]$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{V}{f_y K'_{my}} \\
 & + \frac{V c_m K'_{min_n} c_{in}^{n-1}}{K'_{my} f_y} \left[\frac{n \alpha^n}{1-\alpha} - \frac{c_{in} \alpha^n}{c_m} \right] \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

sendo α tirado da expressão (3.7), isto é,

$$\alpha = \frac{A - A_{min_n}}{A_{in} - A_{min_n}} \quad (4.3)$$

Para agrupar os termos comuns em α , rearranjou-se a equação (4.2) do seguinte modo:

$$\begin{aligned}
 v & = \frac{V c_m K'_{min_n} c_{in} \alpha^n}{f_y K'_{my} (1-\alpha)} \\
 & - \frac{V K'_{min_n} c_{in} \alpha^n}{K'_{my} f_y} - \frac{V(1-\alpha)}{n f_y K'_{min_n} c_{in}^{n-1} \alpha^n} \\
 & + \frac{c_{in} V \alpha}{n f_y} + \frac{V c_m}{f_y} - \frac{V}{f_y K'_{my}} - \frac{V c_{in}}{n f_y} \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

chamando-se,

$$v_{eq} = \frac{V c_m}{f_y} \quad (4.5)$$

$$R = \frac{v_{eq} K'_{min_n} c_{in}^{n-1}}{K'_{my}} \quad (4.6)$$

$$S = \frac{VK'_{min_n} c_{in}^n}{K'_{my} f_y} \quad (4.7)$$

$$T = \frac{V}{nf_y K'_{min_n} c_{in}^{n-1}} \quad (4.8)$$

$$Q = \frac{c_{in} V}{nf_y} \quad e \quad (4.9)$$

$$W = v_{eq} - \frac{V}{f_y} \left[\frac{c_{in}}{n} + \frac{1}{K'_{my}} \right] \quad (4.10)$$

obtêm-se então $v(\alpha)$, para o enésimo ponto da curva de titulação:

$$v_i = R \frac{\alpha_i^n}{1-\alpha_i} - S \alpha_i^n - T \frac{1-\alpha_i}{\alpha_i^n} + Q \alpha_i + W \quad (4.11)$$

Por um lapso, o fator V da equação (4.8) foi omitido por MELOUN e ČERMĀK.

Para a minimização da função F , equação (4.1), utilizou-se o algoritmo FMFP [28]. As idéias principais deste método são descritas por FLETCHER e POWELL [12]. São necessárias todas as derivadas parciais em relação aos parâmetros a serem determinados:

$$\frac{\partial F}{\partial x(j)} = -2 \sum_i \left[v(1) - v(i) \right] \frac{\partial v_i}{\partial x(j)} \quad j = 1 \dots 4 \quad (4.12)$$

em que,

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_i}{\partial x(1)} = & \left[(n-1) R \frac{\alpha_i^n}{1-\alpha_i} + (n-1) T \frac{1-\alpha_i}{\alpha_i^n} \right] / x(1) \\ & + (-nS\alpha_i^n + Q\alpha_i) / x(1) \\ & - \frac{V}{f_y F_1^n} \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial x(2)} = \frac{R}{x(2)} \frac{\alpha_i^n}{1-\alpha_i} + 1 \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial x(3)} = - \frac{R}{x(3)} \frac{\alpha_i^n}{1-\alpha_i} + \frac{S}{x(3)} \alpha_i^n + \frac{V}{f_y F_3 [x(3)]^2} \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial x(4)} = \left(R \frac{\alpha_i^n}{1-\alpha_i} - S\alpha_i^n + T \frac{1-\alpha_i}{\alpha_i^n} \right) / x(4) \quad (4.16)$$

4.3 Programa de computador

4.3.1 Considerações preliminares

O método empregado para a determinação dos parâmetros exigiu o uso de um computador.

O programa foi escrito em Fortran IV para o computador CDC 6600 (terminal CDTN-NUCLEBRÁS). Apresenta-se em Apêndice a listagem completa deste programa.

4.3.2 Descrição do programa e dos fluxogramas

TIFO, o programa de Titulação Fotométrica de tório com EDTA, usando o método de Fletcher Powell para a minimização, consiste de uma parte principal e das sub-rotinas DADOS, FUNC e FMFP.

Faz-se a seguir uma relação dos símbolos nele usados, acompanhados de seus respectivos significados. Deixou-se de incluir aqueles que no decorrer do cálculo servem apenas como passos intermediários.

N	número de variáveis independentes (=NC)
X	vector variável independente (N)
A(I)	absorbância da solução na i-ésima medida
G	vector gradiente final no mínimo
H(M)	vector de armazenamento de dados
M	dimensão do vector de armazenamento ($(N+7)/2$)
F	valor mínimo final da função objetivo
EST	estimativa do valor mínimo da função objetivo
EPS	erro máximo permitido
LMT	número máximo de iterações
NT	número da impressora
LC	número da leitora de cartões
NM	número de dados experimentais tomados
AIN	absorbância do indicador (A_{in})
FY	molaridade do titulante diluído (f_y)
NN	índice de complexação entre o metal e o indicador (N)
AMIN	absorbância do metal-indicador (A_{min})
IER	parâmetro indicador de erro
ND	número da determinação
NA	número da amostra
NL	número de dados necessários para o cálculo da absorbância do indicador
VZ	volume inicial da solução (V_0)
VE	volume inicial de EDTA concentrado adicionado a solução antes do início da titulação (V_{EDTA})
V(I)	volume de titulante diluído adicionado (V_i)

VTS	volume total da solução ($V = V(I) + VE + VZ$)
FC	fator de correção do titulante concentrado para o diluído
ALFAI	fração do indicador em sua forma livre (α_i)
F	soma dos quadrados (função a ser minimizada)
VI	valor calculado com base no modelo matemático da função descrita pela curva de titulação (v_i)
T(I)	transmitância da solução para cada medida tomada (ocupa os mesmos lugares das absorbâncias).

Os cartões de dados foram colocados na seguinte ordem:

- ND e NA - fornecendo-se um valor zero para NA, finaliza-se a execução do programa,

- N, NM, NN, LMT, NL, EPS, VZ, VE, FC, FY,

- estimativas da concentração do indicador multiplicada por um fator F_1 , do volume equivalente de EDTA diluído gasto na titulação, da constante de estabilidade do metal-EDTA dividida por um fator F_3 , da constante de estabilidade do metal-indicador dividida por um fator F_4 , de F_1 , F_3 , F_4 , da absorbância do metal-indicador e

- do $V(I)$ e $T(I)$ para cada leitura.

Os fatores F_1 , F_3 e F_4 foram introduzidos para que os parâmetros $x(1)$, $x(2)$, $x(3)$ e $x(4)$ tivessem a mesma ordem de grandeza.

São fornecidas as estimativas de A_{\min} , somente quando N é igual a 5 ou 3. Para N igual a 4 ou 2, A_{\min} é considerado constante, conforme a Tabela 4.1.

Na sub-rotina DADOS transforma-se a transmitância em absorbância, corrigindo o efeito da diluição através da fórmula:

$$A_i = - \log \frac{T_i(V_0 + V_{EDTA} + V_i)}{V_0} \quad (4.17)$$

calcula-se também ainda na sub-rotina DADOS a absorbância do

TABELA 4.1

POSSIBILIDADES DE DETERMINAÇÕES DOS PARÂMETROS

Possibilidade	N	Parâmetros	Parâmetros constantes
I	5	$x(1), x(2), x(3), x(4), A_{min}$	-
II	4	$x(1), x(2), x(3), x(4)$	A_{min}
III	3	$x(1), x(2), A_{min}$	K_{my} e K_{min}
IV	2	$x(1), x(2)$	A_{min}, K_{my} e K_{min}

indicador (A_{in}) que é a média das últimas medidas de absorvâncias.

