

TITULAÇÃO INDIRETA OU DE RETORNO DOS LANTANÍDEOS,
USANDO EDTA COMO COMPLEXANTE E DITIZONA COMO INDICADOR

Maurílio Fonseca Meneses; Hélio Fernandes dos Santos
Dept. de Metalurgia Extrativa - CETEM/CNPq-RJ

RESUMO

A titulação com EDTA denominada indireta, titula o excesso de EDTA, após reação de complexação com os lantanídeos, contra zinco. A metodologia baseia-se na eliminação do efeito da acidez, interferente na estabilidade do indicador e na preparação do meio tamponado para a reação entre EDTA e zinco. O ponto de viragem é a mudança de cor verde/azul para cebola/rosa. Alcançaram-se para padrões de 1000, 200, 100 e 50ppm, erros de 0,1-0,5%; 2%; 4-5% e 10-20%, respectivamente. A sensibilidade do método permite análises com erro na faixa de 2 a 5%.

ABSTRACT

The titration with EDTA called indirect, titrates excess EDTA after complexation reactions with lanthanides, against zinc. The methodology is based on the elimination of acidic effects, interfering in the stability of the indicator and in the preparation of the buffer medium for the reaction between EDTA and zinc. The end point change is detected by the changing of colour from green/blue to onion/pink. For standards with 1000, 200, 100 and 50ppm, errors in the range of 0.1-0.5%, 2%, 4-5% and 10-20%, respectively, were obtained. The sensibility of the method allows determinations with errors in the range of 2 to 5%.

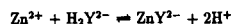
1. INTRODUÇÃO

A crescente aplicação⁽¹⁾ dos elementos das terras-raras ou lantanídeos, na indústria de cerâmica e de vidro; catálise; metalurgia com *mishmetal*; substâncias fosforescentes em tubos de televisores coloridos; telas de computadores; aplicações de laser; fabricação de hastes de controle da fissão nuclear em reatores; supercondutores etc., impõe a busca de um controle analítico⁽²⁾ eficiente no processo de obtenção de óxidos dos lantanídeos com elevada pureza.⁽³⁾

Com o desenvolvimento de vários processos de separação e/ou purificação dos lantanídeos,^(3,4) chamamos a atenção para o uso daqueles mais simples e à disposição do pesquisador, dentre os quais se destacam por sua simplicidade, os métodos via-úrida. Embora, por vezes, possam ser demorados, constituem-se em métodos baratos, fáceis e precisos.

Na volumetria, a titulação com EDTA é utilizada como suporte ao processo de separação dos lantanídeos. As titulações complexométricas são largamente utilizadas,⁽⁵⁾ pois formam complexos estáveis, solúveis em água, com um grande número de aminas terciárias contendo grupos carboxílicos. Em solução aquosa o EDTA dissocia-se produzindo 4 espécies aniônicas, com $pK_1 = 2,00$; $pK_2 = 2,66$; $pK_3 = 6,16$ e $pK_4 = 10,26$. Estes valores mostram claramente que os dois primeiros prótons são mais facilmente ionizáveis do que os outros dois restantes.

Na titulação dos lantanídeos em pH = 4 a espécie predominante em solução é H_2Y^{2-} e sua reação com o zinco, pode ser descrita da seguinte forma:



Por tanto, à medida que o pH diminui, este equilíbrio se desloca no sentido de impedir a formação do quelato ZnY^{2-} .

PARTE EXPERIMENTAL:

Pipetou-se 5ml de padrões de 1000ppm de La, Sm, Er, Tb, Eu e Ho em pH = 0, para *erlenmeyers* de 250ml; adicionou-se 0,5ml de acetato de amônio 1M, para a neutralização da acidez de alíquota dos padrões das terras-raras e acrescentou-se 7ml de EDTA 0,0248M (volume este, para ficar em excesso de $\approx 80\%$ de mmoles de EDTA). Aqueceu-se durante 15 minutos em $\approx 70^\circ C$, deixou-se esfriar. Pipetou-se 10ml de tampão acetato de amônio/ácido acético pH 4,5, para que o meio se mantivesse estável. Aqueceu-se durante 5 minutos em $\approx 70^\circ C$, deixou-se esfriar. Adicionou-se 30ml de etanol absoluto P.A., equivalente a 40-50% do volume final da titulação. Pipetou-se 100 μ l - 250 μ l de indicador (ditizona 0,25% em acetona) e titulou-se com solução padrão de zinco 0,0200M. O ponto de viragem é a mudança da coloração verde/azul para cebola/rosa. Todos testes foram feitos em quintuplicatas e soluções previamente padronizadas.

