

TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DE LANTANÍDEOS E ÍTRIO.

Massao IONASHIRO *
Celso A. Fessel GRANER *
José ZUANON NETTO *

RESUMO: A variação no pH do meio e a ação tampão do acetato de amônio são estudadas quanto a diferentes quantidades de lantanídeos e de ítrio são tituladas complexometricamente com EDTA, utilizando-se de alaranjado de xilenol como indicador.

UNITERMOS: Complexometria de lantanídeos com EDTA; alaranjado de xilenol; acetato de amônio como tampão complexométrico.

INTRODUÇÃO

Desde sua introdução como indicador metalocrômico para a complexometria com EDTA (1), o 3,3'-bis DN,N-di(carboximetil)-aminometil]-o-cresolsulfonftaleína (alaranjado de xilenol) tem sido utilizado na dosagem de diversos cátions, em variadas condições de pH do meio (2). LYLE & RAHMAN (3) elegeram-no, dentre vários indicadores estudados, como o mais satisfatório para a titulometria de lantanídeos e ítrio, desde que o pH do meio se situasse dentro da faixa "ótima" de 5,8 a 6,4. Trabalho recente (4) procurou estabelecer quantidades de tampão ácido acético/acetato para manter aquela faixa de pH, desde que aqueles autores não forneceram detalhes experimentais na pesquisa (3) publicada

O objetivo deste trabalho é o estudo da variação no pH do meio quando diferentes quantidades de lantanídeos e ítrio são tituladas com EDTA associado ao alaranjado de xilenol como indicador, e a possibilidade do emprego de acetato de

amônio na manutenção do pH do meio em nível adequado.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Soluções 1.10⁻¹ mol.l⁻¹ de lantanídeos e ítrio: obtidas pelas dissoluções de 1,63 g; 1,81 g; 1,97 g, e 1,13 g (massas essas tomadas com aproximação de 0,1 mg) dos óxidos de lantânio, gadolínio, itérbio e ítrio, respectivamente, com cerca de 5 ml de ácido clorídrico concentrado, em balões volumétricos de 100 ml, onde os volumes foram completados e homogeneizados com água. **Soluções 1.10⁻² mol.l⁻¹** foram obtidas por simples diluição com água.

Solução 1.000.10⁻² mol.l⁻¹ de EDTA: 3,7225 g do sal dissódico dihidratado, seco a 80°C, foram dissolvidos em água e o volume diluído e homogeneizado a 1 litro, em balão volumétrico.

Solução 2 mol.l⁻¹ de acetato de amônio

* Departamento de Química Analítica — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

Alaranjado de xilenol (Merck): mistura a 0,1% (m/m) com nitrato de potássio.

Procedimentos

Análises complexométricas: Foram preparadas séries de soluções de amostras com as características: a) contendo cerca de $5,0 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; e $2,5 \cdot 10^{-4}$ moles de lantanídeos e ítrio; b) com o pH inicial

ajustado ao amarelo do solução de metilo com solução diluída de amônia; c) contendo $0,5 \cdot 1,0 \cdot 2,0$ e $5,0$ ml de solução 2 mol.l^{-1} de acetato de amônio, e d) com o volume final diluído a cerca de 50 ml com água. Imediatamente antes da titulação, adicionaram-se cerca de 5 mg do indicador (alaranjado de xilenol/ KNO_3), e titulou-se com a solução $1,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de EDTA. Todas as determinações foram feitas com três repetições, tendo o oxalato-óxido (5). Os resultados obtidos, médias de três repetições, encontram-se na Tabela 2.

TABELA 1 — Intervalo de pH na titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio com EDTA, em função de diferentes quantidades de amostras e de acetato de amônio.