Na sub-rotina FUIIC são calculados os valores de:

- ALFAI para cada valor de $\Lambda(I)$ conforme a equação (4.3),

- VTS (igual a V),

- R, S, T, Q, W, conforme as equações:

$$R = \frac{x(4)F_4[x(1)]^{n-1}nx(2)}{F_1^{n-1}x(3)F_3} \quad (4.18)$$

$$S = \frac{x(4)F_4Vx(1)^n}{F_1^n x(3)F_3 f_y} \quad (4.19)$$

$$T = \frac{VF_1^{n-1}}{x(4)F_4^n[x(1)]^{n-1}f_y} \quad (4.20)$$

$$Q = \frac{x(1)V}{F_1^n f_y} \quad (4.21)$$

$$W = x(2) - \frac{V}{f_y} \left[\frac{x(1)}{F_1^n} + \frac{1}{x(3)F_3} \right], \quad (4.22)$$

- VI (igual a V_i),

- DI (igual a diferença entre V_i e v_i) e

- as derivadas parciais $\frac{\partial V_i}{\partial x(1)} \dots \frac{\partial V_i}{\partial x(2)}$,

de acordo com as expressões (4.13), (4.14), (4.15), (4.16).

Na sub-rotina FMFP, são feitas as iterações necessárias, encontrando-se um valor de IER, que deve ser assim interpretado:

IER = -1, ocorreu erro no cálculo do gradiente,

IER = 0, a convergência foi obtida, escrevendo-se os valores de NA, N, LM, LM, A_{in} , x(1), x(2), $\gamma(3)$, x(4), A_{min} e F(I),

IER = 1, a convergência não foi obtida no número de iterações especificado.

IER = 2, provavelmente não existe mínimo.

O cálculo de A_{min} é feito somente quando N é igual a 5 ou 3. O valor mínimo de F é determinado através de variações nos valores de A_{min} . Uma vez, determinado o valor de F mínimo, ficarão fixados, evidentemente, os valores de A_{min} , v_{eq} , c_{in} , K_{my} e K_{min} .

O programa pode ser usado para a determinação de 5, 4, 3 ou 2 parâmetros, conforme é mostrado na tabela 4.1.

Para melhor entendimento da descrição do programa apresentaram-se os diagramas de blocos, nas FIGURAS 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, mostrando a parte lógica do programa. Não se pretende mostrar todos os cálculos feitos, mas apenas como as diferentes etapas do programa se inter-relacionam.

