

UTILIZAÇÃO DO INDICADOR ALARANJADO DE XILENOL - SURFACTANTE CATIONICO EM TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA POR RETORNO DE METAIS COM EDTA EM REGIÃO BÁSICA

Cíovis Augusto RIBEIRO*
Marisa SPIRANDELI CRESPÍ*

- **RESUMO:** O alaranjado de xilenol tem sua aplicação limitada como indicador metalocrômico em titulometria de complexação com EDTA, para região ácida (pH 7), porém sua interação como surfactante cátion-ativo permite a extensão do seu uso até pH 11, assemelhando-se com a sua forma "ácida", apresentando complexos normais ante muitos cátions. Substituiu-se o surfactante por desinfetante comercial contendo surfactante cationico e titulação por retorno, para abranger maior número de íons metálicos a serem determinados, permitindo a utilização de único indicador para toda a extensão de pH e com baixo custo.
- **PALAVRAS-CHAVE:** Surfactante cationico; complexometria de metais com EDTA; alaranjado de xilenol em meio básico.

Introdução

A determinação de íons metálicos através da complexometria com EDTA encontra-se largamente descrita na literatura, com livros específicos abrangendo assuntos como constantes de estabilidade, pH e indicadores mais adequados.^{2, 6}

Com o propósito de determinar um grande número de íons metálicos sob mesma condição, estabeleceu-se o pH básico como mais adequado, ajustando-o com auxílio de solução tampão amônia/cloreto de amônio.

Após analisar o comportamento de vários indicadores ante os íons metálicos em questão e ao pH, escolheu-se o alaranjado de xilenol em presença de surfactante cationico.^{1, 5} O alaranjado de xilenol tem normalmente sua aplicação limitada como indicador complexométrico para região ácida, porém sua interação com surfactante cátion-ativo permite a extensão de seu uso até pH 11, assemelhando-se com sua forma "ácida", apresentando complexos normais ante muitos cátions.

* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

A adição de alguns cátions à solução incolor contendo alaranjado de xilenol e surfactante catiônico, que é descorada, resulta na formação de complexos intensamente coloridos, variando de vermelho a azul. A adição de EDTA à solução destes complexos resulta novamente na solução descorada original. Esta formação de cor é instantânea e intensa quando se forma complexo com Ca(II), Ba(II), Mg(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Mn(II), sendo lenta com os íons Sr(II), Ni(II), Co(II) e La(III).

No trabalho descrito por Chromy & Svoboda¹ utilizou-se alaranjado de xilenol em presença do surfactante catiônico brometo de cetilpiridina, empregando titulação direta com EDTA para determinação dos cátions Ca(II), Mg(II), Cd(II), Zn(II) e Mn(II) em pH 10.

Desejando-se incluir neste trabalho a titulação para os elementos que apresentam cinética de complexação lenta com EDTA e utilizando-se o alaranjado de xilenol-surfactante catiônico, optou-se pela titulação por retorno com solução padronizada de zinco. Testou-se também outro tipo de surfactante catiônico, e sobretudo a utilização de desinfetante comercial contendo surfactante catiônico.

Procedimento experimental

Material utilizado

- Solução padrão de EDTA 0,01000 mol L⁻¹: pesou-se 3,7224 g do sal dissódico de EDTA (p.a.), M= 372,24 g mol⁻¹, seco a 60°C por 8 horas em estufa de circulação forçada, dissolveu-se e elevou-se o volume para 1000,00 mL com água destilada.
- Solução tampão pH 10: dissolveram-se 70,0 g de cloreto de amônio (p.a.) em 300 mL de água destilada, acrescentou-se 570 mL de solução de amônia aquosa concentrada e elevou-se o volume a 1000,00 mL com água destilada.
- Mistura sólida de alaranjado de xilenol/KNO₃ (1%): pulverizou-se 0,1 g do indicador alaranjado de xilenol (p.a.) em 10 g de KNO₃ (p.a.) seco a 110°C, até obter-se uma mistura sólida homogênea. Estocou-se um frasco bem vedado e guardou-se em dessecador.
- Solução de sulfato de zinco 0,01 mol L⁻¹: pesou-se 2,86 g de ZnSO₄·7H₂O (p.a.), dissolveu-se e elevou-se o volume para 1000,00 mL com água destilada.
- Solução de surfactante catiônico: utilizou-se o desinfetante SANPIC (da Atlantis), sem diluição, o qual continha a seguinte garantia: cloreto de alquidimetilbenzilmônio (0,4%), cloreto de alquidimetilbenzilmônio (0,4%) e cloreto de alquiltrimetilamônio (0,25%).
- Solução de cloreto de dodeciltrimetilamônio 20%(v/v): dissolveu-se 20 mL do surfactante com metanol suficiente para 100 mL de solução.¹

