UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ASPECTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS
DO USO DO EDTA
"TETRANEUTRALIZADO" COMO
TITULANTE EM DETERMINAÇÕES
COMPLEXOMÉTRICAS

MAURA VINCENZA ROSSI

Prof. Dr. EDUARDO F. ALMEIDA NEVES
Orientador

SÃO PAULO
1992

**"ASPECTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DO USO DO EDTA
'TETRANEUTRALIZADO' COMO TITULANTE EM DETERMINAÇÕES
COMPLEXOMÉTRICAS"**

MAURA VINCENZA ROSSI

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em
Ciências - Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Eduardo Fausto de Almeida Neves
IQ-USP (Orientador)

Prof. Dr. Jorge Cesar Masini
IQ-USP

Prof. Dr. Oswaldo Espírito Santo Godinho
IQ-UNICAMP

Prof. Dr. Manuel Molina Ortega
IQ - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. José Fernando de Andrade
FFCL - RP - USP

SÃO PAULO, SP

02 DE ABRIL DE 1992

*Aos meus familiares,
com muito carinho e amor.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Eduardo de Almeida Neves, pela orientação sabia e segura. O meu reconhecimento e gratidão pelo incentivo, confiança e amizade concedidos durante todos estes anos de convívio, que levaram à realização deste trabalho.

À Professora Maria Encarnación Vázquez Suárez Iha, o meu especial agradecimento pela dedicação na coorientação deste trabalho.

Agradecer a pessoas como nossos amigos, familiares e educadores pelo que elas nos ensinam, nem sempre é suficiente para expressar a intensidade de nossa gratidão. O respeito e o carinho que temos por estas pessoas no convívio do dia a dia é uma maneira de demonstrarmos o nosso agradecimento.

Ao CNPq pela bolsa concedida no primeiro ano de Doutorado e à FAPESP pela aprovação do projeto para aquisição do titular automático utilizado neste trabalho.

INDICE

GLOSSÁRIO DE ABREVIACÕES

I.	INTRODUÇÃO	1
II.	CONSIDERAÇÕES GERAIS	5
II.1.	Titulações Não Complexométricas	6
II.2.	Titulações Complexométricas	12
II.2.1.	Constantes de Estabilidade de Complexos Formados com EDTA	21
II.2.2.	Aplicações Gerais do EDTA	30
II.3.	Determinação Complexométrica de Cálcio e Magnésio	34
III.	FUNDAMENTOS DO USO DO EDTA "TETRANEUTRALIZADO"	51
III.1.	Perspectivas do Uso do EDTA "Tetraneutralizado"	52
III.2.	Efeito da Percentagem de "Neutralização" do EDTA "Tetraneutralizado"	56
III.3.	Relação entre o Hidróxido Adicionado e Título Efetivo do Reagente	63
III.4.	Sensibilidade e Precisão do Método	74
III.5.	Determinação Simultânea de Magnésio e Sulfato	84
III.6.	Determinação da Mistura Cálcio e Magnésio	101
III.7.	Definição da Curva Teórica da Titulação de Magnésio com EDTA "Tetraneutralizado"	105

IV. CONCLUSÕES FINAIS	120
V. DETALHES EXPERIMENTAIS	122
V.1. Aparelhagem e Procedimentos	123
V.1.1. Potenciometria	123
V.1.2. Método Visual (Fenolftaleína)	124
V.1.3. Condutimetria	124
V.1.4. Termogravimetria	125
V.2. Soluções e Reagentes	126
V.2.1. Sal Dissódico de Etilenodiaminotetra- acetato (EDTA)	126
V.2.2. Hidróxido de Sódio	126
V.2.3. EDTA "Tetraneutralizado"	127
V.2.4. Sulfato de Magnésio	127
V.2.5. Zinco	128
V.2.6. Cloreto de Bário	128
V.2.7. Cloreto de Cálcio	129
V.2.8. Cloreto de Magnésio	129
VI. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	130
RESUMO E ABSTRACT	136
APÊNDICE	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
CURRICULUM VITAE	160

GLOSSÁRIO DE ABREVIACÕES
E SÍMBOLOS

GLOSSÁRIO DE ABREVIações E SÍMBOLOS

CDTA	- ácido 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético.
C_M	- concentração analítica do íon metálico.
C_Y	- concentração analítica do ligante (EDTA).
EDTA	- ácido etilenodiaminotetraacético.
EGTA	- ácido etilenoglico-bis-(β -aminoetiléter)-N,N,N',N'-tetraacético
en	- etilenodiamina.
$F_o(Y)$	- grau de formação do ligante (EDTA).
K	- constante de equilíbrio ou de ionização ou de formação.
$K_{cond.}$	- constante condicional.
ML_j	- complexo mononuclear.
MY^{n-4}	- complexo do metal M^{n+} com o ligante (EDTA) Y^{4-} .
NTA	- ácido nitrilotriacético.
pK	- antilog da constante de equilíbrio ou de ionização ou de formação.
Y^{4-}	- símbolo usual do ânion tetravalente etilenodiaminotetraacetato.
$\alpha_{o,M}$	- somatório das frações de metal relativas às diferentes espécies existentes em equilíbrio.
$\alpha_{o,Y}$	- somatório das frações de EDTA total relativas às diferentes espécies existentes em equilíbrio, em função da acidez do meio.
β_j	- constantes globais de formação.
β'_j	- constantes globais condicionais de formação.

I . I N T R O D U Ç Ã O

I. INTRODUÇÃO

Inúmeros trabalhos foram e vêm sendo efetuados com objetivo de desenvolver métodos e técnicas para a determinação de cálcio e magnésio. Isto se deve à importância destes íons pela presença dos mesmos nos mais diversos tipos de amostras. Águas naturais, águas industriais, alimentos, solos, rochas, materiais biológicos, ligas metálicas são alguns dos inúmeros exemplos. Outros exemplos podem ser encontrados, também, no texto de Welcher⁽³³⁾, onde ele dedica um capítulo exclusivo sobre determinação de cálcio e magnésio.

Considerando que, na maioria das amostras acima citadas, as concentrações dos íons cálcio e magnésio são relativamente elevadas (na faixa de semimicro e macro), a utilização de uma técnica que permita o controle analítico em "CAMPO" é de fundamental importância.

Desta forma pode-se entender porque, considerando o grande número de técnicas que poderiam ser utilizadas para a determinação destes íons, ainda hoje, a volumetria vem se destacando. Trata-se de uma técnica que, apesar de em alguns casos não apresentar alta sensibilidade e seletividade, é simples (não necessita de aparelhagem sofisticada), econômica e rápida, tendo satisfatória precisão e exatidão para a maioria de suas aplicações.

A hidrólise ou a ionização de ligantes básicos, empregados como agentes titulantes, permitem a determinação de cátions metálicos, obtendo-se curvas bem definidas de pH vs. volume, utilizando-se como indicador eletrodo de vidro. Um exemplo disto, foi o desenvolvimento, neste Instituto, de um método alternativo

para a determinação de sulfato. Baseia-se na hidrólise do íon carbonato, usado como agente titulante para um excesso adicionado de cátions de bário⁽¹⁾.

Com base nessa idéia, pensou-se em utilizar a complexona (α -amino ácidos contendo pelo menos um grupo $-N(CH_2COOH)_2$) derivada do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) totalmente "neutralizada", isto é, na forma de Y^{4-} , como agente titulante na determinação de cátions metálicos, baseando-se no fato de que a hidrólise do ânion Y^{4-} causa um aumento marcante de pH após o ponto estequiométrico.

Um estudo inicial do uso do EDTA "tetra-neutralizado" foi apresentado por nós, neste Instituto, na forma de dissertação de mestrado sob o título: "Método Alternativo para a Determinação Complexométrica de Magnésio. Influência do Volume nas Titulações Potenciométricas."⁽²⁾. Neste mostrou-se apenas a viabilidade da determinação de magnésio, utilizando o EDTA "tetra-neutralizado", por meio de titulações potenciométricas com medidas de pH. Assim, o presente trabalho tem como objetivo principal dar continuidade a este estudo que se mostrou muito promissor sob ponto de vista analítico.

Finalmente, a apresentação deste trabalho está dividida em 3 partes: Na primeira (capítulo II) têm-se considerações gerais sobre os principais métodos volumétricos, complexométricos ou não, utilizados, desde 1935, para determinação de cálcio e magnésio nos mais diversos tipos de amostra. Abordam-se, também, alguns aspectos da formação de complexos com o ligante EDTA. No capítulo III apresentam-se detalhes da parte experimental relativa ao método proposto. Neste inclui-se, também, a simulação para o cálculo da curva teórica de titulação de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado"

que melhor se ajusta aos dados experimentais. E, num último capítulo, relaciona-se as diversas perspectivas de trabalhos geradas a partir do estudo aqui detalhado.

III. CONSIDERAÇÕES GERAIS

II. CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1. Titulações Não Complexométricas

Antes de as complexonas, denominadas desta forma por Schwarzenbach⁽³⁾, serem utilizadas como agentes titulantes na determinação de cátions metálicos, muitos métodos foram desenvolvidos para a determinação de cálcio e magnésio, baseados em titulações envolvendo reações ácido-base e/ou óxido-redução.

Este tipo de metodologia segue um esquema básico. Envolve, inicialmente, a separação dos íons de interesse por meio de reações de precipitação. Em seguida, conforme o caso, três caminhos podem ser seguidos: a) o agente precipitante consumido na reação de precipitação ou, b) o excesso de agente precipitante ou, c) o excesso de reagente utilizado na dissolução do precipitado formado, é titulado com um ácido ou uma base ou com um agente redutor ou oxidante.

Até meados da década de 50, muitos trabalhos foram publicados empregando este tipo de metodologia. A Tabela I refere-se aos métodos desenvolvidos, nesta época. Os mesmos envolvem reações ácido-base na determinação de cálcio e magnésio.

TABELA I - Métodos volumétricos envolvendo reações ácido-base na determinação de cálcio e magnésio

ANO	ION	AGENTE PRECIPITANTE	AGENTE DE DISSOLUÇÃO	AGENTE TITULANTE	INDICADOR	REF.
1935	Ca e Mg	Na_2CO_3 e NaOH	---	HCl	Potencio- métrico	4
1936 e 1939	Mg	Na_2HPO_4 em meio amoniacal	HCl	NaOH	Metilo- range	5 e 6
1938	Mg	Na_2HPO_4 em meio amoniacal	H_2SO_4	NaOH	Metilo- range	7
1939	Mg	NaOH	HCl	NaOH	Vermelho do Congo	8
1945	Mg	Na_2HPO_4 em meio amoniacal	HCl	NaOH	Bromo- fenol	9
1949	Mg	Na_2HPO_4 em meio amoniacal	HCl	NaOH	Verde de Bromo- cresol	10
1949	Mg	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ em 50% etanol	HCl	NaOH	Não citado	11
1953	Mg	8-quinoli- nol (oxina)	HCl	NaOH	Não citado	12

Os métodos publicados na mesma época, para a determinação de cálcio e magnésio, que seguem a mesma metodologia mas envolvem reações de óxido-redução, estão citados na Tabela II.

TABELA II - Métodos volumétricos para a determinação de cálcio e magnésio, envolvendo reações de óxido-redução.

ANO	ION	PROCEDIMENTO	REF.
1937	Ca e Mg	Adiciona-se $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e Na_2HPO_4 em meio amoniacal. Os precipitados formados são dissolvidos em HNO_3 . Determina-se Ca^{2+} por permanganometria. Determina-se Mg^{2+} adicionando-se molibdato de amônio e dissolvendo-se o precipitado formado em excesso de NaOH . O excesso de NaOH é titulado com HCl .	13
1937	Ca e Mg	Adiciona-se $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e KOH . Determina-se Mg^{2+} titulando-se o excesso de KOH com H_2SO_4 . Determina-se Ca^{2+} , após dissolução de precipitado de CaC_2O_4 em H_2SO_4 , por permanganometria.	14
1938	Ca e Mg	Os precipitados formados de CaC_2O_4 e $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são dissolvidos em H_2SO_4 . Determina-se Ca^{2+} por permanganometria. Determina-se Mg^{2+} por iodometria.	15
1939	Mg	Adiciona-se 8-quinolinol (oxina) e dissolve-se o precipitado formado em HCl . Titula-se com KBrO_3 , utilizando-se eletrodos de Pt/Ni e Pt/Pt .	16
1944	Ca e Mg	Remove-se Ca^{2+} como CaC_2O_4 . Adiciona-se H_3AsO_4 em meio amoniacal na presença de metanol. Determina-se Mg^{2+} iodometricamente.	17
1947	Ca e Mg	O precipitado de $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é dissolvido em HCl e tratado com H_3PO_2 . O precipitado de arsênio é tratado com HCl e excesso de I^- , formando-se AsI_3 . O excesso de I_2 é titulado com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	18

TABELA II - Continuação.

ANO	ION	PROCEDIMENTO	REF.
1949	Ca e Mg	Adiciona-se NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. O precipitado formado é titulado com HCl ($\text{Ca}:\text{Mg} = 1:2$) Em outra alíquota adiciona-se excesso de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e titula-se com MnO_4^- ($\text{Ca} : \text{Mg} = 1:1$). Com as duas equações obtém-se as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} .	19
1949	Ca e Mg	Adiciona-se $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em meio alcoólico e na presença de NH_4Cl . Dissolve-se o precipitado e titula-se com MnO_4^- (determina-se Ca e Mg). Em uma outra alíquota adiciona-se 8-quinolinol (oxina) e titula-se com BrO_3^- para determinar Mg^{2+} . Ca^{2+} é obtido por diferença.	20
1949	Ca e Mg	Adiciona-se $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e NH_4OH , após 2 h adiciona-se $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. O precipitado formado é dissolvido em H_2SO_4 . Determina-se Ca^{2+} por permanganometria e Mg^{2+} fotometricamente adicionando-se molibdato (azul de molibdênio)	21
1950	Mg	Trata-se a amostra com HCl e adiciona-se $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em meio amoniacal. O precipitado dissolvido em H_2SO_4 é tratado. O As^{3+} é titulado com $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, utilizando como indicador, o complexo ferroso o-fenantrolina.	22
1951	Mg	Adiciona-se 8-quinolinol (oxina). O precipitado é tratado com excesso de MnO_4^- e titulado iodimetricamente.	23

TABELA II - Continuação.

ANO	ION	PROCEDIMENTO	REF.
1953	Mg	O precipitado de MgNH_4PO_4 é dissolvido em HCl. Em seguida, adiciona-se molibdato de amônio e 8-quinolinol. O novo precipitado é dissolvido em HCl e adiciona-se Br , BrO_3^- e KI e titula-se com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, utilizando amido como indicador.	12
1953	Mg	Adiciona-se 8-quinolinol (oxina) e dissolve-se o precipitado em HCl. Adiciona-se KBr e uma quantidade de cloramina-B (agente oxidante). O excesso de Br^- é determinado iodometricamente.	24

No final da década de 40 surgiram os primeiros trabalhos, publicados principalmente por Schwarzenbach e seus colaboradores, utilizando as complexonas como agentes titulantes na determinação de cátions metálicos⁽²⁵⁻²⁹⁾.

Antes de descrever o desenvolvimento das titulações complexométricas, um fato interessante deve ser levantado. Muitos pesquisadores acreditam que a síntese de muitas complexonas, como o EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético), foi feita por Schwarzenbach.

No livro de Pribil⁽³⁰⁾, por exemplo, encontra-se que o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) (complexona mais utilizada nas titulações complexométricas), foi sintetizado em 1935 na Alemanha Ocidental, enquanto que os estudos de Schwarzenbach sobre as complexonas iniciaram-se, somente, em 1945 em Zurich.

Desta forma, entende-se que Schwarzenbach não sintetizou as complexonas, mas sim, estudou o comportamento das mesmas e apresentou aos Químicos Analíticos a possibilidade de sua utilização no desenvolvimento de novos métodos, para a determinação de cátions metálicos (determinação complexométrica).

Em um artigo publicado na *Analytica Chimica Acta*⁽³¹⁾, que será resumido a seguir, Schwarzenbach mostra o raciocínio lógico empregado para o desenvolvimento de novos métodos analíticos voltados à determinação de cátions metálicos, utilizando essas substâncias, complexonas, em titulações complexométricas. Este tipo de metodologia vem sendo utilizada, até hoje, com inúmeras aplicações, daí a extrema importância do trabalho desenvolvido por Schwarzenbach e colaboradores.

II.2. Titulações Complexométricas

Schwarzenbach baseou-se na idéia de Lewis sobre "Ácido e Base", publicada em 1938⁽³²⁾ na forma de teoria, onde um cátion metálico foi considerado também uma espécie com propriedades de ácido (receptor de elétrons). Neste caso, ao ser titulado por uma base, deveria comportar-se da mesma forma que um íon hidrogênio proveniente de um ácido.

Partindo desta analogia, Schwarzenbach iniciou seus estudos comparando as reações dos íons H^+ e Cu^{2+} com amônia e as respectivas constantes de equilíbrio, representadas abaixo.

Ao comparar, apenas numericamente, as constantes de equilíbrio das duas reações, Schwarzenbach concluiu que seria possível titular uma solução de íons Cu^{2+} , assim como uma de H^+ , com solução de amônia.

As Figuras 1 e 2 representam as curvas normais das titulações de íons H^+ e Cu^{2+} com amônia, respectivamente.

Analisando os dados obtidos na titulação de íons H^+ com solução de amônia e a respectiva curva de titulação, Figura 1, encontrou uma grande variação de pH na região do ponto estequiométrico. Entretanto, para a titulação de íons Cu^{2+} , também com amônia, observou uma difícil determinação do(s) respectivo(s) ponto(s) estequiométrico(s), conforme se observa na Figura 2. Isto

FIGURA 1 - Curva normal relativa
à titulação de ácido
com solução de amônia.

FIGURA 2 - Curva normal relativa à titu-
lação de cobre com solução
de amônia.

ocorreu apesar de o valor numérico da constante de equilíbrio desta reação ser maior do que o correspondente à reação dos íons H^+ com amônia.

Schwarzenbach atribuiu este fato à diferença de estequiometria relativa às duas reações. No caso dos íons H^+ necessita-se de, apenas, uma molécula de amônia para formar o NH_4^+ . A reação, portanto, ocorre em uma única etapa. Já para a reação de complexação dos íons Cu^{2+} , são necessárias quatro moléculas para formar o complexo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, num processo que ocorre em quatro etapas, sendo cada uma representada pela substituição de uma molécula de água (situada na esfera de hidratação do cátion metálico) por uma molécula de amônia.