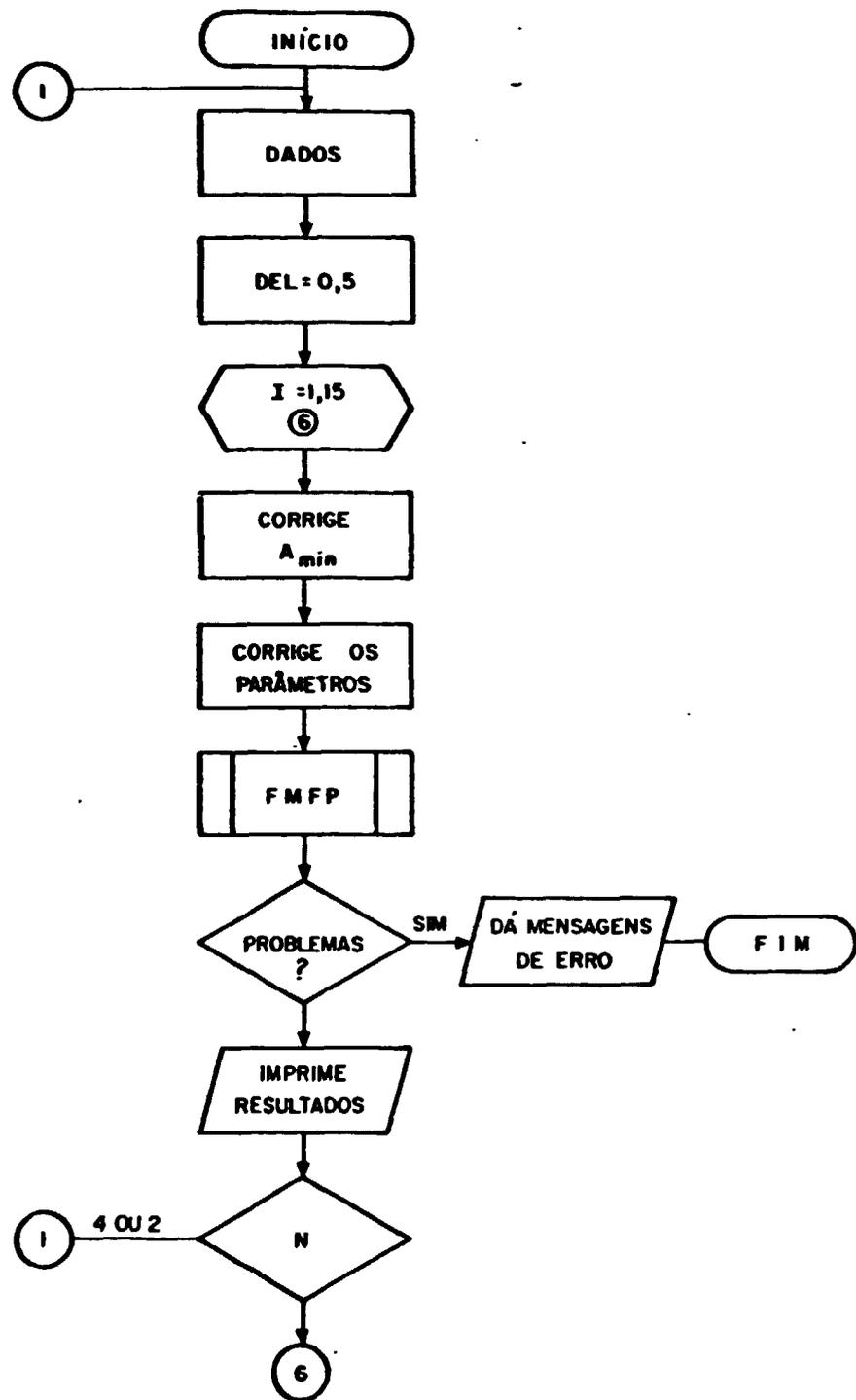


FIGURA 4.1 DIAGRAMA EM BLOCOS DO PROGRAMA PRINCIPAL

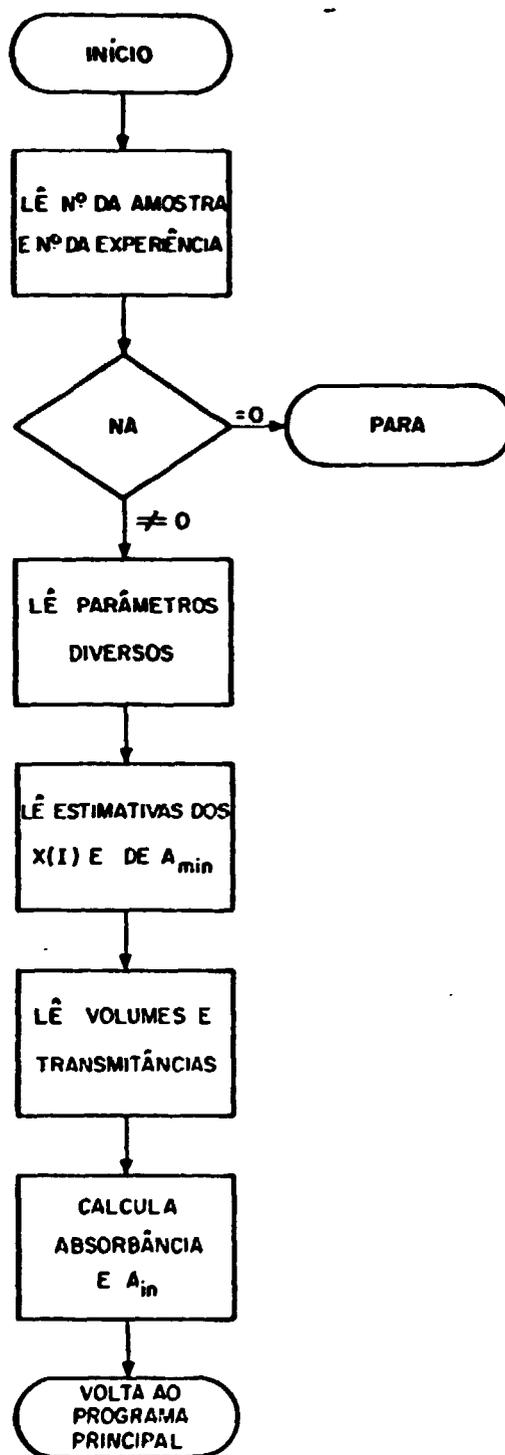


FIGURA 4.2- DIAGRAMA EM BLOCOS DA
SUB-ROTINA DADOS

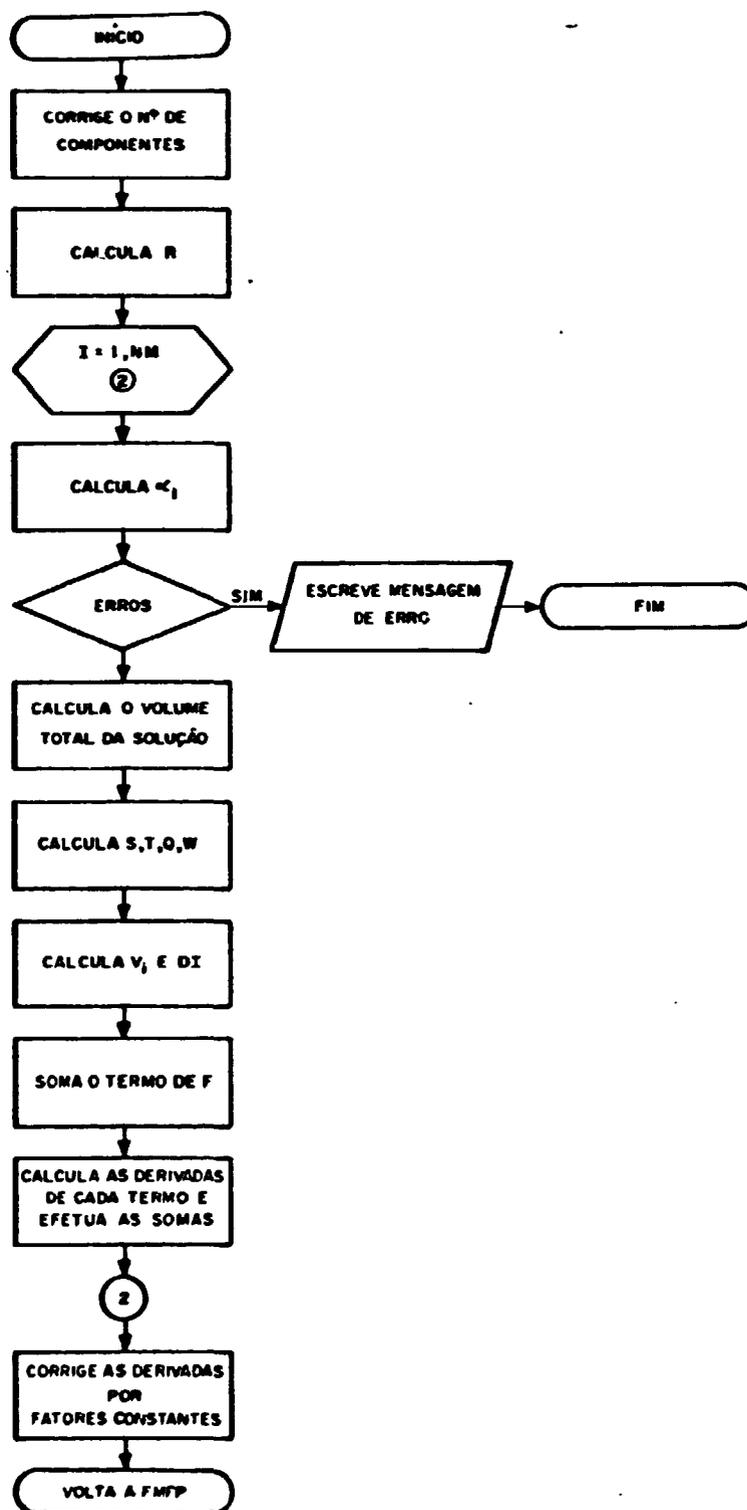


FIGURA 4.3 - DIAGRAMA EM BLOCOS PARA A SUB-ROTINA FUNC.

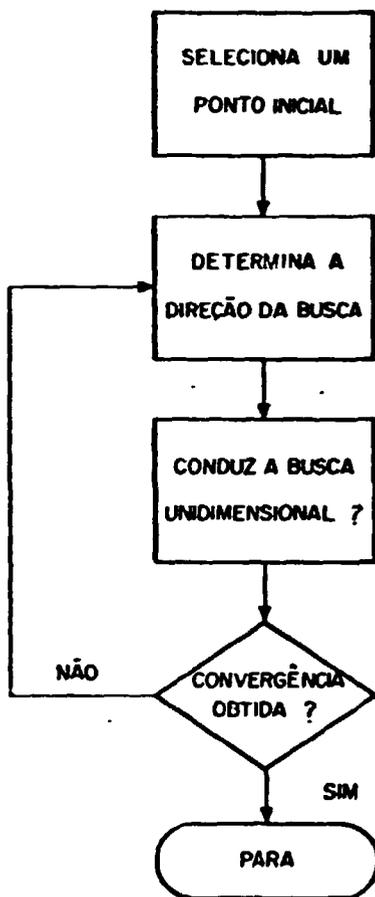


FIGURA 4.4 - DIAGRAMA LÓGICO DA
SUB-ROTINA FMFP [28]

CAPÍTULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Introdução

O método usado para a titulação fotométrica de tório com EDTA, usando alizarina S como indicador baseia-se no proposto por BRIL et alii [06], com algumas modificações na aparelhagem e no modo da determinação do ponto final. Os dados, volume de EDTA adicionado e a correspondente transmitância da solução foram tomados manualmente e, com auxílio do computador foram determinados o ponto de equivalência e mais quatro parâmetros.

5.2 Descrição do equipamento

Não se dispondo de um espectrofotômetro específico para titulações fotométricas, decidiu-se fazer algumas adaptações no espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 450.

Ajustou-se a tampa do recipiente de titulação universal, EA 625 da Metrohm a uma abertura circular feita no acessório Perkin-Elmer de número 350-0100, que encaixa perfeitamente no compartimento de célula. Nas cinco juntas esmerilhadas da tampa encaixaram-se os outros acessórios necessários à titulação:

- hélice agitadora acoplada ao agitador de hélice da Metrohm, E 381,
- eletrodo de vidro Metrohm EA 121, para a verificação da constância do pH,
- capilar de uma microbureta manual de 5 ml, Metrohm E 457, com solução titulante de EDTA 0,0025 M e
- capilar de uma outra microbureta manual de 5 ml, E 457, com solução de hidróxido de amônio 0,05 M para o controle do pH da solução.

Para as medidas de pH usou-se o pH metro da Micronal, modelo B 275.

Sendo esperado o maior volume da solução total de aproximadamente 200 ml, fêz-se uma caixa de acrílico de faces com 4 mm de espessura e de dimensões internas de 8,2 x 7,3 x 3,9 cm para ser usada como a célula de titulação. Na FIGURA 5.1 mostra-se o esquema desta célula. A altura máxima da base que podem atingir os capilares da bureta, elétrodo e hélice agitadora, para que não interfiram na passagem do feixe de luz é 30 mm. No comprimento de onda fixado para as titulações espectrofotométricas, 520 nm, a célula vazia apresentou aproximadamente 90 % de transmitância.

As tomadas das alíquotas das soluções de nitrato de tório e EDTA, para as titulações, foram feitas com a bureta Multi-Dosimat E 415 da Metrohm, graduada em 0,01 ml.

A FIGURA 5.2 mostra os componentes básicos de um espectrofotômetro para titulação espectrofotométrica. Os sistemas ópticos, os circuitos eletrônicos e o princípio de funcionamento desses aparelhos são descritos por EWING [11].

5.3 Reagentes

- Solução de nitrato de tório 0,025 M - Preparada a partir do nitrato de tório p.a, Merck e padronizada pelo método de calcinação a óxido contendo a solução 5,7591 mg de Th/ml. A solução 0,0025 M foi preparada por diluição com água de 20 ml da solução 0,025 M até 200 ml, usando a mesma bureta descrita acima e um balão volumétrico Pyrobrás.

- Solução de hidróxido de amônio 0,5 M.