- Amostras: pesaram-se quantidades de selenatos de metais (Mg²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, e Zn²⁺) e selenatos duplos destes metais com magnésio,⁴ para obter soluções aquosas de concentrações de 0,01 mol L⁻¹ do íon metálico.

Padronização da solução de sulfato de zinco 0,01 mol L⁻¹

Adicionou-se, para Erlenmeyer de 125 mL, volume de 20,00 mL da solução padrão de EDTA, 5 mL da solução tampão pH 10 e levou-se o volume a 50 mL com água destilada.

Acrescentando-se ponta de espátula (~ 5 mg) da mistura sólida de alaranjado de xilenol/KNO₃ (1%), adicionou-se, gota a gota, a solução de surfactante até descoramento do indicador (~ 1 mL). Titulou-se com solução de zinco até variação de cor do indicador de cinza-claro para vermelho.

Determinação dos teores de metal total nas amostras

O procedimento foi testado com amostras contendo íons Mg(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II).

Tomou-se 5,00 mL da solução de amostra, transferiu-se para Erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 20,00 mL da solução padrão de EDTA, ponta de espátula (~ 5 mg) de ácido ascórbico (somente para amostra contendo Mn), 5 mL da solução tampão pH 10 e levou-se o volume a 50 mL com H₂O destilada.

Acrescentando-se o indicador e surfactante como no procedimento anterior, procedeu-se à titulação.

Resultados e discussão

Os resultados referentes aos teores de metais obtidos pelo procedimento descrito encontram-se na Tabela 1, os quais apresentam concordâncias com valores teóricos.

Ao invés de utilizar-se solução do surfactante brometo de cetilpiridina,⁴ foi testado o cloreto de dodeciltrimetilamônio, que teve comportamento semelhante, porém foi necessário sua adição em grande quantidade para descoramento do indicador, além de provocar turvamento da solução de amostra. Com o objetivo de propor um procedimento de análise de baixo custo, verificou-se a possibilidade de utilização de desinfetantes comerciais contendo surfactantes catiônicos, os quais já se apresentam na forma de solução. A escolha do desinfetante SANPIC foi apenas por conter em seu rótulo especificações referentes aos surfactantes presentes.

Tabela 1 - Resultados referentes ao teor de metal contidos nos selenatos metálicos através da titulação complexométrica com EDTA

Compostos	M(%)	
	Teórico	Experimental
MSeO ₄ · nH ₂ O		
MgSeO ₄ · 5H ₂ O	9,44	9,36
MnSeO ₄ · 1,5H ₂ O	24,43	24,33
CoSeO ₄ · 2H ₂ O	24,77	24,81
NiSeO ₄ · 6H ₂ O	18,95	18,84
CuSeO ₄ · H ₂ O	28,30	28,24
ZnSeO ₄ · 1,25H ₂ O	28,32	28,25

O indicador alaranjado de xilenol-surfactante catiónico apresentou vantagens, por exemplo, ao negro de etiocromo-T, primeiro porque este último sofre decomposição catalisada pelo íon cobre,² cuja presença impossibilitaria o uso do indicador; segundo, porque a viragem do indicador alaranjado de xilenol-surfactante catiónico é mais nítida (cinza-claro para vermelho) na titulação por retorno.

Entretanto, deve-se tomar cuidado para evitar excesso de alaranjado de xilenol; já que tal excesso, além do requerido para dar cor, acarretará uma maior quantidade de surfactante necessária para descoloramento; ainda, o fato de o desinfetante SANPIC ser colorido resulta em intensa coloração da solução, prejudicando a visibilidade do ponto final da titulação.

