

DETERMINAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DE Th⁴⁺ EM COMPLEXOS E HIDRÓXI-COMPLEXOS DESSE METAL E 4-METÓXIBENZALPIRUVATOS COM EDTA, E DIFERENTES INDICADORES METALOCRÔMICOS

COMPLEXIOMETRIC TITRATIONS OF Th⁴⁺ IN COMPLEXES AND HIDROXY-COMPLEXES OF THIS METAL AND 4-METHOXIBENZYLIDENEPYRUVATE WITH EDTA, AND DIFFERENT METALLOCHROMIC INDICATORS

Marcelo Kobelnik ¹, Egon Schnitzler ²

¹ Programa de Iniciação Científica - Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

² Autor para contato: Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Campus em Uvaranas, Departamento de Química, Ponta Grossa, PR, Brasil; e-mail: egons@uepg.br; (42) 220-3060

Recebido para publicação em 15/07/2002

Aceito para publicação em 16/09/2002

RESUMO

As titulações complexométricas de metais são largamente descritas na literatura. O sal dissódico do EDTA é frequentemente utilizado com resultados muito bons. Neste trabalho, o íon Th⁴⁺ foi determinado em complexos com 4-MeO-BP por TG, DTG e titulação complexométrica com EDTA. O método descrito foi utilizado na presença dos indicadores alaranjado de xilenol ou azul de metiltimol.

Palavras-chave: titulação complexométrica, EDTA, termogravimetria

ABSTRACT

Complexiometric titrations of metals are broadly described in literature. EDTA disodium salt is frequently used with very good results. In this work, the ion Th⁴⁺ was determined in complexes with 4-MeO-BP by TG, DTG and complexiometric titrations with EDTA. The direct method was used in presence of the indicators xylenol orange or methyltimol blue.

Key words: complexiometric titrations, EDTA, thermogravimetry

1. Introdução

Os métodos complexométricos de determina-

ções quantitativas de cátions com agentes complexantes já são conhecidos há bastante tempo, e descritos na literatura principalmente por Schwarzenbach (1969) e

Flaschka (1964). Entre os diferentes tipos de substâncias capazes de formar os quelatos ou compostos de coordenação, são conhecidos o ácido nitrilotriacético (NTA), ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N-N'-N'-ciclohexanodiaminotetracético (DCTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido 3,6-dioxaoctametilendinitrilotetracético (EGTA) e o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Destes, o mais comumente utilizado é o EDTA, principalmente na forma de sal dissódico.

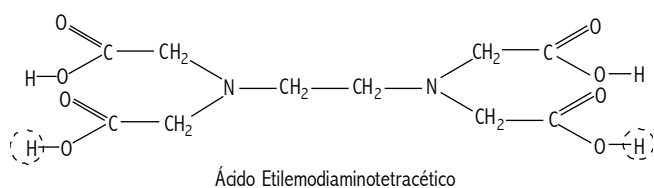
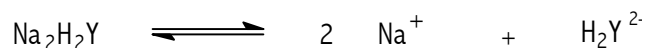
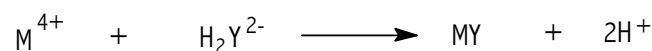
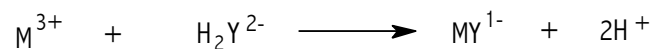
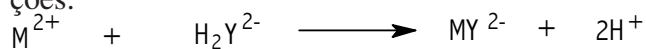


Figura 1 - Estrutura do EDTA na forma ácida

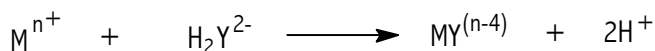
A estrutura demonstrada anteriormente pode ser representada resumidamente em sua fórmula molecular por H_4Y , onde Y corresponde à estrutura orgânica, exceto os quatro átomos de hidrogênio. A substância mais comumente utilizada é o sal dissódico deste ácido, onde dois átomos de hidrogênio marcados na Figura 1 podem ser substituídos por dois átomos de sódio, tendo-se portanto a fórmula molecular: Na_2H_2Y . Este composto dissocia-se conforme a equação:



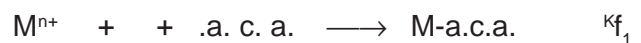
Dessa forma, diferentes cátions metálicos, com diferentes estados de oxidação (2+, 3+ e 4+) podem combinar-se com este composto, conforme as reações:



Cuja equação geral pode ser representada por:



Verifica-se que, para cada mol de metal complexado ocorre a liberação de dois mols de H^+ , os quais prejudicam a estabilidade do complexo “Metal-EDTA”. Na maioria dos casos, adiciona-se à solução, uma solução tampão alcalina, o que pode em algumas vezes fazer com que haja formação de hidróxidos metálicos pouco solúveis. Evita-se a formação do hidróxido metálico pouco solúvel, adicionando-se um agente complexante auxiliar (*a. c. a.*) como por exemplo: trietanolamina, citrato, tartarato, etc., cuja constante de formação deve ser bem menor que a constante de formação do complexo “Metal-EDTA”.



$$\text{Onde: } K_{f_1} \ll K_{f_2}$$

Nas titulações complexométricas com EDTA usa-se indicadores metalocrômicos específicos, capazes de formar complexos com os íons metálicos que diferem de cor em relação ao indicador livre, provocando mudança abrupta desta no ponto de equivalência (JEFFERY, 1992).

Os tipos de titulação complexométrica com EDTA são: direta, por retorno, de substituição e alcalimétrica, sendo as duas primeiras as mais utilizadas.

Neste trabalho, apresenta-se a obtenção de complexos e hidróxi-complexos de tório (IV) e os estudos realizados com os mesmos através da termogravimetria e da complexometria com EDTA, e nesta, utilizando-se os diferentes indicadores metalocrômicos: “alaranjado de xilenol” e “azul de metiltimol”.

2. Experimental

Os compostos obtidos e citados neste trabalho, foram preparados pela adição lenta do nitrato de tório (IV) sobre excesso da solução do ligante 4-metóxi-benzalpiruvato de sódio em quantidades e condições adequadas de pH conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Controle das condições experimentais de obtenção dos complexos de Th⁴⁺

Os complexos de tório (IV) foram obtidos em condições controladas de pH do ligante e da solução do sal. Todos os complexos de tório encontrados na literatura e estudados por técnicas termoanalíticas apresentam a propriedade de formar os hidróxi-complexos Flaschka (1964) e Abrão (1994), por esta razão foi necessário fazer por tentativas a precipitação de cada composto com excesso do ligante e baixo valor de pH controlado com potenciômetro devidamente calibrado. Após a precipitação de cada composto, estes foram filtrados, lavados até eliminação completa dos interferentes e guardados em dessecador até massa constante.

As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) dos compostos preparados foram obtidas no equipamento Mettler TA-4000 Thermoanalyser System (UNESP – I.Q. Araraquara), utilizando-se uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 150 mL min⁻¹ e com amostras cujas massas iniciais eram da ordem de 7 – 8 mg, e cadinho de platina.

As titulações complexométricas com EDTA foram realizadas com os indicadores metalocrômicos “alaranjado de xilenol” e “azul de metiltimol” conforme descrito na literatura – Duval (1963) e Ionashiro (1983) os quais são os indicadores que forneceram as melhores mudanças de coloração no ponto de equivalência.

3. Resultados e discussão

As curvas TG e DTG dos compostos estuda-

dos são mostradas nas Figuras de 1 a 4. As massas iniciais de cada composto foi sempre da ordem de 7 – 8 mg. Cada linha cheia representa as curvas TG, onde são observadas as devidas perdas de massa de cada composto (Δm) e as linhas pontilhadas representam as curvas DTG, derivada primeira das curvas TG (dm/dt).

As titulações complexométricas de Th⁴⁺ com EDTA e os respectivos indicadores metalocrômicos foram feitas pelo método direto em pH entre 2,5 – 3,5, dando os resultados mais satisfatórios quanto à mudança de coloração no ponto de equivalência.