Amostra	N.º de moles	Volume (ml) de solução de acetato de amônio			
		0,5	1,0	2,0	5,0
La	$5,0 \cdot 10^{-5}$	6,4-5,7	6,4-5,9	6,5-6,1	6,5-6,2
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,4-5,4	6,4-5,7	6,4-5,9	6,5-6,2
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	6,6-4,9	6,4-5,3	6,4-5,5	6,5-5,9
Gd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	6,4-5,6	6,4-5,9	6,4-6,0	6,4-6,2
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,3-5,3	6,4-5,6	6,4-6,0	6,4-6,1
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	6,3-4,8	6,3-5,2	6,4-5,5	6,4-5,8
Yb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	6,3-5,5	6,3-5,7	6,3-5,9	6,4-6,1
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,3-5,2	6,3-5,5	6,3-5,7	6,3-6,0
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	6,3-4,6	6,2-5,1	6,3-5,4	6,3-5,7
Y	$5,0 \cdot 10^{-5}$	6,3-5,5	6,4-5,8	6,4-6,0	6,4-6,2
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,3-5,3	6,3-5,5	6,3-5,8	6,4-6,1
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	6,0-4,6	6,2-5,1	6,3-5,5	6,4-5,8

TABELA 2 — Resultados das determinações de lantanídeos e ítrio, expressos em porcentagem de óxido, obtidos por titulometria com EDTA, variando as quantidades dos cátions e do acetato de amônio, e por gravimetria. Médias de três repetições.

Vol. (ml) do tampão	N.º de moles dos cátions	Porcentagens de óxido \pm I.C. (a)			
		La	Gd	Yb	Y
1,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$85,34 \pm 1,45$	$97,33 \pm 1,43$	$99,33 \pm 1,43$	$99,24 \pm 1,43$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$85,50 \pm 0,00$	$97,33 \pm 0,72$	$99,67 \pm 0,72$	$99,41 \pm 0,00$
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$85,22 \pm 0,00$	$97,13 \pm 0,29$	$99,20 \pm 0,00$	$99,31 \pm 0,00$
2,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$85,50 \pm 1,25$	$97,33 \pm 1,43$	$99,00 \pm 0,00$	$99,24 \pm 1,43$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$85,50 \pm 0,00$	$97,33 \pm 0,72$	$99,50 \pm 0,00$	$99,41 \pm 0,00$
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$85,22 \pm 0,00$	$97,33 \pm 0,29$	$99,27 \pm 0,29$	$99,31 \pm 0,00$
5,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$85,67 \pm 1,45$	$97,33 \pm 1,43$	$99,33 \pm 1,43$	$99,24 \pm 1,42$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$85,50 \pm 0,00$	$97,50 \pm 0,00$	$99,50 \pm 0,00$	$99,41 \pm 0,00$
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$85,22 \pm 0,00$	$97,13 \pm 0,29$	$99,27 \pm 0,29$	$99,31 \pm 0,00$
Grav.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$85,89 \pm 0,25$	$97,58 \pm 1,05$	$99,88 \pm 0,57$	$99,97 \pm 0,78$

(a) Intervalo de confiança ao nível de 0,95.

do as variações de pH no decorrer das titulações sido acompanhadas com o pHmetro Micronal B222 acoplado a um eletrodo combinado de vidro. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

Caracterização gravimétrica da pureza dos lantanídeos: Foi feita tomando-se volumes das soluções contendo cerca de 10^{-3} moles dos lantanídeos e ítrio, e pelo método do oxalato-óxido (5). Os resultados obtidos, médias de três repetições, encontram-se na Tabela 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de pH referentes ao início e fim das titulações de soluções contendo diferentes quantidades de lantanídeos e ítrio, e de acetato de amônio, encontram-se na Tabela 1. Verificou-se que para a percepção adequada da viragem do indicador alaranjado de xilenol nas titulações desses lantanídeos e ítrio com EDTA, o pH deve situar-se na faixa de 5,0 a 6,4.

TABELA 3 — Análise da variância dos resultados da Tabela 2, excluídos os referentes à gravimetria.