- Solução de alizarina S - 0,05 g de alizarina S em 100 ml de água destilada.

- Soluções padrões de EDTA 0,025 M e 0,0025 M. A solução 0,025 M foi preparada a partir do reagente p.a, Reagen e padronizada por titulação fotométrica. Transferiram-se 15,00 ml de solução de nitrato de tório para a célula de titulação, diluindo-a com 100 ml de água destilada. Usando a bureta Multi

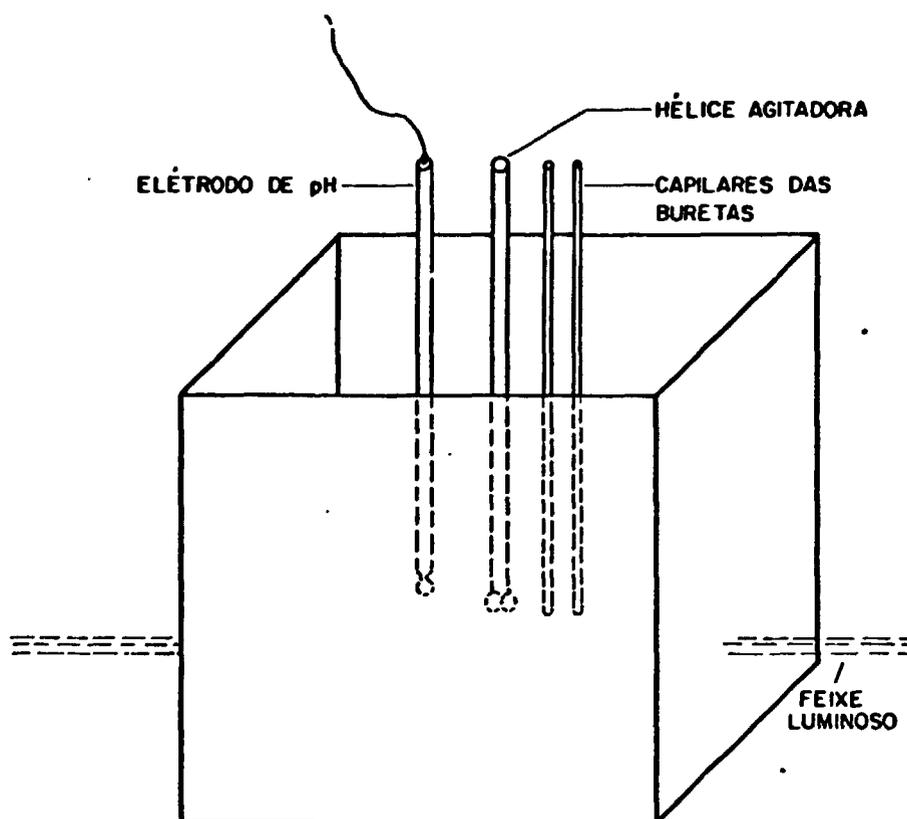


FIGURA 5.1-ESQUEMA DA CÉLULA USADA PARA A
TITULAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

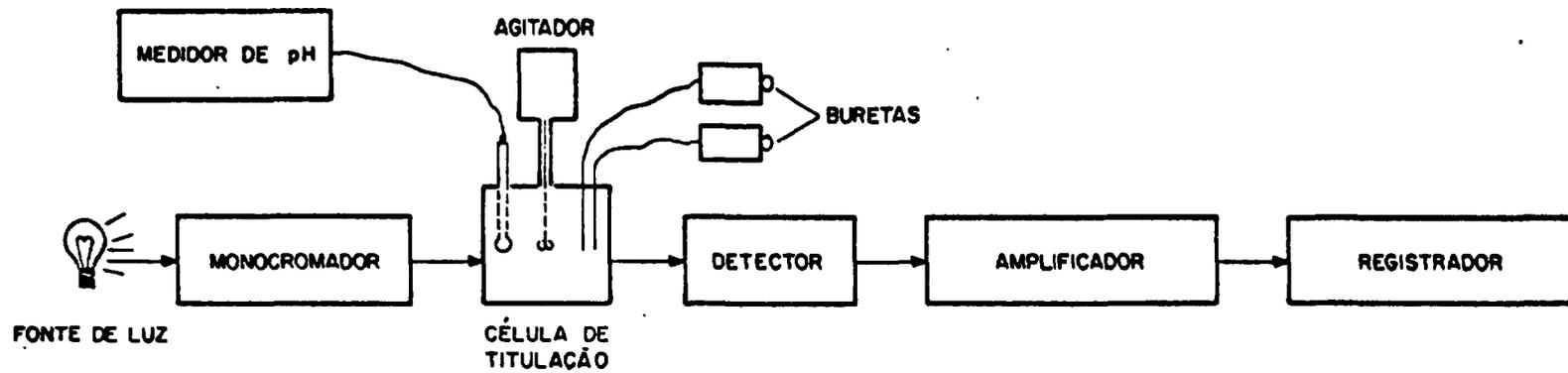


FIGURA 5.2-COMPONENTES BÁSICOS DE UM ESPECTROFOTÔMETRO PARA TITULAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

-Dosimat da Metrohm, juntaram-se 12,00 ml de solução 0,025 M de EDTA (a padronizar). Ajustou-se o pH a 2,8 por adição de amoníaco diluído, controlando a neutralização com um medidor de pH. Adicionam-se 0,5 ml de solução de alizarina S e titulou-se fotometricamente com a solução 0,025 M de EDTA (a padronizar) usando uma microbureta de 5 ml. O fator de correção foi de 0,9953. Portanto, 1 ml de solução de EDTA 0,025 M contém 5,7591 mg de Th x f.c.

A solução de EDTA 0,0025 M foi preparada por diluição a partir da solução 0,025 M.

5.4 Procedimento

Após deixar ligado o espectrofotômetro por aproximadamente meia hora para que adquira a estabilidade necessária durante as titulações, fez-se o seu ajuste nas condições de operação. O comprimento de onda foi fixado em 520 nm e a abertura da fenda ajustada ao menor valor admissível.

As titulações foram feitas com soluções puras de nitrato de tório. Uma alíquota desta solução padronizada contendo não mais que 150 mg de tório foi adicionada à célula de titulação. Diluiu-se esta solução com 100 ml de água destilada. Juntou-se um volume conhecido de solução padrão de EDTA 0,025M de tal forma que para completar a titulação o consumo de EDTA 0,025 M fosse inferior a 5 ml. Adicionaram-se 0,5 ml de solução de alizarina S. Colocou-se então a célula com os reagentes acima descritos no compartimento de célula do espectrofotômetro e adaptaram-se os acessórios necessários à titulação. A frequência de rotação do agitador foi de aproximadamente 615 rpm. O pH da solução foi acertado em 2,8, sendo controlada a neutralização com um medidor de pH.

No início da titulação fizeram-se incrementos maiores de titulante, esperando sempre a leitura da transmitância tornar-se constante antes de anotá-la. Próximo ao ponto de equivalência fizeram-se incrementos de 0,02, até o valor da

transmitância tornar-se constante.

A série de pontos assim obtida foi analisada pelo programa TIFO para a determinação do ponto de equivalência e dos outros parâmetros da titulação.

As estimativas iniciais de K_{my} e K_{min} , para $N=5$, necessárias no processo de minimização foram retiradas das Tabelas 2.2 e 2.3; a do v_{eq} e da c_{in} foram calculadas conforme as alíquotas usadas dos reagentes. Para $N=4$ adotaram-se as estimativas das médias dos parâmetros obtidas quando $N=5$ e assim sucessivamente.

5.5 Cálculo dos erros nas determinações dos volumes equivalentes

Como o erro estimado analiticamente através do uso dos mínimos quadrados não lineares não é digno de confiança [19], fizeram-se dez titulações e daí determinou-se o erro relativo de cada parâmetro.

5.6 Resultados

As Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam os resultados de dez titulações para $N=5,4,3$ e 2 parâmetros respectivamente. As titulações foram feitas com alíquotas de 15 ml de solução de nitrato de tório contendo 5,7591 mg de Th/ml de solução. Adicionaram-se 14,70 ml de solução de EDTA 0,025 M e titulou-se com EDTA 0,0025 M.