As amostras contendo íons coloridos, como cobalto (II), níquel (II) e cobre (II), não interferem na visualização do ponto final quando em baixas concentrações.

Para obtenção de certa seletividade na determinação de misturas de íons metálicos pode-se determinar os metais que apresentam constante de formação intermediária com EDTA, tais como Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ de forma individual em pH 5-6,4, através da titulação por retorno com EDTA, utilizando-se também o alaranjado de xilenol como indicador.^{2,3,6} O íon magnésio pode ser determinado pela diferença entre o teor total de metal obtido em pH 10 e o teor metálico individual obtido em pH 5-6,4. Para sais contendo íons manganês (II) e magnésio, onde não há possibilidade de obter seletividade através da variação do pH, tornou-se necessário, num segundo conjunto de titulações, o mascaramento do íon magnésio com fluoreto de amônio. Resultados referentes a sais contendo íon de metais de transição e magnésio encontram-se na Tabela 2.

Conclui-se, portanto, que este é um procedimento simples e de baixo custo para determinar teor de metais total ou individual, utilizando procedimento semelhante de titulação e único indicador metalocromico, em que as variações são somente no que se refere às soluções tampão utilizadas para proporcionar o pH adequado ou agentes mascarantes, quando necessário, e de solução contendo surfactante cátion-ativo quando em meio básico.

Tabela 2 - Resultados referentes ao teor de metal "M₍₁₎ e M₍₂₎" contidos nos selenatos duplos de metais de transição e magnésio, através da titulação complexométrica com EDTA

Compostos	M ₍₁₎ (%)		M ₍₂₎ (%)	
	órico	Exper.	Teórico	Exper.
M ₍₁₎ SeO ₄ · M ₍₂₎ SeO ₄ · nH ₂ O				
MnSeO ₄ · MgSeO ₄ · 9H ₂ O	10,42	10,39	4,61	4,59
CoSeO ₄ · MgSeO ₄ · 8H ₂ O	11,48	11,39	4,74	4,68
NiSeO ₄ · MgSeO ₄ · 13H ₂ O	9,73	9,75	4,03	4,00
CuSeO ₄ · MgSeO ₄ · 3,5H ₂ O	14,55	14,20	5,56	5,44
ZnSeO ₄ · MgSeO ₄ · 9,5H ₂ O	11,96	11,98	4,45	4,47

RIBEIRO, C. A., SPIRANDELLI CRESPI, M. Use of cationic surfactant-xilenol orange indicator in metals complexometry by back-titration with EDTA. *Ecl. Quim. (São Paulo)*, v. 21, p.43-47, 1996.

- **ABSTRACT:** The interaction of the xilenol orange and commercial disinfectant containing itself cationic-surfactant allowed the use indicator up to pH 11 by back-titration with EDTA, and the determination of total or partial concentration of metallic ions samples using the same indicator at the highest pH range.
- **KEYWORDS:** Cationic surfactant; complexometry titration of metals with EDTA; xilenol orange in basic medium.

Referências bibliográficas

- 1 CHROMY, V., SVOBODA, V. Reaction of metalochromic indicators on micelles (II). Application of xilenol orange to chelatometric titrations in alkali medium. *Talanta*, v. 12, p.437, 1965.
- 2 FLASCHKA, H. A. *EDTA Titrations*. 2.ed. New York: Pergamon Press, 1964. 144p.
- 3 OLIVEIRA, C. N., IONASHIRO, M., GRANER, C. A. F. Titulação complexométrica de zinco, cobre e cobalto. *Ecl. Quim. (São Paulo)*, v. 10, p.7, 1985.
- 4 RIBEIRO, C. A. *Contribuição ao estudo do comportamento térmico de alguns selenatos e selenatos duplos de metais de transição e alcalino terrosos*. São Paulo, 1993. Tese (Doutoramento) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- 5 SVOBODA, V., CHROMY, V. Reaction of metalochromic indicators on micelles (I). *Talanta*, v. 12, p.431, 1965.
- 6 WELCHER, F. J. *The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid*. New York: D. van Nostrand, 1958. chapt. XII.

Recebido em 6.2.1996.
Aceito em 4.3.1996.