As quatro etapas de substituição e suas respectivas constantes estão representadas abaixo^(*).

(*) Para simplificação, omitiram-se as moléculas de água do aquo-complexo de cobre (II).

Com base nestas observações, Schwarzenbach concluiu que, para atingir seus objetivos, seria necessário obter um reagente que satisfizesse ao menos uma das seguintes hipóteses:

1) reação de complexação em uma única etapa

2) formação de complexos com alta estabilidade, mesmo sendo formado em várias etapas.

Em vista disso, a idéia seguinte de Schwarzenbach foi estudar o comportamento das poliaminas como agentes titulantes e complexantes. Estaria, desta forma, substituindo um ligante monodentado, isto é, um ligante com apenas um ponto de coordenação (nitrogênio básico da molécula de amônia), por um ligante polidentado, ou seja, com um número maior de pontos de coordenação.

A Tabela III apresenta o logaritmo das constantes de estabilidade dos complexos formados por alguns cátions metálicos com diferentes poliaminas⁽³¹⁾.

Analisando a Tabela III, verificou que quanto maior o número de pontos de coordenação do ligante maior era a estabilidade dos complexos formados. Isto ocorre devido ao efeito quelante, baseado em conceitos termodinâmicos, onde a substituição de um ligante monodentado por um polidentado leva ao aumento do fator entrópico do sistema. Obtem-se, desta forma, um aumento na constante de estabilidade do complexo.

Com estes resultados, Schwarzenbach concluiu que as poliaminas são excelentes agentes complexantes e poderiam ser utilizadas, como titulantes, nas determinações de cátions metálicos. Formam complexos estáveis e, o mais importante, a reação de complexação ocorre em uma única etapa.

Sendo assim, Schwarzenbach titulou diferentes cátions metálicos com a $\beta\beta'\beta'$ triaminotrietilamina ($N\equiv(CH_2-CH_2-NH_2)_3$). As curvas normais destas titulações estão representadas na Figura 3.

TABELA III - Logaritmo das constantes de estabilidade de amino complexos a 20°C e em força iônica de 0,1 M

AGENTE COMPLEXANTE	<div>□ = nitrogênio básico</div> <div>■ = carbono</div>	N I Q U E L						Z I N C O				C O B R E			
Amônia	□	2,8	2,2	1,7	1,2	0,7	-0,01	2,3	2,3	2,4	2,1	4,1	3,5	2,9	2,1
Etilenodiamina	□-■-■-□	7,7		6,5		5,1		5,9		5,2		10,7		9,3	
1:3-diaminopropano	□-■-■-■-□	6,4		4,3		1,2						9,8			
Dietilenotriamina	□ <div><div>■-■-□</div><div>■-■-□</div></div>	10,7		8,3		8,9		5,5		16,0		5,3			
1:2:3-triaminopropano	□-■-■-■-□ <div>□</div>	9,3		6,5		6,8		4,3		11,0		9,0			
Trietilenotetramina	□-■-■-□-■-■-□-■-■-□	14,0						12,1				20,4			
β β' β''-triaminotrietilamina	□ <div><div>■-■-□</div><div>■-■-□</div><div>■-■-□</div></div>	14,8						14,7				18,8			
Pentaetilenohexamina	□-■-■ <div><div>□-■-■-□</div><div>■-■-□</div><div>■-■-□</div></div>	19,3						16,2				22,4

FIGURA 3 - "Curvas de neutralização" de diferentes cátions metálicos com $\beta\beta'\beta'$ triaminotrietilamina

Ao analisar os dados da titulação do cátion Cu^{2+} com a poliamina acima citada, observou a formação de uma curva, Figura 3, bem definida, de pM vs. volume do titulante. Entretanto, ao titular uma solução de Mn^{2+} , com a mesma poliamina, obteve uma

curva mal definida de pM vs. volume. Isto foi explicado devido à melhor afinidade que estas substâncias possuem com os cátions que preferem ligar-se ao nitrogênio da molécula de amônia, por exemplo Cu^{2+} , ao invés de ligar-se ao oxigênio da molécula de água, por exemplo Mn^{2+} .

Sendo assim, Schwarzenbach chegou a um reagente que poderia ser utilizado como titulante de alguns cátions metálicos, mas não um reagente universal.

Como uma de suas metas era obter um reagente universal, Schwarzenbach partiu para uma nova etapa; encontrar um reagente orgânico que contivesse átomos ligantes de oxigênio, preferidos por alguns cátions metálicos em relação ao oxigênio da molécula de água.

Testou, inicialmente, grupos hidroxila de álcoois, mas estes não se mostraram bons agentes complexantes. Em seguida pensou em testar os grupos fenólicos mas, em se tratando de moléculas contendo anéis benzênicos, seria difícil sintetizar um produto capaz de combinar-se, a partir de todos os pontos de coordenação, com o cátion metálico devido ao fator estérico.

Outra tentativa foi a utilização de grupos carboxílicos, lembrando que o íon acetato é capaz de complexar com Cu^{2+} , formando um complexo azul intenso, e ao mesmo tempo solubilizar CaSO_4 e PbSO_4 devido à formação de complexos. Desta forma, Schwarzenbach concluiu que, apesar de o íon acetato ser um agente complexante fraco, este poderia ser considerado universal.

Era necessário agora obter um ligante com "força" mais elevada. Para isto, pensou logo no efeito quelante, isto é, fazer com que o agente complexante universal tivesse no mínimo dois pontos de coordenação (ligante polidentado).

Como primeira tentativa, ligou dois grupos carboxílicos diretamente (íon oxalato). Este ligante não teria, entretanto, capacidade de "doar" pares de elétrons do 3^o ou do 4^o átomo ligante. Pensou, então, em intercalar uma cadeia carbônica entre os dois grupos carboxílicos (ácido glutárico). Este, por sua vez, não apresentou maior eficiência como agente complexante, do que o próprio íon acetato.

Outra tentativa foi substituir o carbono central por um átomo de nitrogênio básico, (ácido iminodiacético), tendo este se comportado como um agente complexante bom e universal. O átomo de nitrogênio, um doador fraco, mas em posição favorável, isto é, ligado ao carbono- α , tem um efeito marcante na estabilidade do complexo, pois funciona como ponte entre dois ligantes fortes.

Com todas estas considerações e informações, não fica difícil, agora, imaginar como Schwarzenbach chegou às complexonas. A primeira delas foi o NTA (ácido nitrilotriacético), obtido a partir da substituição dos átomos de hidrogênio, ligados ao nitrogênio da molécula de amônia, por grupos carboxílicos.

O EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) foi a segunda complexona apresentada por Schwarzenbach. Esta foi obtida substituindo os hidrogênios ligados aos nitrogênios da molécula de etilenodiamina por grupos carboxílicos.

Após esta etapa inicial, Schwarzenbach passou a estudar o comportamento destas complexonas e determinar as constantes de estabilidade dos complexos formados com os diferentes cátions metálicos. A Tabela IV apresenta o logarítmo das constantes de estabilidade relativas aos ligantes IDA, NTA e EDTA associados ao H^+ e diversos cátions metálicos.

TABELA IV - Logaritmo das constantes de formação $K = [MZ]/[M].[Z]$; 20°C , $\mu = 0,1 \text{ M}$. IDA = ácido iminodiacético, NTA = ácido nitrilotriacético e EDTA = ácido etilenodiaminotetraacético

IONS	AGENTES COMPLEXANTES		
	IDA	NTA	EDTA
H^+	10,3	9,7	10,3
Mg^{2+}	muito baixa	5,4	8,6
Ca^{2+}	muito baixa	6,4	10,6
Sr^{2+}	muito baixa	5,0	8,6
Ba^{2+}	muito baixa	4,8	7,7
La^{3+}	muito baixa	10,4	15,4
Pb^{2+}	muito baixa	11,5	18,0
Cr^{2+}	?	?	13,0
Cr^{3+}	?	?	24,0
Mn^{2+}	5,8	7,4	13,7
Fe^{2+}	8,8	8,7	14,2
Fe^{3+}	?	15,9	25,0
Co^{2+}	12,8	10,7	16,2
Ni^{2+}	14,8	11,1	18,3
Cu^{2+}	18,8	12,8	18,5
Zn^{2+}	14,6	10,5	16,2
Cd^{2+}	11,7	9,6	16,6

Nesta fase, Schwarzenbach concluiu que tanto o EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) quanto o NTA (ácido nitrilotriacético) poderiam ser utilizados, com sucesso, como reagentes analíticos. Formavam complexos estáveis e na razão de 1:1 com muitos cátions metálicos.

Desta forma, estas substâncias poderiam ser utilizadas para a determinação de cátions metálicos por meio de titulações. Este tipo de metodologia foi denominado, por Schwarzenbach, de titulação complexométrica ou determinação complexométrica.

Após alguns anos, outras complexonas foram desenvolvidas mas, sem dúvida nenhuma, o EDTA foi e vem sendo o mais utilizado em inúmeros processos analíticos.

O sucesso desta substância, no desenvolvimento de novos métodos analíticos, levou alguns pesquisadores como Welcher⁽³³⁾, Flaschka⁽³⁴⁾, Pribil⁽³⁰⁾ e o próprio Schwarzenbach⁽³⁵⁾ a escreverem livros exclusivamente dedicados à teoria da complexometria e ao desenvolvimento de métodos analíticos utilizando reações de complexação.

Para entender melhor a arte das titulações complexométricas é necessário o conhecimento teórico, básico, sobre as constantes de estabilidade dos complexos formados, assim como os fatores que as afetam; o efeito do pH ou mesmo a utilização de agentes complexantes auxiliares, que fazem com que esta técnica, considerada por alguns pesquisadores de baixa seletividade, se torne uma técnica quase que específica dependendo das condições de trabalho.

II.2.1. Constantes de Estabilidade de Complexos Formados com EDTA

A escolha do EDTA para tal discussão é devida a

sua grande aplicação, como já foi descrito anteriormente, e por ser esta substância objeto de estudo do presente trabalho.

Para fins de simplificação, representar-se-á o EDTA na forma ácida como H_4Y e os seus sais, derivados desta por perda de prótons, como H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} .

A formação de complexos de EDTA com um íon metálico genérico (M^{n+}) é representada por meio da seguinte equação de reação:

Sua estabilidade é estimada por meio da respectiva constante de equilíbrio (ou constante de formação):

$$\beta = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}].[Y^{4-}]} \quad \text{equação II.1}$$

A constante de equilíbrio, acima considerada, refere-se somente à condição de força iônica zero, ionização total da complexona Y^{4-} e à condição do cátion hidratado estar livre de interações com outros agentes complexantes.

Sabe-se, no entanto, que a condição experimental é muito diferente dessa condição ideal. Em primeiro lugar a força iônica do meio difere de zero. Daí a necessidade de se utilizar constantes de equilíbrio estequiométricas, em que os coeficientes de atividade não são necessariamente conhecidos, mas praticamente constantes.

Em condições experimentais de força iônica constante, a experiência tem demonstrado, através das décadas, que

as constantes de estabilidade estequiométricas podem ser precisas e representar corretamente equilíbrios simultâneos de sistemas bastante complicados.

Mas, além dos coeficientes de atividade, outros fatores devem ser considerados. Um fator importante é o pH do meio. Como se sabe, por apresentar maior solubilidade do que o ácido, o EDTA é usado normalmente como sal dissódico $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Numa reação de complexação, por exemplo

os íons H^+ liberados acidificam o meio e podem, numa titulação complexométrica, levar a um ponto final errôneo. Daí a necessidade de usar um agente tampão para retirar os íons hidrogênio, conforme os exemplos de equilíbrios abaixo:

Cabe notar, entretanto, que os componentes dos tampões podem também agir como complexantes. Os cátions de zinco, por exemplo, em tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ certamente se encontram na forma dos complexos $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$.

A reação do EDTA com zinco seria, na verdade, um processo competitivo do deslocamento do ligante mais fraco pelo mais forte, por exemplo:

Somando-se, então, todos estes fatores deve-se considerar as constantes condicionais para representar as extensões das formações dos complexos com EDTA. Neste caso, deve-se levar em conta, dentre outros fatores, dois de fundamental importância: a) pH, por se comportarem as complexonas como ácidos fracos e b) presença de tampão que pode provocar complexação do cátion metálico.

Estes dois fatores podem fazer com que as concentrações efetivas de, por exemplo, Y^{4-} e M^{n+} sejam muito menores do que as concentrações analíticas não sendo, portanto, aplicável a equação II.1 que representa uma constante ideal, β .

A proposta de diversos autores⁽³⁶⁻³⁸⁾ é utilizar a seguinte constante condicional referente às concentrações analíticas C_M e C_Y do cátion metálico e da complexona, respectivamente:

$$\beta' = \frac{[MY^{n-4}]}{C_M \cdot C_Y} \quad \text{equação II.2}$$

Muito importante, neste caso, é saber como calcular β' a partir de β . Isto pode ser feito através do conhecimento da relação existente entre $[M^{n+}]$ e C_M além de $[Y^{4-}]$ e C_Y .

A bem conhecida função de Fronaeus, $F_O(X)$ ⁽³⁹⁾, aqui representada por $F_O(M)$, para o íon metálico, conforme a equação abaixo,

$$F_O(M) = \frac{1}{\alpha_{O,M}} = \frac{C_M}{[M^{n+}]} \quad \text{equação II.3A}$$

é aplicável a um sistema de complexos mononucleares de M com um ligante L. O seu valor numérico varia com a concentração de ligante, [L], e depende também das constantes globais de formação $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_j$ dos complexos $ML, ML_2, \dots, ML_j$ respectivamente, tornando-se:

$$F_o(M) = 1 + \sum_{n=1}^j \beta_n [L]^n = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_j [L]^j$$

equação II.4

A partir da equação II.3A pode-se, então, obter a relação entre as concentrações do íon metálico livre e a concentração analítica. Esta relação, conforme se observa abaixo, será < 1 , no caso de reações secundárias com um ligante proveniente da solução tampão.

$$[M^{n+}] = \alpha_{o,M} \cdot C_M = \frac{C_M}{F_o(M)}$$

equação II.3B

No caso dos ligantes, normalmente ácidos fracos, consideram-se ainda as constantes de ionização $K_1, K_2, \dots, K_n$. Assim, para uma complexona como EDTA, tem-se:

Para o cálculo das constantes condicionais torna-se, entretanto, interessante considerar os equilíbrios globais de protonação do ligante ao invés dos de ionização:

Este tratamento é altamente conveniente para se verificar o efeito do pH sobre as constantes condicionais. No caso do EDTA, partindo-se do balanço de massa:

$$C_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] \quad \text{equação II.5}$$

a função de Fronaeus, $F_o(Y) = \frac{C_Y}{[Y^{4-}]}$, apresenta-se da seguinte forma:

$$F_o(Y) = \frac{1}{\alpha_{o,Y}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1} \quad \text{equação II.6}$$

Assim, a concentração livre da complexona num certo pH ou $[H^+]$ é:

$$[Y^{4-}] = C_Y \cdot \alpha_{O,Y} = \frac{C_Y}{F_O(Y)} \quad \text{equação II.7}$$

A consideração dos dois fatores citados, por meio das equações II.2, II.3B e II.7, permite, agora, obter o valor da constante condicional, β' , a partir da equação:

$$\beta = \frac{[MY^{n-4}]}{\underbrace{C_M \cdot C_Y}_{\beta'}} \cdot \frac{1}{\alpha_{O,M} \cdot \alpha_{O,Y}} \quad \text{equação II.8}$$

Desta forma conclui-se que a constante condicional, β' , se relaciona com a constante estequiométrica, β , da seguinte maneira:

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_{O,M} \cdot \alpha_{O,Y} \quad \text{equação II.9A}$$

e

$$\log \beta' = \log \beta + \log \alpha_{O,M} + \log \alpha_{O,Y} \quad \text{equação II.9B}$$

Para ilustrar o efeito dos dois fatores comentados pode-se considerar como exemplo o zinco num tampão de NH_3/NH_4^+ , pH = 10, sendo a concentração total de NH_3 igual a 0,1 M.

Sabe-se que as constantes de estabilidade dos complexos de zinco com amônia são aproximadamente as seguintes:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 1,86 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \\ \beta_2 &= 4,07 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \\ \beta_3 &= 1,02 \times 10^7 \text{ M}^{-3} \\ \beta_4 &= 1,15 \times 10^9 \text{ M}^{-4} \end{aligned}$$

Nestas condições, temos o valor de $\alpha_{O,Zn}$ igual a $1,8 \times 10^{-5}$. Para o EDTA, em pH = 10, obtem-se um valor de $\alpha_{O,Y}$ igual a 0,33. Assim a constante condicional fica sendo $1,89 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}$, aproximadamente 10^5 vezes menor do que a constante considerada na ausência do tampão de amônia ($3,16 \times 10^{16} \text{ M}^{-1}$).

Outras complicações podem ocorrer. Por exemplo, a hidrólise do ânion complexo ou, ainda, a hidrólise do cátion metálico. Espécies protonadas podem, também, se formar em condições de pH mais baixos, por exemplo; ZnH_2Y , $[ZnHY^-]$ e $[FeH_3Y]^{2+}$. Espécies mistas, como $[Hg(NH_3)Y]^{2-}$, freqüentemente se formam. Entretanto, o tratamento simplificado com cálculo de $\alpha_{O,M}$ e $\alpha_{O,Y}$ geralmente leva a constantes condicionais que representam, satisfatoriamente, o comportamento do cátion metálico frente à complexona, e podem mostrar condições de seletividade especialmente devido ao pH.

Levando em conta unicamente o pH, a Figura 4 mostra como varia o $\log \alpha_{O,Y}$ em função do pH do meio⁽⁴⁰⁾. Pode-se facilmente verificar que o Mg^{2+} não pode ser titulado com EDTA em tampão de HAc/Ac⁻ (pH = 5), porque a constante de estabilidade diminui de $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$ ($\log \beta = 8,7$) para $2,0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ ($\log \beta = 1,7$).

Cabe mencionar que o limite prático para uma titulação complexométrica é uma constante da ordem de 10^8 M^{-1} . No caso de outro íon como o chumbo, num pH igual a 5, com EDTA a constante de estabilidade diminui de 10^{18} M^{-1} para 10^{11} M^{-1} sendo, portanto, ainda possível a titulação.