TABELA 5.1

RESULTADOS DAS TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE TÓRIO
COM EDTA PARA N=5 PARÂMETROS

Titulação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desvio padrão das medidas	Desvio padrão da média	Erro da média (%)
v_{eq}	3,64	3,77	3,64	3,62	3,59	3,63	3,68	3,64	3,60	3,60	3,64	0,051	0,016	0,44
$c_{in} \times 10^3$	1,5	1,9	5,4	1,3	1,2	1,3	1,2	1,6	1,9	1,3	1,4	0,39	0,13	9,1
$k_{my} \times 10^{-12}$	7	1	1	1	0	1	1	2	1	13	3	4,0	1,3	46
$k_{min} \times 10^{-8}$	2	0	1	0	0	0	0	0	0	4	0,7	1,1	0,35	46
A_{min}	22	20	15	17	15	16	15	15	21	20	17,7	2,7	0,98	5,0
A_{in}	0,16	0,13	0,13	0,16	0,15	0,18	0,09	0,22	0,10	0,11	0,14	0,041	0,013	8,7

TABELA 5.2

RESULTADOS DAS TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE TÓRIO
COM EDTA PARA N=4 PARÂMETROS COM $A_{min}=17,65$

Titulação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desvio padrão das medidas	Desvio padrão da média	Erro da Média (2)
v_{eq}	3,64	3,77	3,64	3,62	3,59	3,63	3,68	3,64	3,60	3,60	3,64	0,051	0,016	0,44
$c_{in} \times 10^3$	1,2	1,7	0,6	1,3	1,4	1,4	1,4	1,9	1,6	1,2	1,4	0,35	0,11	8,0
$K_{xy} \times 10^{-12}$	3,0	3,1	2,4	2,7	2,9	3,0	2,9	2,4	2,8	2,8	2,80	0,24	0,077	2,7
$K_{min} \times 10^{-8}$	0,8	0,1	1,5	0,6	0,5	0,1	0,4	0,5	0,4	0,9	0,6	0,41	0,13	22
A_{in}	0,16	0,13	0,13	0,16	0,15	0,18	0,09	0,22	0,10	0,11	0,14	0,041	0,013	8,7

TABELA 5.3

RESULTADOS DAS TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE TÓRIO COM
EDTA PARA N=3 PARÂMETROS COM $K_{my}=2,80 \times 10^{12}$ E $K_{min}=0,6 \times 10^8$

Titulação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desvio padrão das medidas	Desvio padrão da média	Erro da média (%)
v_{eq}	3,63	3,76	3,63	3,62	3,59	3,63	3,63	3,64	3,59	3,60	3,64	0,050	0,016	0,44
$c_{1n} \times 10^3$	1,6	0,2	1,9	1,4	1,2	0,2	0,9	1,9	1,2	1,8	1,2	0,61	0,19	16
A_{min}	24	3	53	19	15	3	12	18	13	27	19	14	4,6	25
A_{1n}	0,16	0,13	0,13	0,16	0,15	0,18	0,09	0,22	0,10	0,11	0,14	0,041	0,013	3,7

TABELA 5.4

RESULTADOS DAS TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE TÓRIO COM EDTA
 PARA N=2 PARÂMETROS COM $A_{\min}=18,6$, $K_{my}=2,80 \times 10^{12}$ E $K_{\min}=0,6 \times 10^8$

Titulação	1	2*	3	4	5	6*	7	8	9	10	Média	Desvio padrão das medidas	Desvio padrão da média	Erro da média (S)
v_{eq}	3,7	3,1	3,8	3,6	3,5	3,1	3,6	3,6	3,5	3,7	3,62	0,11	0,033	1,0
$c_{in} \times 10^3$	1,3	-0,2	1,0	1,4	1,3	-3,5	1,3	1,0	1,3	1,4	1,33	0,25	0,082	6,4
A_{in}	0,18	0,13	0,13	0,16	0,15	0,17	0,09	0,22	0,10	0,11	0,14	0,042	0,015	11

* - Excluídas as medidas 2 e 6.

O método aqui sugerido para a determinação do tório provou ser bastante preciso e exato conforme se vê nas Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4.

É importante salientar que para alcançar a precisão e exatidão encontradas, fez-se o seguinte:

- mediram-se todos os volumes com a bureta Metrohm E 415 de 20 ml apresentando um erro de 0,15 %,

- titulou-se somente a concentração final do tório com EDTA 0,0025 M,

- trabalhou-se a temperatura constante de aproximadamente 25°C e

- utilizou-se o computador CDC 6600 para o ajuste dos pontos experimentais à curva, determinando além do v_{eq} , os parâmetros c_{in} , K_{my} , K_{min} e A_{min} .

No cálculo do v_{eq} , para 60 pontos tomados em 10 a mostras idênticas, obtiveram-se, conforme a Tabela 5.1, excelentes resultados quanto a

$$\text{- precisão global} = \frac{0,016 \times 100}{150,64} = 0,011 \%$$

- precisão das medidas individuais, melhor do que a exigida

$$P_i = \frac{0,051 \times 100}{150,64} = 0,034 \%$$

- exatidão, porque o volume real gasto de EDTA 0,0025 M era 150,70 ml e calculado foi de 150,64 ml.

É interessante notar-se que a precisão individual é mais importante do que a global porque será a válida no caso de uma única medida.

A precisão individual para 30 pontos, tomados alternativamente mostrou-se também suficiente, não acontecendo o mesmo com 15 pontos porque a c_{in} apresentou um valor negativo na determinação 3. A quantidade ótima de número de pontos deve estar, portanto entre 15 e 30.

APÊNDICE

Listagem do programa

```

HELENA.
USER,F1605,PSVD.
CHARGE,NUCL,SAT8415.
FTN.
LDSET,PRESET=ZERO.
MAP,OFF.
L60.
/EOB

PROGRAM TIFO (INPJ,OUTPUT,TAPE6=OUTPUT,TAPES=INPUT)
C   PROGRAMA DE TITULACAO FOTOMETRICA DE TORIO COM EDTA USANDO O
C   METODO DE FLETCHER-POWELL PARA MINIMIZACAO
COMMON V21,AMIN,F1,F3,F4,NA
DIMENSION X(4),A(100),V(100),G(4),H(30),F(30)
10 CALL DADOS(NC,M,X,EST,EPS,LMT,A,V,NI,NH,AIN,FY,NN)
DEL=.5
IF(N.EQ.4.OR.N.EQ.2) DEL=0
AMIN=AMIN-DEL
DO 6 I=1,30
LM=LMT
AMIN=AMIN+DEL
CALL FMFP (N,M,X,F(I),G,EST,EPS,LM,IER,H,NN,A,V,AIN,FT,NN)
IF(IER.EQ.0) GO TO 4
IF(IER.EQ.2) WRITE(NI,1)
1 FORMAT (10X,31MPROVAVELMENTE NAO EXISTE MINIMO)
IF(IER.EQ.-1) WRITE(NI,2)
2 FORMAT (10X,28ERRO NO CALCULO DO GRADIENTE)
IF(IER.EQ.1) WRITE(NI,3)
3 FORMAT (10X,59MCONVERGENCIA NAO OBTIDA NO NUMERO DE ITERACOES ESPE
ICIFICADO)
F(I)=100
GO TO 6
4 WRITE(NI,5) NA,N,LM,NH,AIN,(X(J),J=1,4),AMIN,F(I)
5 FORMAT (2X,4I3,7E14.5)
IF (I.GT.1.AND.F(I).GT.F(I-1))GO TO 10
IF (N.EQ.4.OR.N.EQ.2) GO TO 10
6 CONTINUE
GO TO 10
END
SUBROUTINE DADOS (NC,M,X,EST,EPS,LMT,A,V,NI,NH,AIN,FY,NN)
C   SUB-ROTINA PARA LEITURA DOS DADOS E CALCULOS PRELIMINARES PARA
C   ENTRADA EM FMFP
COMMON V2,AMIN,F1,F3,F4,NA
DIMENSION X(4),A(100),V(100)
LC=5
NI=6
C   LE O NUMERO DA DETERMINACAO(NC), O NUMERO DA AMOSTRA(NA), O NUMERO DE INCO
C   GNITAS(NC), O NUMERO DE MEDIDAS(NH), O INDICE DE COMPLEXACAO(N), O NUMERO
C   MAXIMO DE ITERACOES(LMT), O NUMERO DE LEITURAS PARA O CALCULO DE AIN(NL),
C   O ERRO MAXIMO(EPS), O VOLUME INICIAL DA SOLUCAO(V2), O VOLUME INICIAL DE
C   EDTA(VE), O FATOR DE CORRECAO DO EDTA(FC), AMOLARIDADE DO TITULANTE
C   (FY) E CALCULA M
READ (LC,7) NO,NA
WRITE (NI,7) NO,NA
7 FORMAT (2X,I3,I5)
IF (NA.EQ.0) CALL EXIT

