

TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DE ZINCO, COBRE E COBALTO

Carlos Noé de OLIVEIRA*
Massao IONASHIRO**
Celso A. Fessel GRANER**

RESUMO: Foram estudadas a variação do pH do meio e a ação tampão do acetato de amônio, quando diferentes quantidades de zinco são tituladas com solução padrão de EDTA, o cobre e o cobalto através da titulação de retorno, utilizando-se o alaranjado de xilenol como indicador.

UNITERMOS: Complexometria de zinco, cobre e cobalto com EDTA; alaranjado de xilenol; acetato de amônio como tampão complexométrico.

INTRODUÇÃO

Desde sua introdução como indicador metalocrômico na complexometria com EDTA (1), o 3,3'-bis N,N-di(carboximetil)-amino metil-o-cresulfonofaleína (alaranjado de xilenol), tem sido utilizado na dosagem de diversos cátions, em variadas condições de pH do meio (2). KORB & PRIBIL (1), determinaram o zinco, entre outros metais, através de titulação direta com EDTA, tendo o alaranjado de xilenol como indicador, e tamponando o meio a pH = 5 com solução de ácido acético/acetato de sódio. Cobre foi determinado através de titulação de retorno, e o excesso de EDTA titulado com solução de tálio em meio ajustado a pH 4,0-5,5, com acetato de amônio (3). O cobre e cobalto foram determinados através da titulação direta com EDTA, tendo o alaranjado de xilenol como indicador, e a o-fenantrolina para a formação de complexo de substituição lábil (4). Uma mistura de zinco e cobre fo-

ram determinados com EDTA, onde o alaranjado de xilenol foi utilizado como indicador para o zinco e a murexida para o zinco e cobre (5).

Os objetivos do presente trabalho são: o estudo da variação do pH no meio, quando diferentes concentrações de zinco são titulados diretamente com EDTA, o emprego do acetato de amônio na manutensão do pH do meio, em nível adequado, e a utilização de solução padrão de zinco na titulação de retorno, também de diferentes quantidades de cobre e cobalto, para o estabelecimento de condições mais adequadas na complexometria desses me-

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Soluções 1.10^{-1} mol.L⁻¹ de Zn²⁺, Cu²⁺ e Co²⁺; obtidas pelas dissoluções de óxido de zinco, p.a. (MERCCK), sulfato de cobre pentahidratado, p.a. (CARLO ERBA) e

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

carbonato de cobalto, p.a. (RIEDEL), todos com pureza superior a 99,0%, através de massas tomadas com precisão de 0,1mg.

Solução 1,000.10⁻² mol.L⁻¹ de EDTA: 3,7225g 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.

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

PROCEDIMENTO

Foram preparadas soluções de amostras com as seguintes características: a) contendo cerca de 5,0.10⁻⁵; 1,0.10⁻⁴ e 2,5.10⁻⁴ mol dos respectivos cátions; b) com o pH inicial ajustado ao amarelo do vermelho de metilo com solução diluída de amônia; c) contendo 0,5-1,0-2,0 e 5,0 mL de solução 2 mol. L⁻¹ de acetato de amônio; d) com o volume final diluído a cerca de 50 mL com água destilada. Imediatamente antes da titulação, foram adicionados cerca de 5 mg do indicador (alaranjado de xilenol/KNO₃) e titulou-se com solução 1,000.10⁻² mol. L⁻¹ de EDTA. Todas as determinações foram feitas com três repetições, tendo as variações de pH no decorrer das titulações sido acompanhadas com pHmetro Micronal B222 acoplado a um eletrodo de vidro combinado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na determinação desses metais com EDTA, utilizando-se o alaranjado de xilenol como indicador, apenas para o zinco, foi possível a determinação através de titulação direta. Verificou-se que para a percepção adequada da viragem do indicador, o pH final deve situar-se na faixa de 5,0-6,4. Nas condições experimentais estudadas, o pH só não foi mantido nessa

faixa, quando 5,0.10⁻⁵ e 2,5.10⁻⁴ mol de ions zinco associaram-se a 5,0 e 0,5 mL de solução 2 mol.L⁻¹ de acetato de amônio. Os valores de pH referentes ao início e fim dessas titulações, encontram-se na Tabela 1. Baseado nesses resultados, todas as determinações foram efetuadas adicionando-se 1,0 e 2,0 mL de acetato de amônio no tamponamento do meio. Os resultados, expressos como ZnO, apresentaram-se dentro dos valores esperados, e encontram-se na Tabela 2.