FIGURA 4 - Curva da variação de $\log \alpha_{0,Y}$ vs. pH relativa ao ligante EDTA⁽⁴⁰⁾

Para o zinco, um pH muito elevado, maior que 12, leva à formação do íon $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (zincato). Sua estabilidade é tão alta que diminui marcadamente o $\alpha_{0,M}$ e, conseqüentemente, a constante condicional. O efeito é de tal magnitude que, por exemplo, a titulação do cálcio se torna preferencial à do zinco, nestas condições, pelo fato de o cálcio não complexar fortemente com íons OH^- .

Portanto, nas titulações complexométricas, é fundamental o controle da acidez do meio para a exatidão dos resultados e para obtenção de uma seletividade, em relação a alguns íons metálicos. Verifica-se, neste caso, que os íons divalentes

formam complexos estáveis com EDTA em soluções alcalinas ou levemente ácidas, conforme se verifica na Tabela V que fornece as faixas de pH ótimo⁽³⁶⁾ para alguns íons metálicos, enquanto que para metais tri- e tetravalentes pode-se e deve-se trabalhar em soluções de acidez muito mais elevada (Tabela V), pois estes metais apresentam uma maior tendência a sofrer hidrólise.

TABELA V - Faixa de pH ótimo para a complexação do EDTA com diversos cátions metálicos⁽³⁶⁾

pH ÓTIMO	C Á T I O N S M E T Á L I C O S
1 - 3	$Zr^{4+}, Hf^{4+}, Th^{4+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}$
4 - 6	$Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}$
8 - 10	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}$

Finalmente, deve-se levar em conta a possível ação do tampão utilizado para ajuste de pH ou de um agente complexante ou precipitante, utilizado para a eliminação de alguma interferência, provocando a diminuição da concentração livre do íon metálico o que leva a uma competição entre o ligante adicionado e o EDTA.

II.2.2. Aplicações Gerais do EDTA

Serão feitas, agora, algumas considerações complementares e de caráter mais geral sobre as titulações

complexométricas.

Os métodos gerais baseiam-se no uso de soluções tampão para reagir com os prótons liberados durante a titulação, como no caso do íon Mg^{2+} com EDTA:

Normalmente se usam indicadores que formam complexos intensamente coloridos e, de maneira geral, fracos, de modo a não diminuir substancialmente a constante condicional do cátion com a complexona.

Há ainda métodos indiretos que envolvem, por exemplo, a substituição do níquel do respectivo ciano-complexo, presente em excesso, pelo íon de prata⁽⁴¹⁾, cuja afinidade com íons cianeto é maior que a do níquel.

Titula-se, então, com EDTA o níquel liberado. O método permite ainda a determinação indireta de alguns íons haletos e pseudo-haletos, previamente precipitados com prata:

Ânions como sulfato podem ser precipitados com Pb^{2+} ou Ba^{2+}

e, a seguir, dissolvidos em excesso de EDTA. O excesso deste é, então, titulado com cátion formador de complexo de menor estabilidade do que com Pb^{2+} ou Ba^{2+} (42).

Há casos em que, devido à alta estabilidade dos complexos formados, pode-se titular diretamente o ácido liberado pelo ligante inicialmente protonado, por exemplo do chumbo⁽⁴³⁾.

Nos casos onde há problemas cinéticos de formação do complexo, pode-se utilizar excesso de titulante e/ou temperaturas superiores a 50°C . Em seguida, para o primeiro caso, à temperatura ambiente, titula-se o excesso de EDTA com um cátion formador de complexo lábil com a complexona. Assim, por exemplo, pode-se determinar Cr^{3+} ou Al^{3+} (35).

A seletividade se alcança muitas vezes pelo nível de pH, tendo em vista a mudança da constante condicional do complexo. Assim em um pH = 5 titulam-se diversos cátions divalentes como Co^{2+} , Mn^{2+} ou Zn^{2+} . Os cátions de carga mais elevada como Fe^{3+} ou Th^{4+} são titulados em níveis de pH menores (ver Tabela V).

O uso de mascarantes é de grande importância. Certos cátions metálicos são fortemente complexados com cianetos ou mascarados por precipitação com o íon sulfeto. Trietanolamina mascara, entre outros elementos, Fe(III), em pH = 11. Íons OH^- complexam Zn^{2+} com formação de $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, o que permite a titulação direta de Ca^{2+} com EDTA na sua presença, devido à inversão da ordem de complexação que, em meio não complexante, é

Zn^{2+} ($\log K = 16,5$) maior que do Ca^{2+} ($\log K = 10,7$).

Todas estas estratégias fazem das complexonas agentes de titulação muito versáteis e de grande utilidade, proporcionando métodos volumétricos de baixo custo e rotineiros.

II.3. Determinação Complexométrica de Cálcio e Magnésio

Dada a importância do cálcio e do magnésio, como descrito anteriormente, e sendo a determinação complexométrica dos mesmos objeto do presente trabalho, torna-se necessário citar alguns dos diversos métodos que podem ser encontrados na literatura.

Após o estudo das complexonas, em especial o EDTA, surgiram os primeiros trabalhos, publicados principalmente por Schwarzenbach e colaboradores, sobre métodos complexométricos para determinação de cátions metálicos, baseados no efeito do pH ⁽²⁷⁾ ou utilizando indicadores metalocrômicos para a detecção do ponto final da titulação ^(25,26).

No caso dos métodos onde a detecção do ponto final baseia-se no efeito do pH, utiliza-se como agente complexante os sais (di e tri) de sódio ou de potássio do EDTA. A adição em excesso de um destes à solução do cátion metálico, (M^{n+}), previamente neutralizada ($pH = 7$), resulta na liberação de íons H^+ , devido à reação de complexação, conforme representado nos equilíbrios abaixo:

Os íons H^+ liberados são titulados com solução padrão de NaOH. A detecção do ponto final da titulação pode ser feita utilizando-se um indicador visual ácido-base, como a fenolftaleína, ou potenciométricamente com um eletrodo de vidro.

Este tipo de metodologia foi empregada para

outras complexonas como o ácido nitrilotriacético, NTA⁽²⁸⁾, e o ácido uramildiacético⁽²⁹⁾.

Outra proposta feita por Schwarzenbach e colaboradores foi a detecção do ponto final das titulações empregando indicadores de metais, conhecidos e utilizados, até hoje, como indicadores metalocrômicos.

Existe uma centena de compostos que podem ser utilizados como indicadores metalocrômicos. A característica destes é a formação de complexos coloridos com os cátions metálicos.

O uso do indicador metalocrômico (In) na titulação de um cátion metálico (M) com EDTA, pode ser, de forma bastante simplificada, descrito como:

Esta reação ocorrerá se o complexo M-In do indicador com o metal for menos estável que o complexo M-EDTA, do EDTA com o metal. O primeiro se dissocia em uma certa extensão e, durante a titulação, os íons metálicos livres são progressivamente complexados pelo EDTA, até que, finalmente, o metal é deslocado do complexo M-In, deixando livre o indicador (In).

Os primeiros indicadores foram a murexida, na determinação de cálcio⁽⁴⁴⁾, e o eriocromo T para magnésio⁽⁴⁵⁾ ambos titulados com EDTA. Além destes, outros indicadores foram surgindo com o passar do tempo para os mais diversos íons metálicos. Principalmente no caso do cálcio, a pesquisa de novos indicadores continuou. Na opinião de muitos autores, a murexida não leva a uma mudança de cor nítida no ponto final da titulação. Assim, vários indicadores tem sido sugeridos, tais como: calceína ou

fluorexon⁽⁴⁶⁻⁵⁸⁾, timolftalexon^(59,60), hydron II⁽⁶¹⁻⁶³⁾, calcon^(51,64-66), azul de metiltimol⁽⁵¹⁾, acid chrome dark blue^(67,68), acid chrome blue K⁽⁶⁷⁾, glioxal bis-[2-hidroxianil]^(52,69-72), cal-red (indicador de Patton & Reeder)⁽⁷³⁻⁷⁵⁾ e ftaleincomplexon⁽⁷⁶⁾.

Num handbook de Química Analítica⁽⁷⁷⁾, encontra-se uma tabela que mostra a aplicação destes e outros indicadores, além das condições ideais para determinar-se quantitativamente Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} . Apresenta ainda a mudança de coloração do indicador no ponto final da titulação, tendo como agente complexante o EDTA ou outras complexonas.

Dentre todas as opções encontradas na literatura, um fator de fundamental importância deve ser lembrado: a determinação quantitativa de cálcio e magnésio ocorre somente em solução alcalina, visto que os mesmos formam complexos relativamente fracos com o EDTA.

Esta condição faz com que a determinação direta destes íons, em amostras reais, não seja seletiva, pois a maioria dos cátions metálicos também complexa nestas condições.

Para minimizar este problema torna-se necessário eliminar os possíveis interferentes, para posteriormente fazer-se a determinação de cálcio e magnésio de uma forma mais seletiva, utilizando qualquer um dos métodos propostos.

Em uma revisão bibliográfica sobre métodos complexométricos para a determinação de cálcio e magnésio feita por Tikhonov⁽⁷⁸⁾, em 1965, encontra-se uma coletânea dos principais artigos publicados sobre o assunto, durante 10 anos. Mostra a importância de eliminar, previamente, os interferentes, utilizando agentes complexantes auxiliares mascarantes, ou meios de

precipitação ou extração ou ainda processos de separação empregando resinas de troca iônica. Destes, os mais empregados baseiam-se na utilização de agentes mascarantes ou na precipitação com reagentes inorgânicos ou orgânicos.

A trietanolamina é amplamente utilizada para mascarar elementos como: alumínio, ferro, titânio e traços de manganês (46-49,59,64,79-97). O ácido tartárico pode, também, ser utilizado para mascarar elementos interferentes (46,47,92,98) que não são mascarados pela trietanolamina. Alguns autores sugerem, ainda, a mistura de trietanolamina e ácido tartárico (46).

Em casos onde se utiliza agentes precipitantes, pode-se citar como os mais utilizados a urotropina (81,99-102), piridina (103), 8-hidroxiquinolina (104) e dietilditioicarbamato de sódio (105).

Desta forma, após eliminar-se os interferentes, pode-se determinar cálcio e magnésio complexometricamente por diferentes métodos. O método mais empregado, até hoje, é aquele em que se determina, numa primeira alíquota em pH 10, a mistura cálcio e magnésio. Numa segunda alíquota, determina-se Ca^{2+} , em pH 12 pois nesta condição o íon magnésio encontra-se quantitativamente precipitado na forma de hidróxido. Outra alternativa para a segunda alíquota é determinar-se Mg^{2+} , em pH 10, precipitando previamente o íon Ca^{2+} na forma de oxalato. Deve-se lembrar, entretanto, que, nesta opção, tem-se a desvantagem, de a solubilidade do CaC_2O_4 , em água, ser maior que a do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e de a mesma aumentar na presença de EDTA.

Para completar a revisão feita por Tikhonov (78), fez-se uma pesquisa bibliográfica, com auxílio do sistema ON LINE, referente ao período de 1964 a 1991. As referências de maior interesse estão relacionadas na Tabela VI.

TABELA VI - Determinação complexométrica de Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} , utilizando indicadores metalocrômicos na detecção do ponto final

TIPO DE AMOSTRA	PROCEDIMENTO (ANO)	REF.
ROCHAS CALCÁREAS	Determina-se Ca com EDTA, pH 12, utilizando murexida como indicador e a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10, e eriocromo T. Mg é obtido por diferença. (1964)	106
SOLO	Determina-se Ca e Mg com EDTA, após separação de Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} e PO_4^{3-} utilizando NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. (1964)	107
PLANTAS	Trata-se a amostra com HCl, em seguida adiciona-se NH_4OH , NaOH, trietanolamina e KCN. Determina-se Ca com EDTA, em pH 12, utilizando Calcon como indicador e a mistura Ca e Mg em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador. Mg é obtido por diferença. (1965)	108
SOLO	Trata-se a amostra e adiciona-se trietanolamina e Na_2S . Determina-se Ca em pH 12 com EDTA, utilizando a murexida como indicador, e Mg em pH 10 utilizando Chrome Dark Blue como indicador. (1965)	109
FILTRADO DE LAMA DE ESCAVAÇÃO	Determina-se Ca com EDTA, em pH 12, utilizando como indicador o cal-red e a mistura Ca e Mg, em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador. Mg é obtido por diferença. (1966)	110

TABELA VI - Continuação

ALIMENTOS DIETÉTICOS	Trata-se a amostra com HCl, tampona-se o meio, pH 10, e adiciona-se EDTA em excesso. Titula-se com CaCl_2 , utilizando como indicador eriocromo T (Ca + Mg). Determina-se Ca com EGTA, utilizando como indicador o cal-red. Mg é obtido por diferença. (1966)	111
ROCHAS E MINERAIS	Trata-se a amostra com a mistura de HCl e HNO_3 . Determina-se Ca + Mg, em pH 10, adicionando-se excesso de solução de EDTA. Este é titulado com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e murexida é empregado como indicador. Determina-se Ca, em pH 12, com EDTA e utilizando murexida como indicador. Mg é obtido por diferença. (1966)	112
SOLO	Após tratamento da amostra, leva-se com KOH a pH 12. Determina-se Ca com EDTA, utilizando murexida como indicador. Em seguida, adiciona-se HCl e dietilcarbamato de sódio. Tampona-se o meio em pH 10 e determina-se Mg com EDTA utilizando eriocromo T como indicador. (1966)	113
ROCHAS	Elimina-se os interferentes adicionando-se tioacetamida, KCN e trietanolamina. Determina-se Ca com EDTA, utilizando calcon como indicador, e a mistura Ca e Mg com EDTA e eriocromo T como indicador. Mg é obtido por diferença. (1967)	114
ÁGUA DO MAR	Após eliminação dos interferentes, determina-se a mistura Ca, Mg e Sr com EDTA, em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador. (1967)	115

TABELA VI - Continuação

DUREZA DA ÁGUA	Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA utilizando luminol como indicador. (1967)	116
ROCHA CALCÁREA E SILICATO DE SÓDIO	Determina-se Ca com EDTA, em pH 12, e a mistura Ca e Mg em pH 10. Timolftalexon é usado como indicador. Mg é obtido por diferença. (1967)	117
URINA	Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10, utilizando como indicador o eriocromo T e determina-se Ca, em pH 12, utilizando fluorexon como indicador. Mg é obtido por diferença. (1967)	118
MINERAIS FERROSOS E AGLOMERADOS	Elimina-se os interferentes com urotropina e dietilditiocarbamato de sódio. Determina-se Ca e Mg com EDTA, em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador e Ca, em pH 12, utilizando fluorexon como indicador. (1967)	119
MAGNESITA	Após tratamento da amostra, os metais trivalentes são precipitados com NH_4OH e o íon Ca com SrSO_4 . Determina-se Mg com EDTA, em pH 10, usando como indicador o acid chrome dark blue. Ca é obtido por diferença, após determinação da mistura de Ca e Mg com EDTA. (1968)	120
BOMBAS QUÍMICAS	Após tratamento da amostra, leva-se com KOH a pH 12. Determina-se Ca com EDTA utilizando calcon como indicador. A mistura Ca e Mg é determinada em uma nova alíquota, com EDTA em pH 10, usando o eriocromo T como indicador. (1968)	121

TABELA VI - Continuação

SOLO	Elimina-se os metais pesados com ácido ascórbico, KCN e trietanolamina. A mistura Ca e Mg é determinada com EDTA, utilizando eriocromo T como indicador. Determina-se Ca com EDTA e cal-red como indicador. Mg é obtido por diferença. (1968)	122
PLANTAS	Após eliminação de interferentes, determina-se Ca e Mg com EDTA. Elimina-se a interferência do Ca na determinação de Mg precipitando-o na forma de CaSO_4 em meio alcoólico. (1968)	123
AMOSTRA SINTÉTICA	Após eliminação dos interferentes, determina-se Mg com EDTA, em 60% de etanol, utilizando como indicador o azul de metiltimol ou eriocromo T. (1968)	124
LEITE	Com EDTA, determina-se Mg, em pH 12 (NaOH), utilizando murexida como indicador, e a mistura Ca e Mg, em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador. (1968)	125
DOLOMITA	Elimina-se os interferentes com KCN, trietanolamina, NH_4OH e dietilditiocarbamato de sódio em clorofórmio. Determina-se Ca com EDTA em pH 12, utilizando como indicador a murexida, e a mistura Ca e Mg, em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador. (1968)	126
ESTEARATO DE MAGNÉSIO	Determina-se Mg com EDTA, em pH 10, utilizando azul de metiltimol como indicador em meio etanólico. (1968)	127

TABELA VI - Continuação

LIGAS DE ALUMÍNIO	Após tratamento da amostra com HCl, neutraliza-se e elimina-se os interferentes com NH_4OH , KCN e NaOH. determina-se Mg com CDTA, utilizando azul de metiltimol como indicador. (1968)	128
CONTEÚDO DUODENAL	Após tratamento da amostra com ácido tricloroacético e H_2O_2 , determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador. Determina-se Ca, em pH 12, utilizando o fluorexon como indicador (1969)	129
AMOSTRA SINTÉTICA (Mg, Fe, Al e U)	Elimina-se U com hidroxilamina, Fe e Al com trietanolamina e determina-se Mg com EDTA, em pH 10, utilizando azul de metiltimol como indicador. (1969)	130
ROCHAS	Determina-se Ca na presença de Mg com EDTA, em meio fortemente alcalino, utilizando como indicador a mistura fluorexon e fenolftalexon. (1969)	131
AMOSTRA SINTÉTICA	Determina-se complexometricamente Ca e Mg, utilizando o 1,2-di-hidroxibenzenoftaleína como indicador (PATENTE). (1969)	132
AMOSTRA SINTÉTICA	Determina-se Ca com EDTA em pH 12, utilizando como indicador o calcon, e a mistura Ca e Mg, em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador. (1970)	133

TABELA VI - Continuação

ROCHAS CIMENTO e ÁGUAS	Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador. Na mesma solução, após adição de NaOH, determina-se Mg titulando-se o EDTA liberado do MgY com CaCl_2 , utilizando como indicador o calcon. (1971)	134
SOLO	Determina-se Mg com EDTA, em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador. (1971)	135
PLANTAS	Após tratamento da amostra com NH_4Cl , trietanolamina e KCN, determina-se Mg com EDTA, em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador. (1972)	136
CITRATO DE MAGNÉSIO	Determina-se Mg com EDTA, em pH 10, utilizando como indicador o eriocromo T. (MÉTODO INCLUSO NA FARMACOPÉIA ESPANHOLA APÓS COMPARAÇÃO DOS DADOS COM OS OBTIDOS PELO MÉTODO GRAVIMÉTRICO). (1972)	137
AMOSTRA SINTÉTICA	Determina-se Ca com EDTA em pH 12,5, utilizando como indicador o fluorexon, e Mg, em pH 10, com chromogem black em meio alcoólico como indicador. (1972)	138
LIGAS LEVES	Determina-se Mg, após passar a amostra por uma resina de troca iônica, utilizando-se EDTA como eluente. Este é determinado, em pH 10, com solução de MgSO_4 e utilizando o eriocromo T como indicador. (1972)	139
SUBSTÂNCIAS BIOLÓGICAS	Determina-se Mg com EDTA, em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador na presença de butanol, álcool amil ou álcool hexil (PATENTE). (1972)	140