```

```

READ (LC,1) NC,NM,N,LMT,NL,EPS,VZ,VE,FC,FY
WRITE (NI,1) NC,NM,N,LMT,NL,EPS,VZ,VE,FC,FY
1 FORMAT (S1Z,5F10.5)
N=22
IF (NC.EQ.3.OR.NC.EQ.2) N=9
C LE AS ESTIMATIVAS DE CIN X(1),VEQ X(2),KHY X(3),KMIN X(4) E DE
C AMIN
READ(LC,2) (X(I),I=1,4 ),F1,F3,F4,AMIN
2 FORMAT (8E10.2)
WRITE (NI,8) (X(I), I=1,4 ),F1,F3,F4,AMIN
8 FORMAT (2X,8E14.5)
C LE VOLUMES E TRANSHITANCIAS,TRANSFORMA T EM A(I) E CALCULA OS
C VOLUMES FINAIS V(I)
VZ=VZ+VE
READ (LC,22)((V(I),A(I)), I=1,NM)
22 FORMAT (16F5.3)
DO 3 I=1,NM
WRITE (NI,6) V(I),A(I)
A(I)=-ALOG10(A(I))*(VZ+V(I))/VZ
3 CONTINUE
EST=.02
C CALCULA O AIN
L=NM-NL+1
SOM=0
DO 4 I=L,NM
4 SOM=SOM+A(I)
AIN=SOM/NL
6 FORMAT (2X,2F7.3)
NM=NM-NL
RETURN
END
SUBROUTINE FUNC (X,F,G,NM,A,V,AIN,FY,N,NC)
C SUB-ROTINA PARA O CALCULO DO VALOR DA FUNCAO E DAS DERIVADAS
C PARCIAIS PARA USO EM FMPF
COMMON V21,AMIN,F1,F3,F4,NA
DIMENSION X(4),G(4),A(100),V(100)
F=0.
NCC=NC
X1=X(1)/F1
X3=X(3)*F3
X4=X(4)*F4
IF (NC.EQ.5.OR.NC.EQ.3) NCC=NC-1
DO 1 I=1,4
1 G(I)=0.
NX=N-1
K=2*N
N2=2*NK
R=X4*N*X(2)*X1**NK/X3
DO 2 I=1,NM
ALFAI=(A(I)-AMIN)/(AIN-AMIN)
IF (ALFAI.EQ.0) GO TO 5
IF (ALFAI.EQ.1) GO TO 7
IF (ALFAI.LT.0) GO TO 11
IF (ALFAI.LT.-.05.OR.ALFAI.GT.1) GO TO 13
ALFN=ALFAI**N

```

```

ALFI=ALFN/(1.-ALFAI)
VTS=V(I)+V21
S=X4*VTS*X1**N/X3/FY
T=VTS/X1**NK/X4/N/FY
Q=X 1 *VTS /N/FY
V=X(2)-VTS/FY*(X1/N+1./X3)
VI=R*ALFI-S*ALFN-T/ALFI+Q*ALFAI+W
DI=V(I)-VI
F=F+DI**2
DV1=-VTS/FY/N/F1      + (R*NK*ALFI-N*S*ALFN+NK*T/ALFI+Q*ALFAI)/X(1)
G(1)=G(1)+DI*DV1
DV2=R/X(2)*ALFI+1
G(2)=G(2)+DI*DV2
IF (NCC.EQ.2) GO TO 2
DV3=-R/X(3)*ALFI+S/X(3)*ALFN+VTS /FT/X(3)**2/F3
G(3)=G(3)+DI*DV3
DVA=(R*ALFI-S*ALFN+T/ALFI)/X(4)
G(4)=G(4)+DI*DV4
2 CONTINUE
DO 3 I=1,NCC
3 G(I)=-2.*G(I)
WRITE (6,4) F,G(1),G(2),G(3),G(4),X(1),X(2),X(3),X(4)
4 FORMAT (9E16.7,I3)
RETURN
5 WRITE (6,6) I
6 FORMAT (5X,5HALFA(,I2,14H) IGUAL A ZERO)
GO TO 9
7 WRITE (6,8) I
8 FORMAT (5X,5HALFA(,I2,12H) IGUAL A UM)
9 WRITE (6,10) (X(J),J=1,NCC),A(I)
10 FORMAT (6E15.5)
CALL EXIT
11 WRITE (6,12)
12 FORMAT (5X,16HALFA(I) NEGATIVO)
CALL EXIT
13 WRITE (6,14)
14 FORMAT (5X,19HALFAI FORA DA FAIXA)
GO TO 2
END
SUBROUTINE FMFP(NC,M,X,F,G,EST,EPS,LMT,IER,H,NM,A,V,AIN, T,NN)
COMMON V21,AMIN,F1,F3,F4,NA
DIMENSION H(M),X(4),G(4),A(100),V(100)
CALCULA O VALOR DA FUNCAO E O GRADIENTE P/ O ARGUMENTO INICIAL
N=NC
IF (NC.EQ.5) N=4
IF (NC.EQ.3) N=2
NT=0
CALL FUNC(X,F,G,NM,A,V,AIN, Y,NN,NC)
REESTABELECE O CONTADOR DE ITERACAO E GERA A MATRIZ IDENTIDADE
IER=0
N2=N*N
N3=N2*N
N31=N3+1
1 X=N31
DO 4 J=1,N

```

```

      H(K)=1
      NJ=N-J
      IF(NJ)5,5,2
2     DO 3 L=1,NJ
      KL=K+L
3     H(KL)=0
4     K=KL+1
C     INICIA O CICLO DE ITERACOES
5     NT=NT+1
C     GUARDA OS VALORES ANTIGOS DA FUNCAO, DO ARGUMENTO E DO GRADIENTE
      ANTF=F
      DO 9 J=1,N
      K=N+J
      H(K)=G(J)
      K=K+N
      H(K)=X(J)
C     DETERMINA O VETOR DIRECAO H
      K=J+N3
      T=0
      DO 8 L=1,N
      T=T-G(L)*H(K)
      IF(L-J)6,7,7
6     K=K+H-L
      GO TO 8
7     K=K+1
8     CONTINUE
9     H(J)=T
C     VERIFICA SE A FUNCAO DECRESCER COM O PASSO AO LONGO DE H
      DY=0
      HNRH=0.
      GNRH=0.
C     CALCULA A DER DIRECIONAL E TESTA OS VALORES DOS VETORES H E G
      DO 10 J=1,N
      HNRH=HNRH+ABS(H(J))
      GNRH=GNRH+ABS(G(J))
10     DY=DY+H(J)*G(J)
C     REPETE A PESQUISA NA DIRECAO DE MAIOR INCLINACAO SE A DER
C     DIRECIONAL FOR POSITIVA DU NULA
      IF(DY)11,51,51
C     REPETE A PESQUISA NA DIRECAO DE MAIOR INCLINACAO SE
C     H FOR PEQUENO COM RELACAO A G
11     IF(HNRH/GNRH-EPS)51,51,12
C     PROCURA O MINIMO AO LONGO DE H
C     PROCURA DERIVADA DIRECIONAL POSITIVA SEGUNDO H
12     FY=F
      ALFA=2.*(EST-F)/DY
      AMDDA=1.
C     A ESTIMATIVA PARA O TAMANHO DO DEGRAU SO E USADA SE FOR POSITIVA
C     E MENOR QUE 1. SE ISSO NAO OCORRER O DEGRAU SERA 1.
      IF(ALFA)15,15,13
13     IF(ALFA-AMDDA)14,15,15
14         AMDDA=ALFA
15     ALFA=0
C     GUARDA OS VALORES DA FUNCAO E DA DERIVADA CORRESPONDENTES AO
C     ARGUMENTO ANTIGO
      U-

