



## DETERMINAÇÃO DE OXIGÊNIO ATIVO EM PEROXIDOS DE TERRAS RARAS

Carlos A.S. Queiroz e Alcidio ABrão  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
IPEN/CNEN - Caixa Postal 11049-Pinheiros, 05499 São Paulo

## RESUMO

Descreve-se um método para a determinação do oxigênio ativo em peróxidos de terras raras, por dissolução em ácido clorídrico na presença de iodeto de potássio. Titula-se o iodo liberado com solução de tiosulfato e amido como indicador. O iodo elementar corresponde à taxa de oxigênio ativo. O método se aplica à determinação rotineira dos peróxidos de terras raras.

A oxidação de iodeto a iodo indica a presença de um óxido superior, até agora especificamente reconhecido para cério ( $CeO_2$ ), praseodímio ( $Pr_6O_{11}$ ) e térbio ( $Tb_4O_7$ ).

Recentemente os autores prepararam uma nova série de compostos das terras raras, os peróxidos. Estes foram obtidos por precipitação das terras raras complexadas por carbonatos alcalinos adicionando-se água oxigenada. Os autores demonstraram que todas as terras raras, uma vez solubilizadas por complexação com carbonato, são quantitativamente precipitadas na forma de seus peróxidos por adição de água oxigenada.

Esta nova série de compostos de terras raras vem sendo caracterizada por análises térmicas e análises químicas. Nestas inclui-se o método da determinação do oxigênio ativo, descrito neste trabalho.

## ABSTRACT

Determination of Active Oxygen Content In Rare Earth Peroxides

The content of active oxygen in rare earth peroxides have been determined after the dissolution of the samples with hydrochloric acid in the presence of potassium iodide. The free generated iodine is titrated with sodium thiosulfate using starch as indicator.

The oxidation of iodide to the free iodine indicates the presence of a higher valence state rare earth oxide, until now specifically recognised for the oxides of cerium ( $CeO_2$ ), praseodimium ( $Pr_6O_{11}$ ) and terbium ( $Tb_4O_7$ ).

Recently the authors synthesized a new series of rare earth compounds, the peroxides. These new compounds were prepared by precipitating the rare earth elements complexed with carbonate ion by addition of hydrogen peroxide. The authors demonstrated that all rare earth elements, once solubilized by complexing with carbonate ion, are quantitatively precipitated as peroxide by addition of hydrogen peroxide.

This new series of rare earth compounds has been characterized using thermal and chemical analyses, which comprises the active oxygen procedure described in the present publication.

## INTRODUÇÃO

### Oxigênio Ativo

Define-se oxigênio ativo como o oxigênio em excesso com relação aos sesquióxidos das terras raras, especialmente nos casos do cério, praseodímio e térbio. Faz-se a determinação do oxigênio ativo dissolvendo-se o óxido com ácido na presença de iodeto de potássio. Determina-se o iodo livre com tiosulfato e amido como indicador. A oxidação de iodeto a iodo indica a presença de um óxido superior, até agora especificamente descrito para os elementos cério, praseodímio e térbio [1,2].

### Peróxidos de Terras Raras

Recentemente os autores descreveram uma nova série de compostos das terras raras, os peróxidos[3]. Estes foram obtidos por precipitação das terras raras complexadas por carbonato adicionando-se água oxigenada. Demonstrou-se que as terras raras, uma vez solubilizadas por complexação com carbonato, são quantitativamente precipitadas na forma de seus peróxidos por adição de peróxido de hidrogênio.

Esta nova série de compostos das terras raras vem sendo caracterizada por análises térmicas e análises químicas. Nestas inclui-se o método da determinação do oxigênio ativo, descrito no presente trabalho.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes

1. Amido 2 g/L.  
Tratar 2,5 g de amido solúvel com água fervente até dissolução, esfriar e completar a um litro com água.  
Usar soluções recentemente preparadas.
2. Tiosulfato de sódio 0,1M.  
Pesar 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e dissolver em água quente, adicionar 0,1g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , esfriar e completar a a um litro.
3. Tiosulfato de sódio 0,01M  
Preparar por diluição da solução estoque e padronizar.

### Padronização

Pesar aproximadamente 0,1 g de iodato de potássio e dissolver com ácido sulfúrico 20 g/L. Pesar 2 g de iodeto de potássio e

dissolver em água. Adicionar a solução de iodato à de iodeto. Agitar. Completar o volume a 250 mL com ácido sulfúrico 20 g/L em balão volumétrico. Pipetar uma alíquota de 25 mL e acertar o pH a 2. Adicionar 1 mL de amido, titular com tiossulfato de sódio até o desaparecimento da coloração azul. Conservar a solução padrão em frasco âmbar.

#### 4. Solução de Iodeto de Potássio

Preparar solução de iodeto de potássio 1 g/L dissolvendo o sal em água desmineralizada. Conservar a solução em frasco âmbar.

#### Dissolução do Peróxido de Terras Raras

Pesar analiticamente aproximadamente 100 mg do peróxido, transferi-lo para um erlenmeyer usando 100 mL de solução de KI 1 g/L. Adicionar lentamente e sob agitação constante uma solução de HCl 1:1, à temperatura ambiente. Adicionar 5 mL de solução de amido e titular com tiossulfato 0,01M. Calcular a taxa de oxigênio ativo.

#### RESULTADOS

##### Peróxido de Neodímio

Usando-se o método aqui proposto determinou-se o teor de oxigênio em uma amostra representativa de peróxido de neodímio, secado a 110°C até massa constante. Os resultados de 6 determinações estão na Tabela 1.

Tabela 1  
Teor de Oxigênio Ativo em Peróxido de Neodímio

Determinação	Taxa de oxigênio ativo (% O)	
	prático	teórico
1	11,86	12,48
2	11,81	
3	11,86	
4	12,10	
5	11,85	
6	11,86	

#### CONCLUSÃO

Os resultados permitem considerar que o método é adequado para a caracterização dos novos compostos sintetizados. A solubilização dos peróxidos de terras raras não apresentou qualquer dificuldade. Estes novos compostos são mais facilmente solubilizados em ácidos que os óxidos correspondentes obtidos por calcinação dos hidróxidos ou oxalatos em temperaturas de 800 a 900 °C.

Estes resultados e os valores das determinações encontrados por análises térmicas permitem estabelecer para o

peróxido de neodímio a estequiometria  $\text{Nd}_2\text{O}_6$  e a liberação do oxigênio ativo se dá segundo a reação:



O peróxido de neodímio apresenta-se de cor róseo-violeta quando úmido e levemente rosa quando secado a  $110^\circ\text{C}$ . Os demais peróxidos de terras raras sintetizados pelos autores também são facilmente solúveis em ácidos e se comportam como o peróxido de neodímio quanto à liberação do oxigênio ativo.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Abrão, A., "Determinação de Oxigênio Ativo em Óxido de Praseodímio", in: "Secções de Choque para Nêutrons do Praseodímio, Itérbio e Lutécio". Publicação IEA-51, Junho, 1962.
- [2] Barthauer, G.L. and Pearce, D.W., Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 18, 479 (1946).
- [3] Queiroz, Carlos A.S. e Alcidio Abrão, "Peróxidos de Terras Raras - Uma Nova Série de Compostos" - a ser publicado.