TABELA VI - Continuação

AMOSTRA SINTÉTICA	Determina-se a mistura Ca e Mg, adicionando-se excesso de EDTA, em pH 12 na presença de etanol. Utilizando como indicador o glioxal-bis-[-2-hidroxianil], titula-se o excesso de EDTA com solução padrão de Ca. Destroi-se o complexo Ca-GbHA, ajustando-se o pH em 10 e determina-se Mg com EDTA, utilizando eriocromo T como indicador. (1972)	141
AMOSTRA SINTÉTICA	Após separação dos interferentes, determina-se Mg, com EDTA em pH 10, e arsenazo I como indicador. (1972)	142
PLANTAS	Determina-se Ca com EDTA em pH 12, utilizando como indicador o fluorexon, e a mistura Ca e Mg, em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador. (1972)	143
TECIDOS À PROVA DE FOGO	Após tratamento da amostra com excesso de EDTA, determina-se Ca e Mg, titulando-se o excesso de EDTA com solução padrão de CaCl_2 , em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador. (1973)	144
GALLSTONES	Determina-se Ca com EDTA em pH 12, utilizando como indicador o murexida, e a mistura Ca e Mg, em pH 10, utilizando o chromogen blue ou black como indicador. (1974)	145
ÁGUA SULFURADA	Elimina-se S^{2-} com HNO_3 conc. e aquecimento. Determina-se Ca com EDTA em pH 12, utilizando como indicador o murexida, e a mistura Ca e Mg, em pH 10 e eriocromo T como indicador. (1974)	146

TABELA VI - Continuação

MINÉRIOS DE MANGANÊS	Trata-se a amostra para eliminar o íon Mn. Determina-se Ca com EDTA em pH 12, utilizando como indicador o calcon, e a mistura Ca e Mg, em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador. (1974)	147
ROCHAS (DOLOMITAS)	Elimina-se os interferentes com trietanolamina, NaCN e hidroxilamina. Determina-se Ca com EDTA, em pH 13, utilizando como indicador o antipirilazo (III). Destroi-se o complexo antipirilazo (III)/Ca tamponando-se o meio, em pH 10 ou 10,5 e determina-se Mg com EDTA, utilizando o timolftalexon como indicador. (1975)	148
DOLOMITAS	Elimina-se Fe e Al com a mistura trietanolamina e KCN. Determina-se Ca com EDTA em pH 12, utilizando como indicador o calcon, e a mistura Ca e Mg, em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador. (1975)	149
SOLO	Trata-se a amostra com HCl. Determina-se Ca com EDTA em pH 12, utilizando como indicador a murexida, e a mistura Ca e Mg, em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador. (1975)	150
RAÇÃO	Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, utilizando como indicador o acid chromium dark blue. (1975)	151

TABELA VI - Continuação

DOLOMITAS	Determina-se Ca com EDTA, em pH 12 utilizando o palladiazó que age como indicador metalocrômico. A mistura Ca e Mg é determinada em pH 10 e o palladiazó se comporta como indicador de adsorção. (1975)	152
SAL DOMÉSTICO E ROCHAS	Determina-se primeiro Ca, em pH 12, e em seguida Mg em tampão de NH_3 (pH 10), com EDTA utilizando como indicador o chalconcarboxylic acid m-nitroanilide (chalconalide I). (1976)	153
CALCITA MOLUSCOS E CONCHAS	Trata-se com HCl. Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador. (1976)	154
SILICATOS CONTENDO ALTO TEOR DE MANGANES	Trata-se a amostra com KBrO_3 para eliminar Mn e trietanolamina para eliminar Fe e Al. Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10, utilizando o azul de metiltimol como indicador e em seguida adiciona-se KOH e o EDTA liberado é titulado com solução de Ca. Ca é obtido por diferença. (1977)	155
MAGNESITA	Determina-se Ca, na presença de Mg, adicionando-se excesso de EGTA. O excesso é titulado com solução padrão de Zn, em meio alcalino (borax), utilizando o timolftalexon como indicador. (1977)	156 e 157
AMOSTRA SINTÉTICA	Determina-se Ca, adicionando-se EGTA em excesso e titulando-o com solução padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Determina-se Mg, em meio amoniacal, com CDTA. Utiliza-se timolftalexon como indicador. (1979)	158

TABELA VI - Continuação

SORO SANGUÍNEO	Determina-se Ca com EDTA, em pH 12, utilizando a mistura fluorexon, azul de metiltimol e KCl (1:1:100) como indicador. Determina-se a mistura Ca e Mg em meio amoniacal utilizando a mistura eriocromo T, fluoresceína e KCl (1:0,1:100) como indicador. (1979)	159
LIGAS DE FERRO	Após eliminação dos interferentes por extração, determina-se Mg com EDTA, em pH 10, utilizando o eriocromo T como indicador. (1980)	160
ANÁLISE DE MINERAIS	Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10. Em seguida adiciona-se 8-hidroxiquinolina precipitando Mg e liberando EDTA. Este é titulado com solução padrão de cálcio. (1980)	161
FERTILIZANTE	Separa-se inicialmente Ca na forma de CaC_2O_4 . Determina-se Mg, adicionando-se NaOH, trietanolamina, tampão de amônia (pH 10) e EDTA em excesso. Este é titulado com solução padrão de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, utilizando chrome dark blue como indicador. (1980)	162
AMOSTRA COM ALTO TEOR DE FÓSFORO	Após a eliminação de P, determina-se Ca com EGTA. Em uma nova alíquota, determina-se Mg com EDTA, em pH 10, adicionando-se tartarato de K, trietanolamina e EGTA (suficiente para complexar o Ca). Utiliza-se a mistura acid chrome blue K, verde de naftol B e amarelo de titan como indicador. (1980)	163

TABELA VI - Continuação

ESCÓRIAS DE ALTO FORNO	Após a eliminação de interferentes adicionando-se trietanolamina e KCN, determina-se Ca e Mg com EDTA, em pH 10, utilizando o-cresolftaleína complexo e verde de naftol como indicador. Determina-se Ca com EDTA, em pH 12, e calceína e timolftaleína como indicador Mg é obtido por diferença. (1980)	164
MANUFATURA- DOS DE TITANIO, FOSFORITA E APATITAS	Após eliminação de interferentes, determina-se Ca com EDTA, em pH 12, utilizando hidron II como indicador. Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10, e chrome dark blue* como indicador. Mg é obtido por diferença. (1981)	165
ANÁLISE DE MINERAIS	Referência 161. O método foi modificado quanto à precipitação do Mg. Faz-se também com 8 - hidroxiquinolina mas na presença de clorofórmio. (1982)	166
LIGAS DE ALUMÍNIO	Após tratamento da amostra para eliminar os interferentes, determina-se Mg com EDTA ou CDTA, em pH 10, utilizando a mistura acid chrome blue k , verde de naftol B e amarelo de titan como indicador. (1982)	167
ROCHAS CALCÁREAS	Após tratamento da amostra, determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10, utilizando eriocromo T como indicador. Determina-se Ca, em pH 12-13. Mg é obtido por diferença. (1982)	168

TABELA VI - continuação

AMOSTRA COM ALTO TEOR DE MANGANÊS	Mascara-se Fe e Mn com $K_4[Fe(CN)_6]$. Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10. (1983)	169
ROCHAS CALCÁREAS	Mascara-se os elementos interferentes com trietanolamina. Determina-se Ca com EDTA em pH 13, utilizando antipyrilazo (III) como indicador, e a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 10 utilizando timolftalexon como indicador. (1983)	170
CIMENTO	Determina-se Ca complexometricamente, em pH 12, utilizando calceína como indicador e Mg, em pH 10, utilizando azul de metiltimol. (1984)	171
ROCHAS CALCÁREAS	Adiciona-se trietanolamina e acetilacetona, (mascarante para Mg) e determina-se Ca com EDTA, em pH 10,5, utilizando a mistura alaranjado de xilenol e brometo de tetradecilpiridíneo como indicador. Determina-se Ca e Mg repetindo-se o mesmo procedimento em uma nova alíquota sem adição de acetilacetona. (1985)	172
AMOSTRA SINTÉTICA	Determina-se a mistura Ca e Mg com EDTA, em pH 12 (KOH), utilizando calcon como indicador. Em seguida adiciona-se HCl cuidadosamente e tampão de amônio (pH 10). Titula-se com EDTA, utilizando eriocromo T como indicador. (1987)	173
LEITE	Após tratamento do leite com ácido salicílico, determina-se Ca e Mg com EDTA, utilizando palladiazó como indicador ou ainda eriocromo T, murexida ou calceína. (1988)	174

Para finalizar, outra técnica que não poderia deixar de ser citada é a potenciometria, que vem sendo amplamente utilizada na determinação de cálcio e magnésio.

Reilley et al. (175-177), em 1956, propuseram um método para determinar os íons cálcio e magnésio, além de outros metais. Baseia-se na titulação potenciométrica com EDTA, empregando um sistema indicador composto de uma solução indicadora do complexo Hg(II)-EDTA, que é adicionada à solução da amostra, e um eletrodo de Hg como indicador.

Outros trabalhos foram surgindo com o desenvolvimento de novos eletrodos. Na Tabela VII, encontram-se alguns trabalhos que utilizam diferentes eletrodos indicadores na determinação de cálcio e magnésio.

TABELA VII - Determinação complexométrica de Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} , utilizando diferentes eletrodos indicadores na detecção do ponto final

ELETRODO INDICADOR	PROCEDIMENTO (ANO)	REF.
COBRE	Adiciona-se ao titulado traços de íons cobre. Determina-se a mistura Ca e Mg, em pH 10, com EDTA e Ca com EGTA. Mg é obtido por diferença. (1977)	178
CÁLCIO	Determina-se a mistura Ca e Mg, em pH 10, com EDTA e Ca com EGTA. Mg é obtido por diferença. (1982)	179
CÁDMIO	Determina-se a mistura Ca, Cd e Mg em pH 10, com EDTA e a mistura Ca e Cd, em pH 10 com EGTA. Mg é obtido por diferença.. (1989)	180

III. FUNDAMENTOS DO USO DO EDTA "TETRANEUTRALIZADO"

III. FUNDAMENTOS DO USO DO EDTA "TETRANEUTRALIZADO"

III.1 Perpectivas do Uso do EDTA "Tetraneutralizado"

É fato bem conhecido que o EDTA (agente titulante) é normalmente empregado como solução padrão do sal dissódico, na forma de ânion H_2Y^{2-} , proveniente do sólido $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. O princípio metodológico largamente empregado baseia-se na liberação de prótons durante a titulação do íon metálico. Estes são removidos pela presença de uma solução tampão a qual pode também ser responsável pela seletividade⁽⁴⁰⁾. O EDTA nesta forma é freqüentemente usado pois apresenta característica e composição bem definidas que o aproximam de padrão primário, mas em trabalhos rigorosos uma solução de íon metálico é utilizada para a padronização do titulante.

A base do presente trabalho é uma mudança deste procedimento clássico de liberação de prótons para um tampão, durante a titulação complexométrica. Propõe-se o uso do reagente na forma totalmente "neutralizada", ou em algo que se aproxime desta condição, em que a forma dominante do reagente é o ânion Y^{4-} . Isto se consegue pela adição estequiométrica de hidróxido forte (NaOH, KOH) ao reagente para "neutralizar" os dois íons H^+ disponíveis no ânion H_2Y^{2-} , chegando-se a 100% de "neutralização", ou um pouco menos, na faixa de 98% a 99,5%.

O titulante acima descrito, com o ânion Y^{4-} , deve funcionar sem a liberação de prótons para o tampão. A hidrólise acentuada deste agente titulante na titulação de um íon metálico, em

meio não tamponado, pode levar a um aumento marcante de pH após alcançar o ponto estequiométrico. O equilíbrio abaixo mostra a hidrólise da espécie Y^{4-} .

Este equilíbrio de hidrólise tem como base o K_4 , $5,5 \times 10^{-11} \text{ M}$ (181), do ácido etilenodiaminotetraacético, H_4Y , e o produto iônico do solvente, a água, o K_w , $1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$. A constante de hidrólise, dada pela relação K_w / K_4 é $1,82 \times 10^{-4} \text{ M}^2$.

O reagente por si só é acentuadamente alcalino devido à hidrólise, mas durante uma titulação complexométrica o cátion metálico interagindo fortemente com Y^{4-} reverte a reação acima. Assim, cada gota do titulante antes do ponto estequiométrico não deve alcalinizar o meio porque todo o EDTA introduzido, fica quantitativamente na forma de complexo, MY^{2-} , para um cátion metálico divalente. Mas ao atingir as imediações do ponto final da titulação começa a se tornar significativo o equilíbrio de hidrólise e o pH começa a subir.

A variação de pH durante a titulação pode ser acompanhada potenciometricamente através do uso de eletrodo de vidro ou também por um indicador clássico ácido/base apropriado. Dentro desta idéia verificou-se, também, a possibilidade de usar a fenolftaleína como indicador em diversas titulações, pelo fato de que a faixa de pH que contém o ponto estequiométrico coincide com a faixa de viragem deste indicador.

Cabe, agora, fazer algumas considerações de caráter termodinâmico. A energia livre envolvida na formação do complexo 1:1 está diretamente ligada ao termo $-RT \log \beta_{MY}$, ou seja,

à constante de formação do complexo. Cabe ressaltar que β_{MY} é a constante ideal, diferente da constante condicional, fortemente afetada pelo pH do meio e pela formação de complexos, conforme discutido no item II.2.1.

Os indicadores metalocrômicos contribuem, além de outros fatores, diminuindo esta constante condicional, β'_{MY} , já que o ligante EDTA deve deslocar o ligante indicador do complexo formado, afetando a diminuição da energia livre do sistema. O resultado dessas interações é muitas vezes uma viragem precária, gradativa ou pequenos saltos potenciométricos.

Quem já trabalhou com titulações complexométricas de magnésio com EDTA e eriocromo T como indicador, sabe das dificuldades desta indicação do ponto final, exigindo grande treino por parte do operador. Entretanto, trabalhando-se com a espécie Y^{4-} e sem usar indicador metalocrômico praticamente todo o poder complexante do EDTA é utilizado, já que a constante condicional tende para a constante ideal, β_{MY} . Em virtude disso, as curvas potenciométricas devem apresentar uma elevada variação do salto potenciométrico. Também no caso do uso de indicadores ácido/base, como fenolftaleína, sua presença não deve afetar a constante condicional visto que o objetivo deste não é formar complexo com o cátion titulado, mas simplesmente indicar a variação de pH nas imediações do ponto final.

É claro que o uso do EDTA "tetra-neutralizado" tem suas limitações. Uma delas é a seletividade pelo pH do tampão, já que a constante condicional não é modificada. Outra limitação parece ser a titulação de cátions altamente hidrolisáveis que necessitam de um pH inicial suficientemente baixo. Neste caso pode ser inevitável a titulação de íons H^+ juntamente com o cátion pela base Y^{4-} . Estes

problemas serão futuramente estudados dando sequência à idéia de utilizar este titulante Y^{4-} . Nesta fase inicial os esforços se concentrarão nas possibilidades analíticas dos alcalinos terrosos com ênfase no magnésio.

III.2 Efeito da Percentagem de Neutralização do EDTA "Tetraneutralizado"

Para iniciar este estudo, foi necessário verificar previamente as melhores condições de trabalho. Para isto a complexona na forma do sal dissódico, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi titulada potenciometricamente com solução de NaOH. A titulação foi acompanhada com medidas de pH com eletrodo de vidro. As curvas normais e derivativas relativas a esta "neutralização" estão, respectivamente, representadas nas Figuras 5 e 6 .

Observa-se a existência de duas inflexões na Figura 5 e os respectivos máximos na Figura 6. A primeira inflexão ocorre nas imediações do $\text{pH} = 8$ e está relacionada com o ponto estequiométrico definido por $(\text{pK}_3 + \text{pK}_4)/2$. A segunda inflexão ocorre em $\text{pH} = 10,5$, e se relaciona com o valor da constante de hidrólise K_w / K_4 . É evidente, pela curva derivativa que o 1º ponto estequiométrico é mais apropriado para definir as condições de "neutralização" do ânion H_2Y^{2-} . Esta titulação permite, então, conhecer a quantidade de hidróxido padrão necessária à adequada "neutralização".

Inicialmente, pensou-se em adicionar a quantidade de hidróxido referente ao segundo ponto estequiométrico, isto é, a quantidade estequiométrica necessária para obter a "neutralização" completa de H_2Y^{2-} a Y^{4-} .

Utilizando este procedimento, obteve-se uma solução fortemente alcalina que, quando empregada para a determinação do cátion metálico, não apresentou variação nas medidas de pH durante a titulação. Este fato pode ser explicado devido ao

excesso de NaOH adicionado para atingir o segundo ponto estequiométrico, na "neutralização" do ânion H_2Y^{2-} .

Ao efetuar os cálculos do volume de NaOH necessário para atingir o segundo ponto estequiométrico, encontra-se que o dobro do volume correspondente ao primeiro ponto estequiométrico é aproximadamente 1% menor do que o observado experimentalmente. Isto provavelmente se deve ao fato de o sal $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ não ser rigorosamente um padrão primário e deve conter certo teor do ânion HY^{3-} , no sólido, como sal de sódio.

Desta forma, torna-se necessário variar a quantidade de solução de NaOH adicionada à solução de H_2Y^{2-} para encontrar a faixa ótima de "neutralização" para uma satisfatória titulação do cátion metálico. De qualquer forma o 1º ponto estequiométrico é considerado o mais adequado para se calcular a desejada percentagem de "neutralização".