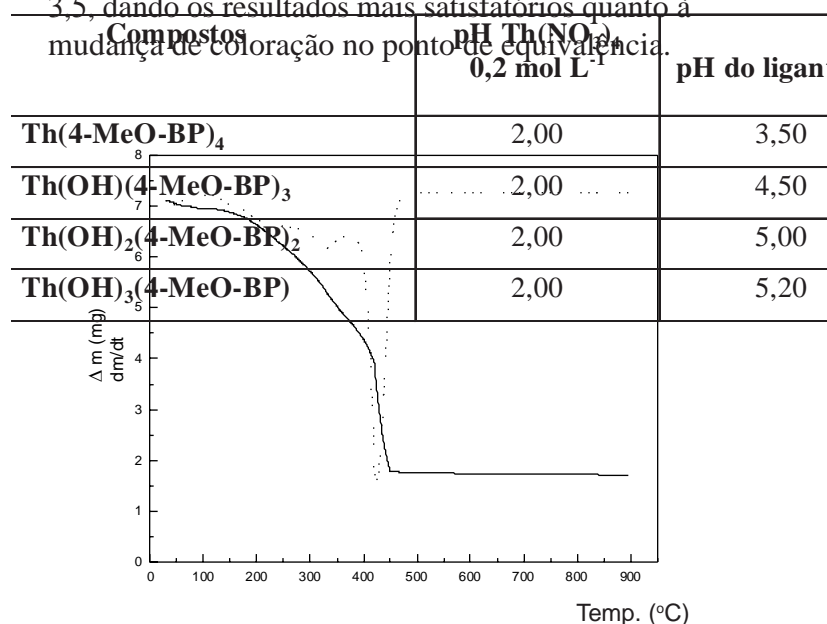


Figura 1 - Curvas TG e DTG do composto Th(4-MeO-BP)₄ obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 150 mL min⁻¹; razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹; suporte de platina.

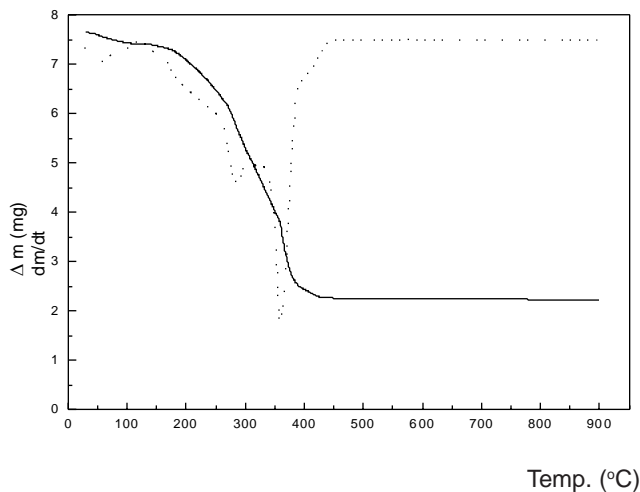


Figura 2 - Curvas TG e DTG do composto $\text{Th(OH)(4-MeO-BP)}_3$ obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 150 mL min^{-1} ; razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; suporte de platina.



Figura 4 - Curvas TG e DTG do composto $\text{Th(OH)}_3(4\text{-MeO-BP})$ obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 150 mL min^{-1} ; razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; suporte de platina.



Figura 3 - Curvas TG e DTG do composto $\text{Th(OH)}_2(4\text{-MeO-BP})_2$ obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 150 mL min^{-1} ; razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; suporte de platina.

Para todos os compostos estudados através das técnicas termoanalíticas foi possível realizar cálculos sobre as etapas da decomposição térmica. Verificou-se que o mais estável termicamente é aquele da Figura 4, o qual apresentou-se di-hidratado e se decompôs em reações sucessivas até ThO_2 a $452 \text{ }^\circ\text{C}$.

Já o composto apresentado na Figura 2 apresentou 1,5 mols de água de hidratação e decompôs-se até ThO_2 a $439 \text{ }^\circ\text{C}$.

O composto da Figura 3 apresentou-se mono-hidratado e decompôs-se a ThO_2 a $421 \text{ }^\circ\text{C}$.

O composto da Figura 4 apresentou 0,5 mols de água de hidratação e decompôs-se a ThO_2 a $406 \text{ }^\circ\text{C}$.

As titulações complexométricas com EDTA puderam ser realizadas a partir dos dados obtidos pela estequiometria das curvas TG e DTG, utilizando-se massas determinadas quantitativamente da ordem de 100 mg de cada composto, sendo estes calcinados até óxido; estes óxidos foram tratados com HNO_3 até formação dos respectivos sais, e o teor do cátion determinado destes por complexometria. Os resultados obtidos desta forma são demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados analíticos e termoanalíticos obtidos

Através dos dados obtidos pela termogravimetria também foi possível determinar o grau de hidratação de cada composto, conforme a tabela 3.