Na titulação direta os ions cobre e cobalto com EDTA, utilizando-se o alaranjado de xilenol como indicador, a visualização do ponto final não foi nitida, como já havia sido observado (3,4). Esses ions foram determinados através de titulação de retorno, e o excesso de EDTA, titulado com solução padrão de zinco. As cores dos complexos Cu-EDTA e Co-EDTA, limitam o método a pequenas quantidades desses ions (3). Verificou-se que em concentrações superiores a 2,50.10⁻⁴ mol.L⁻¹ desses ions, a cor dos complexos torna-se tão intensa que dificulta a percepção do ponto final das titulações. Os resultados dessas determinações, expressos como CuO e Co₃O₄, também se apresentaram dentro dos valores esperados, e encontram-se na Tabela 2.

Deve-se ressaltar, ainda, que o cobre e cobalto, também, foram determinados através de titulação de retorno, utilizando-se como indicador, o negro de eriocromo T (cobre e cobalto) e o azul de metilimol (cobalto). Os resultados dessas determinações concordaram com aqueles obtidos com o alaranjado de xilenol.

Conclui-se, portanto, que o acetato de amônio quando utilizado em quantidades apropriadas, mantém o pH do meio em nível adequado à titulação complexométrica desses metais com EDTA, com o alaranjado de xilenol como indicador. A utilização de solução padrão de zinco na ti-

titulação de retorno do excesso de EDTA, mostra que a mesma substitui perfeitamente em vista os resultados obtidos, mente solução de tálio.

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

Número de moles de zinco	Volume em mL de solução de acetato de amônio			
	0,5	1,0	2,0	5,0
5,00.10 ⁻⁵	7,0-5,6	7,0-5,9	6,9-6,2	6,9-6,5
1,000.10 ⁻⁴	6,5-5,2	7,2-5,6	7,1-5,9	6,8-6,2
2,500.10 ⁻⁴	7,0-4,7	6,9-5,1	7,1-5,5	6,8-5,9

TABELA 2 — Resultados das determinações de zinco, cobre e cobalto expressos em porcentagem dos respectivos óxidos: ZnO; CuO; Co₃O₄.

V (mL) de acetato de amônio	Porcentagens de óxido					
	N.º de moles dos cátions		zinco		cobre cobalto	
	esp.	enc.	esp.	enc.	esp.	enc.
1,0	5,00.10 ⁻⁵	>99,0	100	31,7	31,8	71,7
	1,000.10 ⁻⁴	99,0	100,0	31,7	31,75	71,6
	2,500.10 ⁻⁴	99,0	99,96	31,7	31,77	71,66
2,0	5,00.10 ⁻⁵	>99,0	100	31,7	31,8	71,6
	1,000.10 ⁻⁴	99,0	100,0	31,7	31,75	71,60
	2,500.10 ⁻⁴	99,0	99,96	31,7	31,77	71,60

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KORBL, J. & PRIBIL, R. — *Chemist-Analyst*, 1956, 45, 102-3.
2. WANNINEN, E. — Metal indicators and their application. In: BISHOP, E., ed. *Indicators*. Braunschweig, Pergamon, 1972. p. 358.
3. KINNUNEN, J. & WENNERSTRAND, B. — *Chemist-Analyst*, 1957, 46, 92-3.
4. PRIBIL, R. — *Talanta*, 1959, 3, 91-4.
5. ASTHON, A.A. — *Analytica chim. Acta*, 1963, 28, 296-8.

Recebido em 11.07.85