Amostra	Causa de variação	g.l.	S.Q.	Variância	F	
					Calc.	Tab.
La	N.º de moles(n)	2	4,808.10 ⁻¹	2,404.10 ⁻¹	2,31	3,55
	Vol. de tampão(V)	2	5,854.10 ⁻²	2,927.10 ⁻²	0,28	3,55
	n. V	4	1,115.10 ⁻¹	2,787.10 ⁻²	0,27	2,93
	Resíduo Total	18	1,870	1,039.10 ⁻¹		
Ga	N.º de moles(n)	2	3,211.10 ⁻¹	1,606.10 ⁻¹	1,20	3,55
	Vol. de tampão(V)	2	1,444.10 ⁻²	7,220.10 ⁻³	0,05	3,55
	n. V	4	4,112.10 ⁻²	1,028.10 ⁻²	0,08	2,93
	Resíduo Total	18	2,411	1,341.10 ⁻¹		
Yb	N.º de moles(n)	2	6,300.10 ⁻¹	3,150.10 ⁻¹	3,65*	3,55
	Vol. de tampão(V)	2	1,078.10 ⁻¹	5,389.10 ⁻²	0,62	3,55
	n. V	4	1,789.10 ⁻¹	4,472.10 ⁻²	0,52	2,93
	Resíduo Total	18	1,553	8,630.10 ⁻²		
Y	N.º de moles(n)	2	1,307.10 ⁻¹	6,535.10 ⁻²	0,59	3,55
	Vol. de tampão(V)	2	4,030.10 ⁻³	2,015.10 ⁻³	0,02	3,55
	n. V	4	-4,030.10 ⁻³	-1,008.10 ⁻³	-0,01	2,93
	Resíduo Total	18	2,000	1,111.10 ⁻¹		

Apesar de próxima daquelas obtidas por LYLE & RAHMAN (3), a caracterização de uma faixa "ótima" aventada por esses autores (5,8 a 6,4) não foi constatada. Dentro das condições experimentais estudadas, o pH só não foi mantido naquela faixa quando cerca de $2,5 \cdot 10^{-4}$ moles de lantanídeos e ítrio associaram-se a somente $0,5 \text{ ml}$ de solução 2 mol.l^{-1} de acetato de amônio.

Portanto, quando se neutraliza o meio ao amarelo do vermelho de metila com solução diluída de amônia, 1 ml de solução 2 mol.l^{-1} de acetato de amônio tampona adequadamente o meio, permitindo a visualização de uma viragem nítida do indicador, para quantidades de lantanídeos e ítrio até $2,5 \cdot 10^{-4}$ moles.

Os resultados das determinações complexométricas e gravimétricas dos lantanídeos e ítrio, expressas como porcentagens dos óxidos, encontram-se na Tabela 2, e a análise da variância das complexométricas na Tabela 3.

Uma diferença fracamente significativa, e ao nível de 5% foi observada somente relativa a uma variação no número de moles do ítrio; para os outros lantanídeos e ítrio, números de moles (n), volume de tampão (V), e uma interação entre essas variáveis (n.V.) (estas duas últimas, inclusive para o ítrio) não foram causas de variações significativas nos resultados obtidos. Observação do conjunto desses dados todos leva-nos a concluir que uma repetição dos experimentos relativos às titulações complexométricas do ítrio poderia eliminar a pequena discrepância caracterizada. A comparação das médias obtidas complexometricamente com as correspondentes gravimétricas re-

veleu sempre uma diferença para menos [também evidente em trabalho anterior (4)], porém no máximo de 0,65%; a precisão nos resultados complexométricos, porém, mostrou-se em média melhor que nos gravimétricos.

Conclui-se, portanto, pela validade do emprego do acetato de amônio como tampão adequado à manutenção do pH no nível requerido para titulações complexométricas de lantanídeos e ítrio com EDTA, utilizando-se de alaranjado de xilenol como indicador. Além disso, seu preparo e conservação são muito mais simples que os dos tampões convencionais.

IONASHIRO, M. et alii - Complexometric titration of lanthanides and yttrium. Ecl. Quím., São Paulo, 8:29-32, 1983.

ABSTRACT: The pH variation of the solution and the ammonium acetate buffering were studied when different quantities of lanthanides and yttrium were titrated with EDTA, and xylene orange as indicator.

KEY-WORDS: Lanthanides complexometry with EDTA; xylene orange; ammonium acetate as complexometric buffer.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KÖRBL, J. & PRIBIL, R. — *Chemist-Analyst*, 1956, 45:102-3.
2. WÄNNINEN, E. — *Metal indicators and their application*. In: BISHOP, E., ed. *Indicators*. Braunschweig, Pergamon, 1972, p. 358.
3. LYLE, S.J. & RAHMAN, MD. M. — *Talanta*, 1963, 10: 1177-82.
4. OSORIO, V. K. L. & FEITOSA, M. L. — *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*. São Paulo, ACIESP, 1982. Publicação 36-1. p. 277-93.
5. VICKERY, R.C. — *Analytical Chemistry of the rare earths*. London, Pergamon, 1961. p. 60.

Recebido em 17.05.83.