Foram, então, realizadas diversas titulações de solução de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado" em diferentes percentagens de "neutralização", variando de 90 a 99%, em relação ao segundo ponto estequiométrico. A finalidade destas titulações era definir uma percentagem de "neutralização" de EDTA adequada ao trabalho analítico e ainda definir uma condição não crítica do preparo do reagente. O que seria uma condição crítica? Imagina-se que uma percentagem de "neutralização" muito próxima de 100% (por exemplo, 99,99%) poderia se tornar crítica devido às consequências de pequenos erros experimentais nos títulos do hidróxido e do EDTA. Assim, um pequeno erro que levasse a colocar 0,1% a mais do hidróxido estequiométrico levaria a um titulante com características bem diferentes daquele com 99,99% de "neutralização". Um titulante com ligeiro excesso de hidróxido iria introduzir íons

FIGURA 5 - Curva normal da titulação potenciométrica de 0,7321 g de EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com NaOH 0,4958 M.

FIGURA 6 - Derivada primeira da curva de titulação de 0,7321 g de EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com NaOH 0,4958 M.

hidroxila na solução titulada, podendo hidrolisar o cátion metálico e inviabilizar a titulação. Por isso, o ideal seria trabalhar com o titulante que se afastasse pelo menos 0,5% da "neutralização" estequiométrica do H_2Y^{2-} . Cabe, pois, analisar as conseqüências desta "subneutralização".

Na Figura 7 encontram-se as curvas de $\Delta pH/\Delta V$ vs. volume de EDTA relativas a cada percentagem de "neutralização". Observa-se um aumento gradativo do volume final de EDTA (agente titulante) e uma diminuição do salto potenciométrico em função da diminuição da percentagem de "neutralização".

O aumento do volume final em função da menor percentagem de "neutralização" não significa a exclusão da formação intermediária do complexo de magnésio com a forma protonada HY^{3-} , $MgHY^-$. Esta espécie, apesar de apresentar menor constante de estabilidade do que a espécie MgY^{2-} ($1,58 \times 10^2 M^{-1}$ e $4,9 \times 10^8 M^{-1}$, respectivamente)⁽¹⁸¹⁾, pode se formar na fase inicial da titulação quando o titulante encontra uma concentração elevada do cátion metálico. No decorrer da titulação a concentração da espécie HY^{3-} vai, então, aumentando progressivamente, por estar presente na solução do titulante não completamente "neutralizado". Quando não existirem mais cátions de magnésio livres, o processo convencional

passaria a ser

Como se vê, o hidrogeno-complexo é também titulado, deslocando-se o complexante mais fraco HY^{3-} . Chega-se, pois, ao ponto final da titulação sem incluir o HY^{3-} como titulante,

FIGURA 7 - Curvas da derivada primeira das titulações de magnésio (50 mM) com EDTA "tetra-neutralizado" (100 mM) obtido com adição de diferentes % de OH^- à solução de H_2Y^{2-} .

embora este tenha agido como tal no início e alterado desta forma o volume total de agente titulante consumido.

Assim, pode-se concluir que o titulante efetivo é apenas o Y^{4-} e não ambas as espécies e que a titulação será tanto mais exata quanto menor for o teor de HY^{3-} na solução de EDTA "tetra-neutralizado", conforme se observa na Figura 7. É evidente que o título ativo do EDTA estaria relacionado com a quantidade adicionada de hidróxido, e, em outras palavras, com a percentagem de "neutralização".

A diminuição do salto potenciométrico, com o aumento da concentração da espécie HY^{3-} , se deve ao fato desta espécie afetar o equilíbrio de hidrólise, responsável pela observação do ponto final da titulação. Sua existência reprime tal equilíbrio (equil.III.1). A consequência disto é uma certa diminuição de pequena monta da constante condicional e que pouco deve afetar a precisão do método, desde que não se afaste muito do 100 % de "neutralização".

III.3 Relação entre Hidróxido Adicionado e o Título Efetivo do EDTA "Tetraneutralizado"

Com os resultados obtidos neste estudo preliminar, para a preparação da solução de EDTA "tetraneutralizado", observa-se que a presença da espécie HY^{3-} na solução titulante é um fato de fundamental importância para o sucesso do método proposto e, portanto, merece ser discutido com maiores detalhes.

Com este objetivo outros experimentos foram realizados para se obter as melhores condições de preparação e padronização de uma solução de EDTA "tetraneutralizado", através de uma simples receita.

Uma forma conveniente e prática, para preparar a solução de EDTA "tetraneutralizado", é adicionar à solução de EDTA (sal dissódico) quantidades adequadas de solução de NaOH não necessariamente padronizado, mas próximo da estequiometria de "neutralização" e, em seguida, padronizar a solução resultante com soluções padrão dos cátions de magnésio, zinco, cálcio ou bário.

Cabe adiantar que os íons de bário não se prestam a uma padronização convencional do EDTA, devido a sua baixa constante condicional em meio tamponado e com uso de indicador metalocrômico. No presente processo de titulação com Y^{4-} isto não constitui um problema, já que esta titulação é também muito favorável, podendo-se tanto usar a titulação potenciométrica como a indicação do ponto final com fenolftaleína. O padrão primário $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pode ser usado, o que é muito conveniente dado seu elevado peso equivalente.

Outra idéia de preparar e acertar o título de uma solução de EDTA "tetra-neutralizado", evitando a padronização direta, surgiu da consideração de que a espécie ativa como agente titulante é apenas o ânion Y^{4-} . Isto sendo verdadeiro, pode-se neutralizar o EDTA (sal dissódico) com solução padrão de NaOH. Conhecendo a quantidade adicionada desta solução pode-se, então, calcular a concentração efetiva de Y^{4-} , não sendo necessária, desta forma, a padronização do mesmo.

Dentro desta idéia, padronizou-se potenciometricamente uma solução de NaOH 0,5 M com a qual se titulou uma solução de EDTA ao nível de 0,2 M a partir do sal dissódico. A mistura de ambas em balão volumétrico permitiu preparar várias soluções de Y^{4-} , com teor variável de HY^{3-} , definindo assim diferentes percentagens de "neutralização".

À primeira vista, com base na reação

presume-se que o título ativo do EDTA "tetra-neutralizado" estaria relacionado com o hidróxido adicionado, sendo a concentração do ânion Y^{4-} numericamente igual à metade da concentração do hidróxido adicionado. Entretanto, deve-se admitir que a base Y^{4-} deve reagir com o H_2Y^{2-} remanescente para diminuir o título ativo:

Com base nesta reação, a concentração ativa de Y^{4-} esperada será:

$$[Y^{4-}] = \frac{C_{OH^-}}{2} - \left[C_{H_2Y^{2-}} - \frac{C_{OH^-}}{2} \right] \quad \text{equação III.1}$$

onde

C_{OH^-} = concentração da solução de hidróxido adicionado
(base forte)

$C_{H_2Y^{2-}}$ = concentração da solução de EDTA (sal dissódico)

Rearranjando:

$$[Y^{4-}] = C_{OH^-} - C_{H_2Y^{2-}} \quad \text{equação III.2}$$

A Tabela VIII apresenta os dados calculados por esta equação (III.2), para se ter os valores efetivos da concentração do ânion Y^{4-} , para as 6 soluções preparadas de EDTA "tetra-neutralizado", todas ao nível de 0,1 M e em diferentes percentagens de "neutralização".

TABELA VIII - Condições experimentais para o preparo das soluções de EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes percentagens de "neutralização". O volume de solução de EDTA (0,1861 M) foi medido com o auxílio de um dosimato (bureta automática aferida)

V_{EDTA} (mL)	V_{NaOH} (mL)	V_{final} (mL)	% Neutral.	$C_{Y^{4-}}$ (M)
125,2	23,21	250,0	98,64	0,09060
125,2	22,75	250,0	96,69	0,08700
125,2	22,29	250,0	94,73	0,08330
125,2	21,82	250,0	92,73	0,07960
125,2	21,35	250,0	90,74	0,07590
125,2	20,89	250,0	88,78	0,07230

Após o preparo das soluções de EDTA "tetra-neutralizado", preparou-se uma solução padrão de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0,1000 M (considerando-o padrão primário) e titulou-se com as diferentes soluções de EDTA "tetra-neutralizado".

A escolha da solução de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, para a padronização das soluções de EDTA "tetra-neutralizado", baseou-se, inicialmente, em informações tiradas da literatura, onde alguns autores consideram o sal de sulfato de magnésio um padrão primário e a vantagem que este apresenta quando comparado com o preparo de uma solução padrão de zinco, muito trabalhosa, envolvendo várias etapas. Outra desvantagem que deve ser apontada é o fato desta última apresentar um pH próximo de 2, após o seu preparo, necessitando desta forma um ajuste de pH, antes de ser utilizada na padronização da solução de EDTA "tetra-neutralizado".

Para poder, então, utilizar a solução de sulfato de magnésio para padronizar as soluções de EDTA "tetra-neutralizado", tornou-se necessário verificar experimentalmente e comparar os resultados obtidos padronizando a mesma solução de EDTA (sal dissódico) com solução padrão de magnésio e com solução padrão de zinco, ambas em pH 10 ajustado com solução tampão de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$, e eriocromo T como indicador.

Foram feitas 3 titulações para cada solução padrão. Das titulações com zinco obteve-se uma concentração de EDTA igual a 0,04989 M, enquanto que com a solução de magnésio obteve-se 0,04979 M. Com estes resultados, conclui-se que a solução de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pode ser utilizada na padronização das soluções de EDTA "tetra-neutralizado", pois o erro relativo obtido foi igual a 0,22%, aceitável experimentalmente.

Em função destes resultados, as soluções de EDTA "tetra-neutralizado" foram padronizadas com solução padrão de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Os resultados estão apresentados na Tabela IX.

TABELA IX - Resultados das padronizações das soluções de EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes percentagens de neutralização", com solução padrão de sulfato de magnésio 0,1000 M. Utilizou-se eletrodo de vidro combinado com Ag/AgCl

% neutral.	pH _{eq.}	V _{Mg²⁺} (mL)	V _{EDTA} (mL)	C _{EDTA} (M)	Média(M)
98,64	8,14 7,98 8,00	10,05 4,984 4,984	11,35 5,670 5,671	0,08855* 0,08790 0,08789	0,08790
96,69	7,91 7,90 7,74 7,73	10,05 4,984 4,984 4,984	11,70 5,905 5,970 5,982	0,08590* 0,08440 0,08348 0,08332	0,08373
94,73	7,80 7,71 7,75 7,75	4,984 4,984 4,984 4,984	6,113 6,152 6,094 6,122	0,08153 0,08101* 0,08179 0,08141	0,08158
92,73	7,74 7,78 7,89	4,984 4,984 4,984	6,395 6,373 6,401	0,07794 0,07821* 0,07786	0,07790
90,74	7,74 7,71 7,74	4,984 4,984 4,984	6,689 6,681 6,746	0,07451 0,07460 0,07388*	0,07456
88,78	7,70 7,76 7,77	4,984 4,984 4,984	7,096 7,088 7,106	0,07024 0,07032 0,07014	0,07023

* Valores desprezados para o cálculo das "médias", seguindo o critério do teste Q

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que

as concentrações das soluções de EDTA "tetraneutralizado" encontradas experimentalmente (Tabela IX) são menores que as concentrações esperadas (Tabela VIII).

Considerando a idéia de calcular a concentração (teórica) de EDTA "tetraneutralizado" a partir da quantidade de solução de NaOH adicionada, pode-se obter o erro de concentração de acordo com a equação abaixo, onde C_{exp} foi obtido a partir das titulações com Mg^{2+} .

$$E_{\%} = \frac{C_{teo} - C_{exp}}{C_{teo}} \times 100 \quad \text{equação III.3}$$

Conforme se verifica na Tabela X, existe um erro (na faixa de 1,8 a 3,8%), maior que o encontrado experimentalmente quando se "padroniza" o EDTA com solução de NaOH.

TABELA X - Comparação entre as concentrações teóricas e experimentais das soluções de EDTA "tetraneutralizado", ao nível de concentração 0,1 M e seus respectivos erros

% Neutral.	C_{EDTA} (teo) (M)	C_{EDTA} (exp) (M)	ERRO %
98,64	0,09060	0,08790	+2,980
96,69	0,08700	0,08373	+3,759
94,75	0,08330	0,08158	+2,065
92,73	0,07960	0,07790	+2,136
90,74	0,07590	0,07456	+1,766
88,78	0,07230	0,07023	+2,863

Desde que o erro não mostra uma tendência em relação à percentagem de "neutralização" pode-se pensar na existência de um erro sistemático, afetando todo o processo.

Suspeitou-se, então, das soluções padrão de magnésio e zinco. Ao preparar uma solução padrão de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, em seguida, utilizando a mesma solução para corrigir (via concentração de EDTA "tetra-neutralizado") a concentração de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (funcionando agora como um padrão primário), observou-se que a concentração da solução de magnésio era 2,6% mais concentrada, indicando desta forma a perda de água deste sólido ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o que era de se esperar. As águas de hidratação estariam em torno de 6,7 ao invés de 7.

A Tabela XI apresenta os resultados calculados na padronização das soluções de EDTA "tetra-neutralizado" com solução de sulfato de magnésio, após correção da concentração da mesma com solução padrão de cloreto de bário.

TABELA XI - Resultados das padronizações das soluções de EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes percentagens de neutralização", com solução padrão de sulfato de magnésio 0,1026 M (corrigida). Utilizou-se eletrodo de vidro combinado com Ag/AgCl

% neutral.	pH _{eq.}	V _{Mg²⁺} (mL)	V _{EDTA} (mL)	C _{EDTA} (M)	Média(M)
98,64	8,14	10,05	11,35	0,09085*	0,09018
	7,98	4,984	5,670	0,09019	
	8,00	4,984	5,671	0,09017	
96,69	7,91	10,05	11,70	0,08813	0,08647
	7,90	4,984	5,905	0,08660	
	7,74	4,984	5,970	0,08566	
	7,73	4,984	5,982	0,08548	
94,73	7,80	4,984	6,113	0,08365	0,08355
	7,71	4,984	6,152	0,08312	
	7,75	4,984	6,094	0,08391	
	7,75	4,984	6,122	0,08353	
92,73	7,74	4,984	6,395	0,07996	0,08003
	7,78	4,984	6,373	0,08024	
	7,89	4,984	6,401	0,07989	
90,74	7,74	4,984	6,689	0,07645	0,07626
	7,71	4,984	6,681	0,07654	
	7,74	4,984	6,746	0,07580	
88,78	7,70	4,984	7,096	0,07206	0,07205
	7,76	4,984	7,088	0,07214	
	7,77	4,984	7,106	0,07196	

A Tabela XII representa a comparação entre a concentração de EDTA "tetra-neutralizado" esperada ou calculada em relação à quantidade de hidróxido adicionado e a concentração de EDTA "tetra-neutralizado" obtido experimentalmente, após correção da concentração da solução padrão de sulfato de magnésio.

TABELA XII - Comparação entre as concentrações teóricas e experimentais das soluções de EDTA "tetra-neutralizado" ao nível de concentração 0,1 M e seus respectivos erros

% Neutral.	C _{EDTA} (teo) (M)	C _{EDTA} (exp) (M)	ERRO %
98,64	0,09060	0,09018	+0,4636
96,69	0,08700	0,08647	+0,6092
94,75	0,08330	0,08355	-0,2992
92,73	0,07960	0,08003	+0,5373
90,74	0,07590	0,07626	+0,4721
88,78	0,07230	0,07205	+0,3470

Observa-se na Tabela XII que o erro entre a concentração das soluções de EDTA "tetra-neutralizado" experimental e o calculado é bem menor que os resultados obtidos anteriormente (Tabela X).

Com estes resultados e observando a Figura 8, que mostra a variação do pH de várias soluções de EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes níveis de concentrações e diferentes percentagens de neutralização, pode-se sugerir um outro procedimento para preparar uma solução de EDTA "tetra-neutralizado".

Pesa-se o sólido ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em balança analítica (considerando-o padrão primário) e adiciona-se solução de hidróxido. Se a solução de hidróxido não foi previamente padronizada, esta deve ser adicionada até atingir uma faixa de pH entre 10,5 a 10,8, lembrando que a única condição crítica está nas

FIGURA 8 - Variação do pH das soluções de EDTA "tetra-neutralizado" em diferentes níveis de concentrações e diferentes percentagens de neutralização. Calibração do eletrodo de vidro, foi feita empregando duas soluções tampão, pH = 5 e pH = 9

imediações de 100% de neutralização. No caso em que a solução de hidróxido foi previamente padronizada, adiciona-se uma quantidade adequada desta solução próximo à estequiometria da reação de "neutralização". Conhecendo-se a quantidade de hidróxido adicionada, chega-se por meio de cálculo (equação III.2) à concentração de EDTA "tetra-neutralizado".

Existe, portanto, três maneiras viáveis de se preparar e padronizar uma solução de EDTA "tetra-neutralizado"

- 1) Titula-se uma solução de EDTA (sal dissódico) com solução de NaOH. Adiciona-se a quantidade adequada de NaOH na solução de EDTA e, em seguida, a solução resultante é padronizada.
- 2) Adiciona-se uma quantidade adequada de solução de NaOH padronizada próximo à estequiometria da reação de "neutralização". Conhecendo-se a quantidade de hidróxido adicionada, chega-se por cálculo (equação III.2) à concentração de EDTA "tetra-neutralizado".
- 3) Pesa-se uma massa conhecida, em balança semi analítica, de sal dissódico do ácido do EDTA/ Adiciona-se uma quantidade adequada de solução de NaOH até $\text{pH} \cong 10,5 - 10,8$. Em seguida, a solução resultante é padronizada.

III.4 Sensibilidade e Precisão do Método Proposto

Após o estabelecimento das condições para o preparo e a padronização do EDTA "tetra-neutralizado", fez-se um estudo sobre a sensibilidade e precisão do método proposto. Para tanto, utilizou-se solução com cátions de magnésio para testar a reprodutibilidade do método, numa fase inicial, testou-se, posteriormente o método para os íons de cálcio e bário.

A Figura 9 mostra uma curva de titulação típica de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado" onde se observa um elevado salto potenciométrico de aproximadamente três unidades de pH.

Para a obtenção do limite prático da titulação, pensou-se, inicialmente, em determinar magnésio em diferentes níveis de concentração com EDTA "tetra-neutralizado", previamente padronizado, ao nível de "neutralização" próximo aos 100%. A Figura 10 representa as curvas normais relativas às titulações de magnésio 5, 10 e 50 mM com EDTA "tetra-neutralizado" 10, 20 e 100 mM, respectivamente.