Cálculo

$$V_{EDTA} \times M_{EDTA} = \text{mmoles totais de EDTA}$$

$$V_{Zn} \times M_{Zn} = \text{mmoles Zn}$$

$$\text{mmoles totais EDTA} - \text{mmoles Zn} = \text{mmoles terras-raras}$$

$$\text{mmoles TR} = \frac{m}{PK_{TR}} \Rightarrow m \times 1000 + V_{TR} = \text{ppm TR}$$

Onde

$$V_{EDTA} = \text{Volume de EDTA}$$

$$M_{EDTA} = \text{Molaridade de EDTA}$$

$$V_{Zn} = \text{Volume gasto do titulante}$$

$$M_{Zn} = \text{Molaridade do titulante}$$

$m = \text{massa}$

$PM_{TR} = \text{Peso molecular das terras-raras}$

$V_{TR} = \text{Volume de solução das terras-raras utilizado}$

Reagentes

- Solução de acetato de amônio 1M
- Tampão acetato de amônio/ácido acético pH 4,5
- Etanol absoluto P.A.
- Ditizona 0,25% em acetona (manutenção em 2 meses se conservado em geladeira)
- Solução de EDTA ácido 0,1000M (estoque)
- Solução padrão de Zn 0,1000M (estoque)
- Os padrões dos lantanídeos foram previamente secados e pesados, aceitando sua pureza de 99,9% (procedência NUCLEMON), para posterior solubilização em ácido supra-puro.

3. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Foi constatada a importância de um trabalho cuidadoso no preparo e padronização de soluções; pipetagem de padrões e/ou EDTA; quantidade de indicador e avaliação do ponto de viragem, pelo fato do cálculo ser realizado em mmoles.

Discutiram-se também os valores obtidos na leitura da bureta, que por vezes foram menores que a própria sensibilidade da bureta (0,05ml), ficando a cargo do operador estimar o valor.

Observou-se também a contaminação do etanol absoluto P.A. por metal, neutralizado com EDTA.

É importante ressaltar que o EDTA deve ser adicionado em excesso (80%) no início da reação de complexação dos lantanídeos, para que no final da titulação se tenha um valor razoável de EDTA para se complexar com zinco.

Os testes com padrões de 1000ppm (Tabela I), mostraram-se excelentes. Para o estudo do limite de detecção (Tabela II), foram usadas soluções da ordem de $10^{-2}M$, $10^{-3}M$ e $10^{-4}M$ em padrões de 200, 100 e 50ppm de La, os resultados mostraram-se também satisfatórios, aumentando a criticidade ao passo que se diminui a concentração dos lantanídeos. Após mais de 100 determinações, chegou-se a um erro médio, aceitável, de 2,5%, sendo o limite de detecção estabelecido em 100ppm. Os resultados dos testes podem ser considerados satisfatórios, comprovando que a técnica de titulação indireta pode ser uma alternativa no suporte ao controle dos elementos das terras raras.

Tabela I - Testes realizados com 5ml de padrão de 1000ppm de La, Sm, Er, Tb, Eu e Ho, obtendo-se os seguintes resultados: \bar{V} (volume médio); S (desvio-padrão) e [TR] (concentração final obtida)

	La	Sm	Er	Tb	Eu	Ho
\bar{V}	6,88	7,01	7,19	7,11	7,03	7,16
S	0,0045	0,0109	0,0045	0,0055	0,0179	0,0055
[TR] ppm	1000	1004	997	998	1003	1003

Tabela II - Testes realizados para o limite de detecção, usando apenas La em 200ppm (5ml); 100ppm (10ml) e 50ppm (70ml), com EDTA e zinco $10^{-2}M$ obtendo-se os seguintes resultados: \bar{V} (volume médio); S (desvio padrão) e [TR] (concentração final obtida).

La	200ppm	100ppm	50ppm
\bar{V}	2,27	2,25	4,06
S	0,0268	0,0228	0,0055
[TR] ppm	203	104,2	59,89

4. REFERÊNCIAS:

1. Kaplan, S., "Rare Earths: Worldwide Markets, Applications, Technologies", Business Communications Company Cia, Norwalk (1989).
2. Queiroz, C.A. da S., Tese de Mestrado, IQ - USP, São Paulo (1988), pp. 16-17.
3. Vicentini, G.; Zinner, L.B., "Química das terras-raras", VI Simpósio da ACIESP, São Paulo (1982).
4. Korkisch, J., "Modern Methods for the Separation of Rare Metal Ions", Pergamon Press, Oxford (1969).
5. Baccan, N.; Andrade J.C. de; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S., "Química Analítica Quantitativa Elementar", 2ª Ed., Editora Edgar Blucher, São Paulo (1985).