```

```

16 FX=FY
   DX=DY
C   FAZ UM DEGRAU NO ARGUMENTO SEGUNDO M
DO 17 I=1,N
17 X(I)=X(I)+AMBDA*H(I)
C   CALCULA OS VALORES DA FUNCAO E DO GRADIENTE P/ O NOVO ARGUMENTO
CALL FUNC(X,F,G,NN,A,V,AIN, Y,NN,NC)
   FY=F
C   CALCULA A DER DIRECIONAL COM O NOVO ARGUMENTO. TERMINA BUSCA SE
C   DY FOR POSITIVA. SE DY FOR ZERO ENCONTROU-SE O MINIMO
   DY=0
DO 18 I=1,N
18 DY=DY+G(I)*H(I)
   IF(DY)19,36,22
C   TERMINA A BUSCA TAMBEM SE O MINIMO FOI ULTRAPASSADO
19 IF(FY-FX)20,22,22
C   REPETE A BUSCA E DOBRA O TAMANHO DO DEGRAU P/BUSCAS POSTERIORES
20 AMBDA=AMBDA*ALFA
   ALFA=AMBDA
C   FIM DO CICLO DE BUSCA
C   TERMINA SE A VARIACAO DO ARGUMENTO TORNAR-SE MUITO GRANDE
   IF(HNRH*AMBDA-1.E10)16,16,21
C   TECNICA DE PESQUISA LINEAR INDICA QUE NAO EXISTE MINIMO
21 IER=2
   RETURN
C   FAZ INTERPOLACAO CUBICA NO INTERVALO DEFINIDO PELA BUSCA ACIMA E
C   CALCULA O ARGUMENTO X QUE MINIMIZA A INTERPOLACAO POLINOMIAL
22 T=0
23 IF(AMBDA)24,36,24
24 Z=3.+(FX-FY)/AMBDA+DX+DY
   ALFA=AMAX1(ABS(Z),ABS(DX),ABS(DY))
   DALFA=Z/ALFA
   DALFA=DALFA+DALFA-DX/ALFA+DY/ALFA
   IF(DALFA)51,25,25
25 W=ALFA*SORT(DALFA)
   ALFA=(DY+W-Z)*AMBDA/(DY+2.*W-DX)
DO 26 I=1,N
26 X(I)=X(I)+(T-ALFA)*H(I)
C   TERMINA SE O VALOR REAL DA FUNCAO EM X FOR MENOR DO QUE O VALOR
C   NOS EXTREMOS DO INTERVALO. SE NAO, REDUZ O INTERVALO ESCOLHENDO X
C   COMO EXTREMO DO INTERVALO E REPETE A INTERPOLACAO.
C   O PONTO FINAL ESCOLHIDO DEPENDE DA FUNCAO E DE SEU
C   GRADIENTE EM X
CALL FUNC(X,F,G,NN,A,V,AIN, Y,NN,NC)
   IF(F-FX)27,27,28
27 IF(F-FY)36,36,28
28 DALFA=0.
DO 29 I=1,N
29 DALFA=DALFA+G(I)*H(I)
   IF(DALFA)30,33,33
30 IF(F-FX)32,31,33
31 IF(DX-DALFA)32,36,32
32 FX=F
   DX=DALFA
   T=ALFA

```

```

      AMBDA=ALFA
      GO TO 23
33 IF(FY-F)35,34,35
34 IF(DY-DALFA)35,36,35
35 FY=F
      DY=DALFA
      AMBDA=AMBDA-ALFA
      GO TO 22
C   CALCULA OS VETORES DIFERENCA DE ARGUMENTO (?) E GRADIENTE
C   DE DUAS ITERACOES SUCESSIVAS
36 DO 37 J=1,N
      K=N+J
      H(K)=G(J)-N(K)
      K=N+K
37 H(K)=X(J)-H(K)
C   TERMINA SE A FUNCAO NAO DECRESCEU NA ULTIMA ITERACAO
      IF(ANTF-F+EPS)51,38,38
C   TERMINA SE OS VETORES DIRECAO E DIFERENCA SAO MENORES
C   DO QUE EPS E SE JA HOUVE N ITERACOES
38 IER=0
      IF(NT-N)42,39,39
39 T=0
      Z=0
      DO 40 J=1,N
      K=N+J
      W=H(K)
      K=K+N
      T=T+ABS(H(K))
40 Z=Z+W*H(K)
      IF(HNRN-EPS)41,41,42
41 IF(T-EPS)56,56,42
C   TERMINA SE O NUMERO DE ITERACOES EXCEDE O LIMITE
42 IF(NT-LMT)43,50,50
C   PREPARA PARA ATUALIZAR A MATRIZ H
43 ALFA=0
      DO 47 J=1,N
      K=J+N3
      W=0
      DO 46 L=1,N
      KL=N+L
      W=W+H(KL)*H(K)
      IF(L-J)44,45,45
44 K=K+N-L
      GO TO 46
45 K=K+1
46 CONTINUE
      K=N+J
      ALFA=ALFA+W*H(K)
47 H(J)=W
C   REPETE A BUSCA NA DIRECAO MAXIMA INCLINACAO SE OS RESULTADOS
C   NAO FOREM SATISFATORIOS
      IF(Z+ALFA)48,1,48
C   ATUALIZA A MATRIZ H
48 K=N31
      DO 49 L=1,N

```

```
KL=N2+L
DO 49 J=L+M
NJ=N2+J
H(K)=H(K)+H(KL)+H(NJ)/2-H(L)+H(J)/ALFA
49 K=K+1
GO TO 5
C FIM DO CICLO DE ITERACOES
C SEM CONVERGENCIA ATE O LIMITE FIXADO P/ ITERACOES
50 IER=1
RETURN
C RESTAURA OS VALORES ANTIGOS DA FUNCAO E ARGUMENTOS
51 DO 52 J=1+M
K=N2+J
52 X(J)=H(K)
CALL FUNC(X,F,G,MM,A,V,AIN, Y,NN,NC)
C REPETE NA DIRECAO DA MAXIMA INCLINACAO SE A DERIVADA AINDA NAO FOR
C SUFICIENTEMENTE PEQUENA
IF(GNRM-EP6)55,55,53
C VERIFICA A EXISTENCIA REPETIDA DE ITERACAO
53 IF(IER)56,54,56
54 IER=-1
GO TO 1
55 IER=0
LMT=NT
56 RETURN
END
```

BIBLIOGRAFIA

- [01] ANFÄLT, T. & JAGHER, D. Interpretation of titration curves by means of the computer program Haltafall. Anal. Chim. Acta, 47: 57-69, 1969.
- [02] ATHAVALE, V.T., et alii. Thorium-EDTA complexes; a conductometric study. Anal. Chim. Acta, 23: 200-1, 1960.
- [03] BANKS, C.V. & EDWARDS, R.E. Separation and determination of thorium and aluminum. Anal. Chem., 30: 1772-6, 1958.
- [04] BRICKER, C.E. & SWEETSER, P.B. Photometric determination of microquantities of arsenic. Anal. Chem., 24(2): 409-11, Febr. 1952.
- [05] BRIL, K.Y. et alii. Métodos analíticos para o controle do processamento químico do urânio e tório. São Paulo Orquima Lab. Pesquisas, 1959. (LPO 2).
- [06] _____. Photometric titrations of thorium and the rare earths with (ethylenedinitrilo) tetra-acetic acid. Anal. Chem., 31(8): 1353-7, Aug. 1959.
- [07] CHALMERS, R.A. & WALLEY, C.A. A recording spectrophotometric titrimeter. Analyst, 82(5): 329-36, 1957.
- [08] DALSTON, C.O. Análise semi-automática de tório em soluções aquosas. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS-CDTN, 1981. (NUCLEBRÁS-CDTN-DETQ/DIREP-015/81).
- [09] DOI K. The heat of formation of 1:1 thorium (IV) EDTA chelate. J. Inorg. Nucl. Chem., 40(9):1639 - 42, 1978.