Tentou-se fazer titulações de magnésio ao nível de 1 e 2 mM, entretanto não se obteve boa reprodutibilidade. Encontra-se na literatura⁽¹⁸²⁾ que o produto (K.C) entre a constante de estabilidade e a concentração do íon, para uma boa detecção do ponto final deve ser maior ou igual a 10^6 . No caso em estudo tem-se uma constante de estabilidade igual a $4,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$ (181). Portanto, para uma concentração de íon metálico igual a

5 mM o produto (K.C) encontra-se no limite estabelecido sendo igual a $2,45 \times 10^6$. Este limite de concentração, entretanto, mostra-se bastante satisfatório levando-se em conta a técnica empregada neste estudo.

Após definir-se o limite prático da titulação para os íons magnésio, verificou-se o efeito da "neutralização" da solução de EDTA na determinação dos mesmos. Utilizou-se, também, o mesmo procedimento e as mesmas soluções de EDTA (item III.1) para os íons de cálcio e bário. Para este estudo, soluções de magnésio, cálcio e bário foram preparadas em diferentes níveis de concentração: 100, 50, 20 e 10 mM. Os resultados destas titulações estão representados nas Tabelas (XIII e XIV), (XV e XVI) e (XVII e XVIII), respectivamente.

FIGURA 9 - Curva normal (pH vs. V_{EDTA}) relativa à titulação de magnésio (50 mM) com EDTA "tetra-neutralizado" (100 mM).

$V_{\text{Mg}^{2+}} = 4,00 \text{ mL}$.

FIGURA 10 - Curvas (pH vs. V_{EDTA}) relativas à titulação de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado" em diferentes concentrações (mantendo a mesma proporção)

TABELA XIII - Determinação de magnésio 100e 50 mM com EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes percentagens de neutralização. Volume inicial de magnésio = 4,984 mL

% NEUT	C EDTA(M)	V EDTA(mL)	C Mg(M)	V EDTA(mL)	C Mg(M)
98,64	0,08790	6,103	0,1076	3,054	0,05386
94,73	0,08158	6,580	0,1077	3,295	0,05394
92,73	0,07790	6,931	0,1083	3,457	0,05403
90,74	0,07456	7,244	0,1084	3,604	0,05391
88,78	0,07023	7,629	0,1075	3,810	0,05369
M É D I A		$0,1079 \pm 4 \times 10^{-4}$		$0,05389 \pm 1 \times 10^{-4}$	

TABELA XIV - Determinação de magnésio 20 e 10 mM com EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes percentagens de neutralização. Volume inicial de magnésio = 4,984 mL

% NEUT	C EDTA(M)	V EDTA(mL)	C Mg(M)	V EDTA(mL)	C Mg(M)
98,64	0,02474	4,388	0,02178	2,217	0,01101
94,73	0,02250	4,833	0,02182	2,439	0,01101
92,73	0,02167	4,989	0,02169	2,530	0,01100
90,74	0,02089	5,230	0,02192	2,620	0,01098
88,78	0,01965	5,541	0,02185	2,787	0,01099
M É D I A		$0,02181 \pm 9 \times 10^{-5}$		$0,01100 \pm 1 \times 10^{-5}$	

TABELA XV - Determinação de bário 100 e 50 mM com EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes percentagens de neutralização. Volume inicial de bário = 4,984 mL

% NEUT	C EDTA(M)	V EDTA(mL)	C Ba(M)	V EDTA(mL)	C Ba(M)
98,64	0,08790	5,892	0,1039	2,939	0,05183
94,73	0,08158	6,362	0,1041	3,175	0,05196
92,73	0,07790	6,707	0,1048	3,340	0,05220
90,74	0,07456	6,968	0,1042	3,491	0,05222
88,78	0,07023	7,360	0,1037	3,661	0,05159
M É D I A		$0,1041 \pm 4 \times 10^{-4}$		$0,05196 \pm 3 \times 10^{-4}$	

TABELA XVI - Determinação de bário 20 e 10 mM com EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes percentagens de neutralização. Volume inicial de bário = 4,984 mL

% NEUT	C EDTA(M)	V EDTA(mL)	C Ba(M)	V EDTA(mL)	C Ba(M)
98,64	0,02474	4,225	0,02097	2,141	0,01063
94,73	0,02250	4,667	0,02107	2,341	0,01057
92,73	0,02167	4,817	0,02094	2,431	0,01057
90,74	0,02089	5,036	0,02191	2,549	0,01068
88,78	0,01965	5,312	0,02094	2,680	0,01057
M É D I A		$0,02101 \pm 8 \times 10^{-5}$		$0,01060 \pm 5 \times 10^{-5}$	

TABELA XVII - Determinação de cálcio 100 e 50 mM com EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes percentagens de neutralização. Volume inicial de cálcio = 4,984 mL

% NEUT	C EDTA(M)	V EDTA(mL)	C Ca(M)	V EDTA(mL)	C Ca(M)
98,64	0,08790	4,954	0,08737	2,480	0,04373
94,73	0,08158	5,343	0,08745	2,693	0,04407
92,73	0,07790	5,634	0,08806*	2,819	0,04406
90,74	0,07456	5,858	0,08764	2,910	0,04353
88,78	0,07023	6,163	0,08684	3,115	0,04389
M É D I A		$0,08733 \pm 3 \times 10^{-4}$		$0,04372 \pm 4 \times 10^{-4}$	

* Valor desprezado para o cálculo da "média"

TABELA XVIII - Determinação de cálcio 20 e 10 mM com EDTA "tetra-neutralizado", em diferentes percentagens de neutralização. Volume inicial de cálcio = 4,984 mL

% NEUT	C EDTA(M)	V EDTA(mL)	C Ca(M)	V EDTA(mL)	C Ca(M)
98,64	0,02474	3,586	0,01780	1,808	0,008975
94,73	0,02250	3,924	0,01772	1,990	0,008986
92,73	0,02167	4,155	0,01807*	2,056	0,008941
90,74	0,02089	4,242	0,01778	2,159	0,009049
88,78	0,01965	4,499	0,01774	2,272	0,008957
M É D I A		$0,01776 \pm 4 \times 10^{-5}$		$0,008982 \pm 4 \times 10^{-5}$	

* Valor desprezado para o cálculo da "média"

Observa-se nas Tabelas XIII a XVIII que a percentagem de "neutralização" da solução de EDTA não afeta os resultados obtidos pelo método proposto, sendo os mesmos favoráveis para os três íons em estudo, apresentando erros independentes do nível de concentração, na ordem de 0,5%.

Neste estudo não houve a preocupação com a precisão e exatidão do método, apenas verificou-se a viabilidade de determinar-se, além dos íons magnésio, os íons cálcio e bário e ainda a existência de algum efeito relativo à percentagem de "neutralização" das soluções de EDTA. Desta forma, o erro ao redor de 0,5% é considerado satisfatório.

Para verificar a precisão do método, escolheu-se trabalhar com soluções de magnésio para se poder comparar o método proposto com um método considerado padrão⁽¹⁸³⁾, método este que determina magnésio com EDTA, em pH 10, empregando como indicador o eriocromo T.

Para comparação do método foram realizadas titulações de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado", potenciometricamente, empregando eletrodo de vidro como indicador e visualmente utilizando como indicador a fenolftaleína.

Preparou-se uma solução padrão de sulfato de magnésio e titularam-se as soluções de EDTA pelos três métodos acima citados. Para cada método foram feitas 10 titulações. Os resultados estão representados na Tabela XIX.

Analisando os resultados obtidos na Tabela XIX, tem-se condições de concluir que os métodos propostos para determinação de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado", tanto o potenciométrico (eletrodo de vidro) como o visual (fenolftaleína), comparados com o método padrão (eriocromo T), são mais precisos,

TABELA XIX – Resultados obtidos nas titulações de magnésio com EDTA
(pelos 3 métodos: fenolftaleína, Negro de Eriocromo T
e eletrodo de vidro)

	Eletrodo de Vidro	Fenolftaleína	Negro de Eriocromo T
Tit.	C_{EDTA} (M)	C_{EDTA} (M)	C_{EDTA} (M)
1	0,04935	0,04929	0,04984
2	0,04947*	0,04931	0,04974
3	0,04926	0,04902*	0,04979
4	0,04928	0,04929	0,04964
5	0,04923	0,04930	0,04970
6	0,04929	0,04930	0,04965
7	0,04935	0,04930	0,04980
8	0,04935	0,04931	0,04970
9	0,04901*	0,04931	0,04986
10	0,04890*	0,04928	0,04991
Média e Desvio Padrão	$0,04930 \pm 5 \times 10^{-5}$	$0,04930 \pm 1 \times 10^{-5}$	$0,04976 \pm 9 \times 10^{-5}$

(*) Estes resultados não foram considerados para o cálculo das médias, seguindo o critério do teste Q.

devido a maior facilidade da visualização e detecção do ponto estequiométrico.

Cabe agora discutir sobre os problemas da exatidão. Comparando-se os resultados das titulações de magnésio, obtidos com o titulante Y^{4-} , e aquele com o método clássico, padrão, chegaríamos à conclusão que o presente método é menos exato, cerca

de 1% . Há razões, porém, para se imaginar o contrário. A recíproca parece verdadeira pelos seguintes argumentos:

- 1) A viragem com o indicador metalocrômico, eriocromo T, é precária;
- 2) Ao contrário, a viragem da fenolftaleína é bem nítida, facilmente perceptível;
- 3) A titulação potenciométrica é muito favorável e deu o mesmo resultado da indicação visual com fenolftaleína;
- 4) A falta de nitidez da viragem do eriocromo T se deve à menor constante condicional comparada com a teórica, que é afetada pelo pH 10 do tampão e pela formação do complexo do metal com o indicador metalocrômico;
- 5) A precisão maior das detecções do ponto final com fenolftaleína e potenciométrica certamente favorece a exatidão do método. Em Química Analítica tolera-se um método preciso com pequena inexatidão; o que não se aceita bem nessa área é um método exato porém pouco preciso.

Considerando a viabilidade do método na determinação isolada dos íons magnésio, cálcio e bário, passou-se a avaliar outras determinações com intuito de, futuramente, serem aplicadas em amostras reais.

Uma primeira tentativa foi avaliar a possibilidade da determinação simultânea de magnésio e sulfato (indiretamente com íons bário), visando sua aplicação nas águas-mães das salinas. Outra idéia seria determinar a mistura cálcio e magnésio, com prévia separação do cálcio com oxalato, para as mais diversas aplicações como, por exemplo, a determinação destes íons na água do mar.

Desenvolveu-se um método rápido para determinar simultaneamente os íons sulfato e magnésio, visando uma posterior aplicação em águas-mães das salinas, um concentrado rico desses íons. O posterior fracionamento destas águas-residuais, após deposição do NaCl comercial, constitui um projeto de considerável interesse econômico no nordeste do País.

Experiências preliminares foram feitas com solução padrão de sulfato de magnésio. Numa primeira etapa titulou-se o cátion magnésio com o EDTA "tetra-neutralizado" até sua viragem com fenolftaleína, volume V_1 do EDTA. Adicionou-se, então, um volume conhecido de $BaCl_2$ padrão para precipitar o $BaSO_4$. O excesso dos íons Ba^{2+} reverte a viragem por formação de BaY^{2-} . Titulou-se novamente até nova viragem, volume V_2 do titulante. A diferença dos volumes, V_1 e V_2 , permitiu calcular o teor de sulfato e V_1 o de magnésio. O processo foi testado, na maioria dos casos,

potenciometricamente com eletrodo de vidro como indicador.

Para iniciar este estudo foi necessário definir algumas condições experimentais.

Com relação ao condicionamento do meio, verificou-se a viabilidade de utilizar o etanol como solvente, pois sabe-se que na sua presença a solubilidade é menor, facilitando a detecção do ponto estequiométrico da determinação de Ba^{2+} com EDTA "tetra-neutralizado", após o mesmo ser colocado em excesso para precipitar quantitativamente os íons sulfato.

Considerando-se, então, no método a adição de etanol, testou-se inicialmente sua influência sobre a determinação de magnésio. Foram feitas titulações de solução de sulfato de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado" em diferentes percentagens de etanol (0, 10, 20, 30 e 50% v/v). Na Figura 11 encontram-se as curvas normais (pH vs. V_{EDTA}), relativas a estas titulações.

Ao analisar a Figura 11, conclui-se que a presença deste solvente (etanol) não prejudica a detecção do ponto final.

A análise dos equilíbrios envolvidos pode mostrar o efeito da precipitação em meio aquoso-orgânico.

Em água tem-se o equilíbrio abaixo, definido pelo respectivo produto de solubilidade (K_s):

Durante a titulação do excesso de íons bário tem-se:

FIGURA 11 - Curvas (pH vs. V_{EDTA}) relativas às titulações de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado" (0,04755 M) na presença de etanol. $V_{\text{Mg}^{2+}} = 2,00 \text{ mL}$.

A soma dos equilíbrios III.4 e III.5 permite, agora, calcular a constante global que apresenta o sistema nas imediações do ponto estequiométrico, ou seja:

O valor de K_T calculado ($6,7 \times 10^{-3} \text{ M}$) não é, conforme se observa, suficientemente baixo para garantir, em qualquer condição, um nítido ponto final da titulação podendo haver um pequeno deslocamento dos íons bário do precipitado BaSO_4 .

Assim, a adição prévia de etanol leva a um composto (BaSO_4) menos solúvel ainda e isto favorece a titulação dos íons de bário livres. A seguir, conforme já descrito, determinou-se também o teor de sulfato. A Tabela XX mostra os resultados obtidos neste estudo.

Conforme se observa na Tabela XX, tanto para Mg^{2+} quanto para SO_4^{2-} , os resultados não foram reprodutíveis, nas percentagens de solvente utilizadas (20, 30 e 40%). Para 0 e 10% de etanol os resultados não estão citados, pois não foram satisfatórios.

Em função dos resultados obtidos, duas novas determinações foram efetuadas em etanol 10% (v/v). Entretanto, após a titulação do magnésio, a precipitação de BaSO_4 foi feita a quente (aqueceu-se por 30 minutos). Após esfriar à temperatura ambiente (totalizando 1 hora nos processos de digestão e esfriamento) determinou-se o excesso de íons bário. Os resultados estão representados na Tabela XXI.

TABELA XX - Determinação simultânea de magnésio e sulfato em diferentes percentagens de etanol

$$C_{\text{EDTA}} = 0,04890 \text{ M} ; V_{\text{MgSO}_4} = 1,000 \text{ mL} ; C_{\text{BaCl}_2} = 0,04971 \text{ M} ; V_{\text{Ba}^{2+}(\text{add})} = 4,000 \text{ mL}$$

% Etanol (v/v)	$V_{\text{EDTA/Mg}}$ (mL)	$V_{\text{EDTA/Ba}}$ (mL)	$V_{\text{Ba/SO}_4}$ (mL)	C_{Mg} (M)	C_{SO_4} (M)
20	1,995	2,035	1,998	0,09756	0,09932
30	2,036	2,009	2,024	0,09956	0,1006
40	2,028	1,982	2,054	0,09917	0,1019

$V_{\text{EDTA/Mg}}$ = Volume gasto de EDTA para complexar quantitativamente os íons Mg^{2+} .

$V_{\text{EDTA/Ba}}$ = Volume gasto de EDTA para complexar quantitativamente os íons Ba^{2+} em excesso.

$V_{\text{Ba/SO}_4}$ = Volume gasto de BaCl_2 para precipitar quantitativamente os íons $\text{SO}_4^{=}$

TABELA XXI - Valores encontrados em duas determinações simultâneas de magnésio e sulfato com EDTA "tetra-neutralizado", em etanol 10% (v/v) e digestão (aquecimento e esfriamento à temperatura ambiente) de 1 hora

$$C_{\text{EDTA}} = 0,04887 \text{ M} ; V_{\text{MgSO}_4} = 1,000 \text{ mL} ; C_{\text{BaCl}_2} = 0,03667 \text{ M} ; V_{\text{BaCl}_2(\text{add})} = 5,000 \text{ mL}$$

TIT.	$V_{\text{EDTA/Mg}}$ (mL)	$V_{\text{EDTA/Ba}}$ (mL)	$V_{\text{Ba/SO}_4}$ (mL)	C_{Mg} (M)	C_{SO_4} (M)
1	2,041	1,711	2,719	0,09974	0,09973
2	2,044	1,709	2,722	0,09989	0,09983

Em função do aquecimento e do tempo de digestão adotados, os resultados mostraram-se mais concordantes. Assim, para completar este estudo, foram feitas novas determinações de magnésio e sulfato ainda em etanol 10 % (v/v), mas com diferentes tempos de digestão. A Tabela XXII mostra os resultados obtidos neste estudo.

TABELA XXII - Determinação simultânea de magnésio e sulfato com EDTA "tetra-neutralizado", em etanol 10% (v/v) e diferentes tempos de digestão (aquecimento e esfriamento à temperatura ambiente)

$$C_{\text{EDTA}} = 0,04887 \text{ M} ; V_{\text{MgSO}_4} = 1,000 \text{ mL} ; C_{\text{BaCl}_2} = 0,03667 \text{ M} ; V_{\text{BaCl}_2(\text{add})} = 5,000 \text{ mL}$$

Tempo de Digestão (h)	$V_{\text{EDTA/Mg}}$ (mL)	$V_{\text{EDTA/Ba}}$ (mL)	$V_{\text{Ba/SO}_4}$ (mL)	C_{Mg} (M)	C_{SO_4} (M)
1,0	2,042	1,710	2,721	0,09979	0,09978
1,5	2,042	1,679	2,762	0,09979	0,1013
2,0	2,042	1,675	2,768	0,09979	0,1015

OBS.: Os valores de $V_{\text{EDTA/Mg}}$ e C_{Mg} (para os três diferentes tempos de digestão) representam o resultado obtido de uma mesma titulação de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado".

Analisando os dados experimentais obtidos, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- 1) Quanto maior a percentagem de etanol em

solução menor é o volume gasto de EDTA "tetra-neutralizado" para complexar quantitativamente os íons bário (excesso). Isto significa que temos menos íons bário livres em solução.

2) Quanto maior o tempo de digestão menor é a quantidade de íons bário livres em solução, o que leva a um consumo menor de EDTA "tetra-neutralizado". Neste caso, conclui-se que o aumento do tempo de digestão tornou-se, também, prejudicial ao método.

3) A melhor condição para a determinação simultânea de magnésio e sulfato é a adição de etanol 10% (v/v) e tempo de digestão de 1 hora (tempo gasto para o aquecimento e para esfriar à temperatura ambiente).