Tabela 3 - Resultados teóricos e práticos da porcentagem e do nº de mols de água de hidratação de cada complexo

Compostos	% H ₂ O Teór.	% H ₂ O por TG	n H ₂ O				
Th(4-MeO-BP) ₄	3,30	3,36	2				
Th(OH)(4-MeO-BP) ₃	3,03	3,02	1,5				
Th(OH) ₂ (4-MeO-BP) ₂	2,59	2,56	1				
Th(OH) ₃ (4-MeO-BP)	1,81	1,82					
				Compostos	% Metal – Teórico	% Metal TG	% Metal Alarjano
				Th(4-MeO-BP) ₄	21,31	21,28	
				Th(OH)(4-MeO-BP) ₃	26,02	25,99	
				Th(OH) ₂ (4-MeO-BP) ₂	33,41	33,44	
				Th(OH) ₃ (4-MeO-BP)	46,66	46,62	

4. Conclusão

Todos os compostos foram obtidos com excesso do ligante e com baixo valor de pH para que não houvesse a precipitação de Th(OH)₄, que de acordo com dados da literatura (ABRÃO, 1994) este composto precipita completamente em pH = 6,0. Os valores da Tabela 2 apresentam concordância com os dados obtidos entre as análises termogravimétricas e a complexometria com EDTA.

A determinação de tório (IV) por titulometria foge à regra geral das demais titulações complexométricas conforme mencionado na introdução deste trabalho quanto a estabilidade do complexo “metal-EDTA”. Sempre este tipo de metal deve ser titulado em pH entre 2,5 e 3,5 pelas características próprias deste elemento. Para cada mol de metal complexado

há liberação de 2-BP, o que muito prejudicaria a estabilidade do complexo, para isto, a titulação deve ser feita lentamente (gota a gota) do início ao final do processo. O indicador alaranjado de xilenol pode ser utilizado na titulação direta dando mudança de coloração do vermelho para o amarelo no ponto de equivalência em pH 2,5 – 3,5; da mesma forma o indicador azul de metiltimol que no ponto de equivalência muda de cor do azul para o amarelo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP, especialmente ao Prof. Dr. Massao Ionashiro pela permissão do uso dos equipamentos para a consecução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. CETEM, Rio de Janeiro, 1994. 218 p.
- 2 DUVAL, C. **Inorganic Thermogravimetric Analysis**. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1963. 722 p.
- 3 FLASCHKA, H. A. **EDTA Titrations**. Pergamon Press, Oxford, 1964. 187 p.
- 4 IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; AND. NETTO, J. Z. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Ecl. Quím.** n. 8, 1983, p. 29-32.
- 5 JEFFERY, G. H. et al. **Vogel –Análise Química Quantitativa**. Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1992. 5 ed. 712 p.
- 6 KINNUNEN, J. and WENNESTRAND, B. Some further applications of xylenol orange as an indicator in the EDTA titrations. **Chemist-analyst**. n.46, v. 4, 1957, p. 92-93.
- 7 KÖRBL, J. and PRIBL, R. Xylenol orange: new indicator for the EDTA titrations **Chemist-analyst**. n. 45, v. 4, 1956, p. 102-103.
- 8 SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B. and IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate and 4-dimethylaminebenzylidenepyruvate with iron (III); and chromium (III). **An. Assoc. Bras. Quím.** n. 47, v. 4, 1998, p. 326-329.
- 9 SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; LELES, M. I. G. and IONASHIRO, M. Thermal behavior studies of solid state compounds of 4-dimethylaminocinamilidenepyruvate with alkali-earth metals, except beryllium and radium. **Ecl. Quím.** n. 25, 2000, p. 31-39.
- 10 SCHWARZENBACH, G. and FLASCHKA, H. A. **Complexometric titrations**. Methuen & Co. Ltd., Great Britain, 1969. 327 p.
- 11 WENDLANDT, W. W. Thermolysis of thorium precipitates **Anal. Chem.** n. 29, 1957, p. 800-802.
- 12 WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. John Wiley & Sons, New York, 1986. 814 p.