- [10] DUIGOU, Y. & BRÜCK, A. Dispositiv adaptable sur une curve pour les titrations spectrophotométriques. Anal. Chim. Acta, 31: 394-5, 1964.
- [11] EWING, G.W. A absorção de radiação ultravioleta é visível. In: _____. Métodos instrumentais de análise química. São Paulo, Edgard Blucher, 1972, v.1, p. 41-47.
- [12] FLETCHER, R. & POWELL, M.J.D. A rapidly convergent descent method for minimization. Computer J., 1963-8, 1963.
- [13] FORTUIN, J.M.H. et alii. Theoretical treatment of the spectrophotometric titration of bivalent cations with complexon-III and metal-specific indicators. Anal. Chim. Acta, 10: 356-72, 1954.
- [14] FRITZ, J.S. & FORD, J.J. Titrimetric determination of thorium. Anal. Chem., 25(11): 821-25, May 1953.
- [15] GODDU, R.F. & HUME, D.H. Determination of small amounts of vanadium in steel by photometric titration. Anal. Chem., 22(10): 1314-7, Oct. 1950.
- [16] _____. Photometric titrations. Anal. Chem. 26(11): 1740-6, Nov. 1954.
- [17] HAAR, K. & BAZEN, I. The titration of complexone III with thorium nitrate at pH 2,8-4,3. Anal. Chim. Acta, 9: 235-40, 1953.
- [18] HARA, R. & WEST, P.W. High frequency titrations involving chelation with EDTA-IV; complexation of thorium nitrate. Anal. Chim. Acta, 13: 189-94, 1955.

- [19] GOMES, H. Análise de espectros. Belo Horizonte , UFMG 1973 (Tese de Mestrado).
- [20] HEADRIDGE; J.B. Photometric titrations, London, Pergamon Press, 1961, 131 p.
- [21] _____ . Photometric titrations. Talanta 1: 293-304, 1958.
- [22] JANDERA, P. et alii. End-point evaluation in instrumental titrimetry-II; confidence intervals in extrapolation of linear titrations curves. Talanta, 17(6): 443-54, 1970.
- [23] KERNFORSCHUNGSANLAGE, Julich e Nuclebrās. Program-outline Th-utilization in pressurized water reactors. Julich, 1979.
- [24] KLAUSEN, K.S. The determination of stability constants from continuous variation data. Anal. Chim. Acta, 44(2): 377-84, Feb. 1969.
- [25] KLINGMAN, D.W. et alii. Photometric titration assembly for beckman model DU spectrophotometer. Anal. Chem., 27: 572, 1955.
- [26] KÖRBL, J. & PRIBIL, R. Xylenol orange: New indicator for the EDTA titration. Chemist-Analyst 45(4): 102-3, Dec. 1956.
- [27] KOTRLÝ, S. Theory of photometric microtitration; a metallochromic indicator forming a step-wise system of complexes. Anal. Chim. Acta, 29: 552-63, 1963.
- [28] KUESTER, J.L. & MIZE, J.H. Optimization techniques with Fortran. New York, Mc Graw-Hill, 1973.

- [29] LANGMYHR, F.J. & KLAUSEN, K.S. Complex formation of iron (III) with chrome azurol S. Anal.Chim. Acta, 29: 149-67, 1963.
- [30] LEONARD, H.A. Photometric titrations. In: WILSON, C. & WILSON, D. ed. Comprehensive analytical chemistry. Amsterdam, Elsevier, 1977. v.8, p. 207-389.
- [31] MACIEL, C.A. & CRUZ, R.P. Perfil analítico do tório e terras raras. Rio de Janeiro, Dep. Nacional de Produção Mineral - 1973.
- [32] MAHAN, B.H. Mahan, química, um curso universitário São Paulo, Edgard Blücher, 1970, p. 534-9.
- [33] MALMSTADT, H.V. & GOHRBANDT, E.C. Automatic spectrophotometric titration, determination of miligram quantities of thorium. Anal. Chem., 26(3): 442-5, mar. 1954.
- [34] _____ . & ROBERTS, C.B. Automatic derivative spectrophotometric titrations. Anal. Chem., 28(9): 1408-12, Sep. 1956.
- [35] _____ . & VASSALO, D.A. Rapid and accurate titration with a convenient and compact automatic derivate spectrophotometric titrator. Anal. Chim. Acta, 16: 455-63, 1957.
- [36] NARPLE, T.L. & HUME, D.H. Automatic photometric titrations. Anal. Chem., 28(7): 1116-9, July, 1956.
- [37] MELOUN, M. & ČERMÁK, J. Multiparametric curve-fitting-I; computer-assisted evaluation of chelatometric titrations with metallochromic indicators. Talanta (23): 15-25, 1976.

- [38] MENIS, O, et alii. Automatic spectrophotometric titration of fluoride, sulfate, uranium and thorium Anal. Chem., 30: 1772-6, 1958.
- [39] NISHIHURA, M. & NORIKI, S. The computerized calculation of spectrophotometric titration curves for compleximetric titrations. Anal. Chim. Acta, 65(2): 357-362, July 1973.
- [40] PACITTI, T. Fortran monitor-princípios. Rio de Janeiro, do livro técnico, 1967.
- [41] PASCAL, P. Nouveau Traité de Chimie minérale. Paris Masson, 1963. v.9.
- [42] PFEIFFER, D.G. Thorium; outlook bleak for 1983 Engineering and Mining Journal New York 184(3) : 135-6, March, 1983.
- [43] PRAKASH, B. et alii. Metallurgy of thorium production. Viena, International Atomic Energy Agency, 1962. (Review Series, 22).
- [44] PRIBIL, R. Present state of complexometry-I; determination of quadrivalent and trivalent metals. Talanta 12: 925-39, oct. 1965.
- [45] _____ . & VESELY, V. Contributions to the basic problems of complexometry-XII; successive determination of thorium, rare earths and some other elements. Talanta, 10: 899-903, 1963.
- [46] REILLEY, C.N. & SCHMID, R.W. Principles of end point detection in chelometric titrations using metallochromic indicators. Anal. Chem., 31(5) : 887-897, may 1959.

- [47] RINGBOM, A. Complexation in analytical chemistry. New York, Interscience, 1963. 395 p.
- [48] _____ . et alii. Complexation reactions. In: KOLTHOFF, I.H. & ELVING, P.J. ed. Treatise on analytical chemistry. Pt. 1. Theory and practice. New York, Interscience Encyclopedia, 1965, v.1 , p. 543-628.
- [49] _____ . & VAHNINEN, E. Theory of photoelectric complex formation titrations using metal indicators. Anal. Chim. Acta, 11: 153-67, 1954.
- [50] RYABCHIKOV, D.I. & GOLBRAIKH, E.K. Chemical and physicochemical methods for the determination of thorium. In: _____. Analytical chemistry of thorium. New York, Halsted, 1969. cap.2 p.16-76.
- [51] SARHA, D.V.N. & RAGHAVA RAD, BH.S.V. Alizarin-S a reagent for thorium; a gravimetric, colorimetric and spectrophotometric study. Anal. Chim. Acta, 13: 142-9, 1955.
- [52] SATO, H. & NOMOKI, K. An improved linear plotting method for end-point detection of chelatometric titration with metal indicator. Anal. Chem., 43(7): 938-40, 1971.
- [53] _____. Least squares curve-fitting method for end-point detection of chelatometric titration with metal indicator. Anal. Chem., 42(13): 1477-82, Nov. 1970.
- [54] SCHWARZENBACH, G. The complexones and their analytical application. Analyst, 80(10): 713-28, 1955.

- [55] SWEETSER, P.B. & BRICKER, C.I. Spectrophotometric titrations with ethylenediaminetetraacetic acid. Anal. Chem., 25(2): 253-5, Feb. 1953.
- [56] _____. Spectrophotometric titrations with ethylenediaminetetraacetic acid (II); determination of magnesium, calcium, zinc, cadmium, titanium and zirconium. Anal. Chem., 26(1): 195-9, Jan. 1954.
- [57] VOGEL, A. Análise titrimétrica. In: _____. Análise inorgânica quantitativa. 4. ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981, p. 168-243.
- [58] _____. Determinações por titulação espectrofotométrica. In: _____. Análise inorgânica quantitativa. 4. ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981, p. 570-4.