Nestas condições, conforme as Tabelas XXII e XXIII, encontraram-se os seguintes resultados, a partir da "média" de três determinações:

$$C_{Mg^{2+}} = 0,09981 \text{ M}$$

$$C_{SO_4^{2-}} = 0,09978 \text{ M}$$

Tendo sido utilizada uma solução de sulfato de magnésio padrão, 0,009984 M, pôde-se fazer uma estimativa do erro relativo a partir dos resultados acima e obteve-se:

$$\text{Er}(\text{Mg}^{2+}) = - 0,03 \%$$

$$\text{Er}(\text{SO}_4^{2-}) = - 0,06 \%$$

Neste estudo, a determinação de sulfato feita em meio aquoso-alcoólico, envolvendo a complexação de íons bário com EDTA "tetra-neutralizado", algumas anomalias foram observadas na curva potenciométrica na região que corresponde, aproximadamente, à metade do volume do ponto estequiométrico da titulação. Nesta região, onde existe excesso de íons bário em relação ao EDTA "tetra-neutralizado", observa-se a formação de um precipitado.

Com o intuito de estudar este fenômeno, foram feitas titulações de bário com EDTA "tetra-neutralizado", na presença de diferentes percentagens de etanol (v/v): 0, 10, 20, 30, 40 e 50. As curvas obtidas para 0 e 50% estão representadas na Figura 12.

Na presença de 30 - 50% (v/v) de etanol observou-se a existência de um salto potenciométrico menor e que corresponde à metade do volume do ponto estequiométrico (relativo à formação quantitativa de BaY^{2-}). Evidencia-se, então, a existência de um segundo complexo além do convencional 1:1.

FIGURA 12 - Curvas derivativas da titulação potenciométrica de 10,05 mL de BaCl_2 0,08068 M com EDTA "tetra-neutralizado" 0,1000 M na ausência e na presença de etanol 50 % (v/v)

Na região do primeiro salto potenciométrico ocorre formação de um precipitado, possivelmente Ba_2Y , conforme o equilíbrio III.7. Este dissolve-se em excesso de EDTA "tetra-neutralizado" antes de se alcançar o segundo ponto estequiométrico. O equilíbrio III.8 representa esse processo.

Observou-se, também, haver diferença no resultado da titulação de Ba^{2+} , com EDTA "tetra-neutralizado", em função do tempo de titulação ou dos incrementos de volume adicionados, o que afeta a cinética de formação e "destruição" da espécie Ba_2Y .

Com o objetivo de melhor caracterizar a formação do complexo binuclear, titulações condutométricas foram realizadas em diferentes percentagens de etanol e diferentes concentrações de bário e EDTA "tetra-neutralizado". As concentrações das soluções de bário e EDTA "tetra-neutralizado" utilizadas foram, respectivamente, 0,02/0,2; 0,02/0,4; 0,04/0,2 e 0,04/0,4 M. As percentagens (v/v) de etanol foram, para cada par de concentrações, 0, 10, 20, 30, 40 e 50. Em todos os casos observou-se a existência de dois pontos de inflexão das curvas de condutividade corrigida vs. volume de titulante, sendo que o primeiro corresponde à metade do segundo em volume. A Figura 13 mostra a curva de titulação de solução de bário, 0,02 M, com EDTA "tetra-neutralizado", 0,4 M, na presença de etanol 50% (v/v). Em todos os casos observa-se, também, a formação de

FIGURA 13 - Curva de condutividade corrigida vs volume do titulante. Titulação de 25,00 mL de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,02 M com EDTA "tetra-neutralizado" 0,4 M, na presença de etanol 50% (v/v).

precipitado na região do primeiro ponto e que este se dissolve lentamente com posterior adição de EDTA "tetra-neutralizado" até o segundo ponto de intersecção. Na primeira etapa da titulação condutométrica de Ba^{2+} com EDTA "tetra-neutralizado", tem-se o seguinte processo:

Como se vê, nesta etapa ocorre a troca das quatro cargas iônicas dos 2 Ba^{2+} por igual carga em 4 Na^{+} . A diferença de condutância é mínima, ficando os valores medidos praticamente constante. O pequeno teor da espécie Na_3HY , proveniente da solução titulante, compensa a ligeira diminuição que deveria ocorrer nesta troca, já que $\lambda_{\text{Ba}^{2+}}^{\circ} = 63,6 \text{ S.cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ e $\lambda_{\text{Na}^{+}}^{\circ} = 50,1 \text{ S.cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Na segunda etapa da titulação ocorre a reação da espécie neutra Ba_2Y para formar BaY^{2-} .

Nesta etapa é evidente um acentuado aumento de condutância pela conversão de uma espécie neutra (Ba_2Y) em uma espécie iônica (BaY^{2-}). Após esta etapa, continua a adição de eletrólito, o sal Na_4Y . A condutância continua aumentando, mas de maneira menos acentuada. Presume-se que o dobro da condutância molar da espécie BaY^{2-} é superior à condutância molar do complexante Y^{4-} .

É possível que este aumento menor de condutância se deva, por exemplo, à associação do ligante com o sódio, formando NaY^{3-} .

Para poder garantir a evidência da formação da espécie Ba_2Y , foram registradas algumas curvas termogravimétricas. Para isso, obteve-se o precipitado adicionando-se solução de EDTA "tetra-neutralizado" em uma solução de BaCl_2 na presença de etanol. O precipitado obtido foi separado por centrifugação e lavado várias vezes com etanol. A Figura 14, refere-se à curva termogravimétrica da espécie Ba_2Y . Para efeito de comparação, a Figura 15 mostra a curva termogravimétrica do BaCl_2 , supondo a precipitação deste devido à diminuição da solubilidade em meio aquo-alcoólico. Outra suposição seria a de o próprio EDTA ter precipitado também pela alteração do meio. A curva termogravimétrica do EDTA (sal dissódico) encontra-se na Figura 16.

Comparando as curvas termogravimétricas chega-se à conclusão, pelas percentagens de perda de massa, que realmente forma-se a espécie binuclear de bário com EDTA.

Deve-se, finalmente, mencionar que normalmente se considera característica do EDTA formar apenas complexos metal-ligante na proporção 1:1, como foi mostrado por Schwarzenbach⁽¹⁸⁴⁾. No entanto, os dados experimentais obtidos neste estudo mostram que, além da relação ideal 1:1, a espécie binuclear também pode se formar no curso de uma titulação. Encontra-se na literatura alguns exemplos de espécies binucleares que se formam em determinadas condições, como é o caso do níquel, que forma $\text{Ni}_2(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁸⁵⁾.

Voltando ao caso do Mg^{2+} e SO_4^{2-} , temos informações que o método foi utilizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) para determinação destes íons pelo

FIGURA 14 - Curva termogravimétrica simples e derivativa do suposto complexo Ba_2Y .

FIGURA 15 - Curva termogravimétrica simples e derivativa do sal
 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

FIGURA 16 - Curva termogravimétrica simples e derivativa do sal
 dissódico $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

desdobrando-se o método em duas etapas. Numa primeira alíquota determina-se diretamente magnésio. Numa segunda alíquota, adicionando-se solução padrão de bário determina-se a soma de Mg^{2+} e o excesso de Ba^{2+} . O método veio a substituir com vantagem a titulação convencional do magnésio e a análise gravimétrica do sulfato.

III.6 Determinação da Mistura de Cálcio e Magnésio

O método clássico para a determinação complexométrica da mistura de cálcio e magnésio baseia-se em determinar a soma dos dois íons em uma alíquota e em outra a concentração do magnésio, após a precipitação do cálcio como oxalato. A indicação do ponto final é feita com o indicador eriocromo T, em tampão de pH 10. A viragem se torna muito precária devido à formação do complexo de oxalato com magnésio⁽¹⁸⁶⁾, tornando o método pouco preciso.

A aplicação do EDTA "tetra-neutralizado" mostrou-se uma alternativa vantajosa no processo clássico. Para tanto, o mesmo procedimento é empregado para determinar a soma de magnésio e cálcio, mas com a indicação precisa potenciométrica ou, eventualmente, visual com fenolftaleína. A outra alíquota é tratada com oxalato de sódio, em vez do oxalato de amônio, para evitar a introdução do cátion NH_4^+ . O precipitado de CaC_2O_4 é, então, centrifugado para evitar a pós-precipitação de MgC_2O_4 . Em seguida, é retirada uma alíquota do centrifugado, para se titular com EDTA "tetra-neutralizado" o magnésio remanescente.

Com intuito de se desenvolver o método, iniciou-se este estudo verificando a interferência do íon oxalato nas titulações de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado".

Para tanto, foram feitas várias titulações de magnésio ao nível de 50 mM com EDTA "tetra-neutralizado" (100 mM), em diferentes concentrações de íons oxalato (0, 10, 20, 50, 70 e 100 mM). Os resultados destas titulações estão representados na Figura 17. Verifica-se nesta figura que o íon oxalato praticamente

FIGURA 17 - Curva normal (pH vs. V_{EDTA}) relativa à titulação de magnésio (50 mM) com EDTA "tetra-neutralizado" (100 mM), na presença de oxalato de sódio em diferentes concentrações.

não interfere nas titulações dos íons magnésio, pouco afetando o salto potenciométrico.

Assim, determinações completas (Mg^{2+} e Ca^{2+}) em concentrações próximas àsquelas encontradas na água do mar, isto é, aproximadamente 50 mM para Mg^{2+} e 10 mM para Ca^{2+} , foram efetuadas. Para isso, misturou-se 25,00 mL da solução de MgCl_2 (0,1076 M) e 4,984 mL da solução de CaCl_2 (0,08717 M) e levou-se a um volume final de 49,97 mL.

Retirou-se uma alíquota de 4,984 mL da mistura e titulou-se com EDTA "tetra-neutralizado". A uma outra alíquota de 25,00 mL da mistura adicionou-se 11,50 mL de solução saturada de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Após precipitação, centrifugou-se. Em seguida, uma alíquota (4,984 mL) do sobrenadante foi titulada com EDTA "tetra-neutralizado". Na Tabela XXIII estão representados os resultados encontrados em três determinações.

TABELA XXIII - Resultados experimentais das determinações da mistura (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e do Mg^{2+} (sobrenadante) com EDTA "tetra-neutralizado". Concentração esperada da mistura ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) = 0,06253 M. Concentração esperada de Mg^{2+} (sobrenadante) = 0,05383 M

Mistura ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) M	Sobrenadante Mg^{2+} , M	$\text{C}_{\text{Ca}^{2+}}$, M (por diferença)
0,06262	0,05398	0,008659
0,06263	0,05381	0,008820
0,06263	0,05404	0,008590
"Média"	$0,06263 \pm 6 \times 10^{-6}$	$0,008723 \pm 1 \times 10^{-4}$

Esta condição é, sem dúvida, desfavorável para o cálcio por ser uma diferença pequena de duas grandezas maiores. Assim o erro que afeta a análise do magnésio no 4^o algarismo significativo afeta o resultado do cálcio no 3^o algarismo, aumentando o erro relativo. O resultado médio foi satisfatório para o magnésio ($\pm 0,22\%$) e razoável para o cálcio (1,4%). Neste caso, porém, o valor médio de três determinações foi muito próximo do verdadeiro.

Com estes resultados, conclui-se que o método do EDTA "tetra-neutralizado" pode ser, com vantagens, empregado na determinação de cálcio e magnésio.

III.7 Definição da Curva Teórica da Titulação de Magnésio com EDTA "Tetraneutralizado"

Com o objetivo de avaliar e conhecer a participação dos diversos e possíveis equilíbrios envolvidos na titulação de um íon como magnésio com EDTA "tetraneutralizado", algumas simulações da curva de titulação foram efetuadas. Para isso, foram elaborados programas em linguagem BASIC (Apêndice).

Em qualquer processo analítico, é sempre importante conhecer os fundamentos do método. Com relação ao presente método complexométrico é desejável conhecer os parâmetros que influem nas características da curva potenciométrica de pH vs. volume do titulante contendo a espécie Y^{4-} , acompanhado de uma concentração bem menor da espécie HY^{3-} , como consequência da subneutralização". Na titulação de Mg^{2+} , por exemplo, dois aspectos gerais devem ser considerados para o cálculo da curva de titulação: 1) o balanço de massa que leva às composições do sistema durante a titulação e 2) os diversos equilíbrios envolvidos em cada etapa. No início, antes da adição do agente titulante, tem-se apenas a solução de íons Mg^{2+} . Sendo assim, o pH da solução é obtido através de ligeira hidrólise deste íon, controlada pelos seguintes equilíbrios:

Os valores das constantes acima foram retirados da literatura e devem sofrer mudanças com a força iônica do meio. Essa magnitude para uma condição experimental de titulação é apenas aproximada, mas pode ser suficiente para explicar um valor inicial de pH.

Ao se adicionar qualquer volume do titulante antes do ponto estequiométrico, deve-se considerar inicialmente a diluição do titulante bem como do titulado. Num tratamento simplificado considera-se, a princípio, a formação quantitativa da espécie MgY^{2-} , controlada pelo seguinte equilíbrio:

Um balanço de massa permite calcular a concentração de Mg^{2+} remanescente, a concentração do complexo MgY^{2-} e a concentração de HY^{3-} , que vem junto com o titulante. Todas estas concentrações são afetadas pela diluição sofrida. Pelo equilíbrio acima, referente ao íon comum Mg^{2+} , pode-se calcular a concentração de Y^{4-} . Esta concentração de equilíbrio é, então, substituída na conhecida equação do tampão (equação III.4), que aplicada ao presente sistema será igual a:

$$\text{pH} = \text{pK}_4 + \log \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} \quad \text{equação III.4}$$

No ponto estequiométrico não deve existir excesso do cátion Mg^{2+} ou excesso do íon Y^{4-} . Estas espécies, de concentração x, seriam calculadas pela dissociação do complexo (equil.III.12):

$$\frac{x^2}{[\text{Mg}^{2+}]} = \frac{1}{K_c} \quad \text{equação III.5}$$

sendo $x = [\text{Y}^{4-}] = [\text{Mg}^{2+}]$

Substituindo este valor na equação acima, tem-se o pH do ponto estequiométrico. Após o ponto estequiométrico, tem-se a espécie Y^{4-} remanescente, com ou sem efeito do íon comum HY^{3-} . Na condição de "subneutralização" calcula-se o pH por meio da equação do tampão (equação III.4), mas para o caso particular de 100% de "neutralização" sem excesso da espécie HY^{3-} , o pH deve ser calculado por meio da constante de hidrólise do íon Y^{4-} , representada pelo seguinte equilíbrio:

O valor da concentração de Y^{4-} , nesta condição, bem como na condição de "subneutralização", é calculada pela equação III.5.

Cabe, ainda, lembrar que todos estes equilíbrios devem ser tratados iterativamente pelo fato destes serem afetados mutuamente. Por exemplo, a concentração de Mg^{2+} de equilíbrio é perturbada pela dissociação do complexo, especialmente quando se aproxima do ponto estequiométrico, quando estas correções se tornam mais críticas. A alteração da concentração de Mg^{2+} afeta a

* Valor obtido, considerando $K_4 = 5,51 \times 10^{-11} \text{ M}^{(181)}$ e $K_w = 1,00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$

concentração de equilíbrio da espécie Y^{4-} . Por sua vez esta modifica o pH do meio por alterar a relação $[HY^{3-}]/[Y^{4-}]$.

Desta forma, após definirem-se os parâmetros nas etapas da titulação, simulou-se, com auxílio de um microcomputador (IBM-PC), uma titulação de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado", utilizando as constantes de equilíbrio da literatura e as condições de uma titulação feita experimentalmente. A Tabela XXIV relaciona os dados experimentais (exp) e os obtidos por meio da simulação utilizando o programa "TEO3E" (Apêndice).

TABELA XXIV - Dados obtidos experimentalmente (exp) e por meio da simulação ("TEO3E") da titulação de 4.984 mL de magnésio 0,1000 M com EDTA "tetra-neutralizado" 0,08790 M

V EDTA (mL)	pH (exp)	pH (teo)
0,000	6,22	6,22
0,155	5,90	6,23
0,311	5,50	6,24
0,466	5,51	6,26
0,622	5,52	6,27
0,777	5,53	6,28
0,933	5,54	6,30
1,09	5,55	6,31
1,24	5,55	6,32
1,40	5,56	6,34
1,56	5,57	6,35
1,71	5,58	6,36
1,87	5,59	6,38
2,02	5,60	6,39
2,18	5,61	6,40
2,33	5,63	6,42
2,49	5,64	6,43
2,64	5,66	6,45
2,80	5,68	6,47
2,95	5,69	6,48
3,11	5,71	6,50
3,27	5,73	6,52
3,42	5,75	6,53
3,58	5,77	6,55
3,73	5,80	6,57

TABELA XXIV - Continuação

V EDTA (mL)	pH (exp)	pH (teo)
3,89	5,82	6,60
4,04	5,85	6,62
4,20	5,88	6,64
4,35	5,91	6,67
4,51	5,94	6,70
4,66	5,99	6,74
4,82	6,03	6,78
4,98	6,09	6,83
5,13	6,17	6,88
5,29	6,28	6,96
5,44	6,47	7,08
5,60	6,99	7,32
5,75	8,91	9,60
5,91	9,33	10,0
6,06	9,53	10,2
6,22	9,66	10,4
6,37	9,75	10,5
6,53	9,82	10,5
6,69	9,87	10,6
6,84	9,92	10,6
7,00	9,96	10,7
7,15	10,0	10,7
7,31	10,0	10,7
7,46	10,1	10,8
7,62	10,1	10,8
7,77	10,1	10,8
7,93	10,1	10,8
8,08	10,2	10,9

Na Figura 18, encontra-se a comparação entre as curvas de titulação de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado" experimental e a simulada ("TEO3E").

Verifica-se na Tabela XXIV, que o pH (exp), relativo às primeiras adições do titulante é menor que o pH inicial, fato este não observado com os valores obtidos na simulação.

A diminuição do pH, nas primeiras adições do titulante, pode ser explicada pelo fato de que nesta

FIGURA 18 - Curvas de titulação de 4,984 mL de Mg^{2+} 0,1 M com EDTA "tetra-neu-tralizado" 0,08790 M experimental (exp) e simulada ("TEO3E")

etapa tem-se em solução uma quantidade relativamente elevada de íons magnésio livres e tem-se, também, a espécie HY^{3-} presente, proveniente da solução titulante não completamente "neutralizada".

Nesta condição tem-se, como citado no item III.1, a formação do complexo intermediário MgHY^- . Este, no decorrer da titulação, transforma-se no complexo MgY^{2-} (mais estável), que torna a solução relativamente mais ácida do que o esperado, como representado nos equilíbrios abaixo:

Sendo assim, tornou-se necessário considerar, também, estes equilíbrios no cálculo iterativo, de modo a obter a concentração da espécie HY^{3-} que satisfaça os equilíbrios III.16 e III.18.

Com estas considerações reformulou-se o programa da curva de titulação (TEO3E), incluindo um "malha" para obter a concentração de HY^{3-} que satisfaz os dois equilíbrios e, então, retorna-se aos equilíbrios definidos anteriormente (programa denominado "TEO5E", (Apêndice). Os dados obtidos nesta nova tentativa encontram-se na Tabela XXV.

TABELA XXV - Dados obtidos experimentalmente (exp) e por meio da simulação ("TE05E") da titulação de 4.984 mL de magnésio 0,1000 M com EDTA "tetra-neutralizado" 0,08790 M

V EDTA (mL)	pH (exp)	pH (teo)
0,000	6,22	6,22
0,155	5,90	5,08
0,311	5,50	5,07
0,466	5,51	5,07
0,622	5,52	5,07
0,777	5,53	5,07
0,933	5,54	5,07
1,09	5,55	5,07
1,24	5,55	5,08
1,40	5,56	5,08
1,56	5,57	5,08
1,71	5,58	5,08
1,87	5,59	5,08
2,02	5,60	5,09
2,18	5,61	5,09
2,33	5,63	5,09
2,49	5,64	5,09
2,64	5,66	5,09
2,80	5,68	5,10
2,95	5,69	5,10
3,11	5,71	5,11
3,27	5,73	5,11
3,42	5,75	5,11
3,58	5,77	5,12
3,73	5,80	5,13
3,89	5,82	5,13
4,04	5,85	5,14
4,20	5,88	5,15
4,35	5,91	5,17
4,51	5,94	5,18
4,66	5,99	5,20
4,82	6,03	5,24
4,98	6,09	5,28
5,13	6,17	5,33
5,29	6,28	5,43
5,44	6,47	5,59
5,60	6,99	6,01
5,75	8,91	9,60
5,91	9,33	10,0
6,06	9,53	10,2
6,22	9,66	10,4
6,37	9,75	10,5
6,53	9,82	10,5
6,69	9,87	10,6

TABELA XXV - Continuação

V EDTA (mL)	pH (exp)	pH (teo)
6,84	9,92	10,6
7,00	9,96	10,7
7,15	10,0	10,7
7,31	10,0	10,7
7,46	10,1	10,8
7,62	10,1	10,8
7,77	10,1	10,8
7,93	10,1	10,8
8,08	10,2	10,9

Verifica-se na Tabela XXV que os dados obtidos na simulação da curva de titulação, levando em conta os 5 equilíbrios, representam com maior exatidão as etapas da titulação, tanto no início quanto no ponto estequiométrico.

A Figura 19 representa a comparação entre as curvas de titulação de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado" experimental e simulada ("TE05E"), levando em conta os 5 equilíbrios, nas condições descritas anteriormente.

Ao comparar-se as Figuras 18 e 19, observa-se que houve uma melhora significativa quando se consideram os 5 equilíbrios. Entretanto, na Figura 19, ao comparar as curvas experimental e simulada, não se obtém ainda coincidência das mesmas.

Embora o tratamento tenha sido correto, o problema da curva calculada estaria supostamente ligado à magnitude das constantes de equilíbrio envolvidas. Comprovou-se que na etapa da titulação o pH era apreciavelmente afetado pela formação da espécie $MgHY^-$. Corrigiu-se o valor desta constante, modificando-se o valor da literatura, $190,5 \text{ M}^{-1}$ (181), para 47 M^{-1} . Este valor

FIGURA 19 - Curvas de titulação de 4,984 mL de Mg^{2+} 0,1 M com EDTA "tetrametilizado" 0,08790 M experimental (exp) e simulada ("TEO5E")

ajustado permitiu uma sobreposição perfeita da curva calculada com a experimental até o ponto estequiométrico, quando também se adotou um outro valor para pK_4 , com base na medida convencional de pH (atividade hidrogênionica) em condições experimentais, que se aproximavam do nível de concentração 0,1 M dos reagentes. Assim, com medidas de pH de uma titulação de solução de EDTA na forma de H_2Y^{2-} com solução de NaOH, chegou-se a um pK_4' condicional

$$K_4' = \frac{[Y^{4-}] \cdot a_{H^+}}{[HY^{3-}]} = 4,0 \times 10^{-10} \text{ M} \quad \text{equação III.6}$$

ao qual corresponde a um pK_4 aproximadamente igual a 9,40 e uma constante de hidrólise da ordem de $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, considerando K_w igual a $1,00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$.

Com estas considerações, retornou-se ao programa da curva de titulação (TE05E), incluindo estas duas constantes modificadas. Os dados obtidos nesta nova tentativa encontram-se na Tabela XXVI e na Figura 20.

TABELA XXVI - Dados obtidos experimentalmente (exp) e por meio da simulação ("TE05E") da titulação de 4.984 mL de magnésio 0,1000 M com EDTA "tetra-neutralizado" 0,08790 M

V EDTA (mL)	pH (exp)	pH (teo)
0,000	6,22	6,22
0,155	5,90	5,50
0,311	5,50	5,50
0,466	5,51	5,51
0,622	5,52	5,51
0,777	5,53	5,52
0,933	5,54	5,53

TABELA XXV - Continuação

V EDTA (mL)	pH (exp)	pH (teo)
1,09	5,55	5,53
1,24	5,55	5,54
1,40	5,56	5,55
1,56	5,57	5,56
1,71	5,58	5,56
1,87	5,59	5,57
2,02	5,60	5,58
2,18	5,61	5,59
2,33	5,63	5,60
2,49	5,64	5,61
2,64	5,66	5,62
2,80	5,68	5,64
2,95	5,69	5,65
3,11	5,71	5,66
3,27	5,73	5,68
3,42	5,75	5,70
3,58	5,77	5,71
3,73	5,80	5,74
3,89	5,82	5,75
4,04	5,85	5,79
4,20	5,88	5,82
4,35	5,91	5,85
4,51	5,94	5,89
4,66	5,99	5,93
4,82	6,03	5,99
4,98	6,09	6,05
5,13	6,17	6,15
5,29	6,28	6,27
5,44	6,47	6,46
5,60	6,99	6,87
5,75	8,91	8,77
5,91	9,33	9,22
6,06	9,53	9,42
6,22	9,66	9,55
6,37	9,75	9,65
6,53	9,82	9,73
6,69	9,87	9,79
6,84	9,92	9,84
7,00	9,96	9,88
7,15	10,0	9,92
7,31	10,0	9,95
7,46	10,1	9,98
7,62	10,1	10,0
7,77	10,1	10,0
7,93	10,1	10,1
8,08	10,2	10,1

FIGURA 20 - Curvas de titulação de 4,984 mL de Mg^{2+} 0,1 M com EDTA "tetra-neu-tralizado" 0,08790 M experimental (exp) e simulada ("TEO5E").

Constantes modificadas: $K_d = 47 \text{ M}^{-1}$ e $K_Y = 2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Observa-se na Figura 20 que com as duas constantes modificadas obteve-se, finalmente, excelente concordância entre a curva de titulação simulada e a experimental.

Após definir-se todos os equilíbrios envolvidos no sistema, cabe fazer algumas considerações sobre o efeito da percentagem de "neutralização" sobre o pH do ponto estequiométrico, fator importante para o uso de indicador ácido/base. Conforme foi visto, no ponto de equivalência forma-se um tampão entre a baixa concentração de equilíbrio de Y^{4-} com significativa concentração da espécie HY^{3-} . No caso particular de 100% de neutralização a hidrólise do íon Y^{4-} no equilíbrio é que define o pH do ponto estequiométrico. A Figura 21 mostra a variação de pH do ponto final calculado, para diferentes percentagens de neutralização, variando de 90% a 100%, para uma titulação ao nível de 0,1 M.

Observa-se que quando se aproxima do 100% de "neutralização" o pH do ponto estequiométrico muda acentuadamente. De qualquer modo a neutralização em torno de 98% a 99% é adequada à titulação utilizando a fenolftaleína como indicador.

Observação recente, mas ainda não analisada, mostra devidamente que a curva potenciométrica é assimétrica nas imediações de 100% de "neutralização" do EDTA. As condições de "subneutralização" diminuem o salto potenciométrico, mas fazem a curva tender progressivamente para uma curva simétrica, o que é muito vantajoso para o cálculo do ponto estequiométrico por segunda derivada. Cabe definir a percentagem de "neutralização" ideal que leva a uma curva realmente simétrica.

FIGURA 21 - Variação do valor do pH no ponto final vs. percentagem de "neutralização" de uma titulação ao nível de concentração 0,1 M.

IV. CONCLUSÕES FINAIS

IV. CONCLUSÕES FINAIS

- 1) O preparo do titulante a partir do sal dissódico $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não necessita chegar aos 100% de "neutralização". A preparação é simplificada ao tratar o sólido (sal dissódico do EDTA) com solução concentrada de NaOH, livre de carbonato, até um pH na faixa de 10,5 - 10,8, seguindo-se de sua padronização e estocagem em frasco de polietileno.
- 2) A padronização do titulante (EDTA "tetra-neutralizado") deve ser feita, preferencialmente, com soluções padrão de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 3) O ponto final da titulação migra para valores de pH mais baixos à medida que diminui a percentagem de "neutralização".
- 4) É possível estabelecer relação entre a massa do sólido ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o título da complexona pela concentração de hidróxido padrão, adicionado para formar Y^{4-} .
- 5) A titulação dos cátions alcalinos terrosos Ca^{2+} , Ba^{2+} e Mg^{2+} ocorre com curvas potenciométricas bem definidas até o nível de 5 mM.

- 6) A detecção do ponto final pode ser feita com fenolftaleína, sendo este método mais preciso quando comparado com o método padrão, clássico, com tampão de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ e detecção do ponto final com eriocromo T.
- 7) A determinação da mistura Ca^{2+} e Mg^{2+} e ainda a determinação simultânea de Mg^{2+} e SO_4^{2-} mostraram-se viáveis e precisas.
- 8) Houve grande evidência potenciométrica, condutométrica e preparativa da formação do complexo binuclear neutro, Ba_2Y , cuja contribuição máxima ocorre na região de metade do volume estequiométrico gasto pelo titulante para formar BaY^{2-} .
- 9) A curva de titulação pôde ser calculada por meio de 5 equilíbrios simultâneos, entre os quais um pK_4' igual a 9,4 e uma constante de formação igual a 47 M^{-1} para a espécie MgHY^- .

V. DETALHES EXPERIMENTAIS

V. DETALHES EXPERIMENTAIS

V.1. Aparelhagem e Procedimentos

V.1.1. Potenciometria

As titulações com EDTA "tetra-neutralizado" foram feitas inicialmente com um potenciômetro digital da Micronal, modelo B-375, com precisão de 0,001 unidades de pH, utilizando-se um eletrodo de vidro combinado também da Micronal, modelo 1.305.003.4 com o eletrodo de referência (Ag/AgCl) contendo solução 3,0 M de NaCl.

Foi adquirido um titulador automático da Metrohm, modelo 682, acoplado a um registrador modelo E 586 e um dosímetro, modelo 665 (bureta automática). Após esta aquisição, passou-se a utilizar este aparelho, em substituição ao potenciômetro da Micronal para as medidas experimentais finais deste trabalho.

A "neutralização" do agente titulante (EDTA) foi obtida por meio de titulação potenciométrica com solução padrão de NaOH preparada adequadamente, livre de CO_2 , padronizada potenciometricamente com biftalato de potássio.

Nestas condições, a um volume inicial de solução de um íon metálico (Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Ba^{2+}), adicionado com o auxílio de uma pipeta a uma célula Metrohm, introduz-se o eletrodo

de vidro. Após a estabilização do pH inicial, e empregando uma bureta de pistão, manual ou automática, inicia-se a titulação de complexação com adições sucessivas de EDTA "tetra-neutralizado". A cada adição mede-se o pH.

V.1.2. Método Visual (Fenolftaleína)

A titulação de um íon metálico (Ca^{2+} , Ba^{2+} ou Mg^{2+}) com EDTA "tetra-neutralizado", utilizando como indicador a fenolftaleína, foi realizada da forma convencional, ou seja, com a tomada de volume inicial de íon metálico igual a 25,0 mL, adicionando-se a esta solução 3 a 4 gotas do indicador e titulando a mesma com EDTA "tetra-neutralizado", até obter-se a mudança de coloração de incolor para rósea.

V.1.3. Condutimetria

As titulações condutométricas dos íons Ba^{2+} com EDTA "tetra-neutralizado" foram feitas utilizando um condutivímetro da Micronal, modelo B-330 e eletrodos de 1 cm², construídos neste Instituto. Em todas as titulações partiu-se de 25,0 mL de solução de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com adições sucessivas de solução de EDTA "tetra-neutralizado", empregando uma bureta de pistão.

V.1.4. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas dos sais de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do complexo binuclear, Ba_2Y , foram obtidas utilizando-se uma termobalança da Perkin-Elmer, modelo TGA 7, série DELTA. Empregando razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ no caso do sal de EDTA e do complexo binuclear e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para o $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Em todos os casos, foi mantida atmosfera dinâmica de ar comprimido e utilizado cadinho de platina. A massa de amostra do sal de EDTA e do complexo binuclear foi de aproximadamente 2,4 mg e, no caso do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi de aproximadamente 3,4 mg.

V.2. Soluções e Reagentes

Todos os reagentes empregados no presente trabalho foram de grau p.a. .

V.2.1. Sal Dissódico do Ácido Etilenodiamino- tetraacético (EDTA)

Através do sal dissódico do ácido etilenodiamino-tetraacetato ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de procedência Merck, aquecido a 80°C , foi preparada uma solução concentrada, 0,2 M, por simples tomada de massa e diluída com água bidestilada para 1 litro de solução. Esta solução foi guardada em frasco de polietileno e empregada na preparação da solução de EDTA "tetra-neutralizado".

V.2.2. Hidróxido de Sódio

A partir do hidróxido de sódio de procedência Merck, preparou-se uma solução concentrada de NaOH que, em repouso, sedimenta todo o carbonato existente por ser este insolúvel em solução concentrada de NaOH⁽³⁶⁾. Com a tomada de volume do sobrenadante após diluição, preparou-se uma solução 0,5 M e padronizou-se potenciométricamente com biftalato de potássio, utilizando-se eletrodo de vidro como indicador.

Esta solução foi guardada em frasco de

polietileno e utilizada na preparação da solução de EDTA "tetraneutralizado"

V.2.3. EDTA "Tetraneutralizado"

O procedimento inicial empregado para preparar uma solução de EDTA "tetraneutralizado" baseia-se em titular a solução de EDTA ou o próprio sal dissódico com solução de NaOH padronizada. Através do resultado desta titulação, por cálculo, encontra-se o volume adequado de NaOH necessário para "tetraneutralizar" a solução estoque de EDTA (sal dissódico).

Posteriormente, modificou-se o procedimento, adicionando-se diretamente ao sal dissódico de EDTA, solução de NaOH até atingir um pH na faixa de 10,5 - 10,8.

A solução resultante de EDTA "tetraneutralizado", em qualquer dos dois procedimentos, foi padronizada com solução padrão de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esta solução foi guardada em frasco de polietileno.

A partir desta solução estoque foram preparadas as demais soluções empregadas neste trabalho por meio de diluições adequadas da mesma.

V.2.4. Sulfato de Magnésio

Solução estoque de sulfato de magnésio 0,1 M foi

preparada a partir do sal de sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), de procedência Merck, por simples tomada de massa exatamente calculada e pesada deste sal, e diluída com água bidestilada para 1 litro de solução em balão volumétrico. A partir desta solução estoque, com adequadas diluições, foram preparadas as demais soluções de magnésio empregadas no presente trabalho.

Esta solução foi utilizada inicialmente na padronização da solução de EDTA "tetra-neutralizado".

V.2.5. Zinco

A solução padrão de zinco 0,1 M foi preparada a partir de aparas de zinco de procedência Merck. Após tratamento das mesmas, por simples tomada exatamente calculada e pesada, dissolveu-se em HNO_3 . Em seguida, esta solução foi diluída com água bidestilada para 1 litro de solução em balão volumétrico. Esta solução foi guardada em frasco de vidro e empregada na padronização da solução de EDTA (sal dissódico), pelo método clássico, utilizando tampão pH 10 ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$) e eriocromo T como indicador.

V.2.6. Cloreto de Bário

Solução estoque de cloreto de bário 0,1 M foi preparada a partir do sal de cloreto bihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de procedência Merck, por simples tomada de massa exatamente calculada e pesada deste sal, e diluída com água bidestilada para 1 litro de

solução em balão volumétrico. Esta solução foi empregada na padronização de EDTA "tetra-neutralizado" em substituição às soluções padrão de sulfato de magnésio e zinco.

A partir desta solução estoque, com adequadas diluições, foram preparadas as demais soluções de cloreto de bário empregadas no presente trabalho.

V.2.7. Cloreto de Cálcio

Solução estoque de cloreto de cálcio 0,1 M foi preparada a partir do sal de cloreto de cálcio de procedência Baker, por simples tomada de massa e diluição deste sal com água bidestilada para 1 litro de solução.

A partir desta solução estoque, com adequadas diluições, foram preparadas as demais soluções de cálcio empregadas no presente trabalho.

V.2.8. Cloreto de Magnésio

Solução estoque de cloreto de magnésio 0,1 M foi preparada a partir do sal de cloreto de magnésio de procedência Baker, por simples tomada de massa e diluição deste sal com água bidestilada para 1 litro de solução.

A partir desta solução estoque, com adequadas diluições, foram preparadas as demais soluções de magnésio empregadas no presente trabalho.

VI. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS
FUTUROS

VI. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O trabalho desenvolvido nesta tese resultou de uma idéia não totalmente explorada. Há ainda muito que fazer e novas possibilidades deverão surgir durante a continuidade dos trabalhos.

Consideremos alguns pontos que poderão servir de base para novos estudos.

1) A curva potenciométrica ao nível de 5 mM não es
a ainda bem delineada. É possível a diminuição desse limite, por
exemplo a 2 e 1 mM. Se o processo convencional de detecção do ponto
final não der certo, pode-se apelar para a linearização da curva
conforme Gran⁽¹⁸⁸⁾.

2) A percentagem de "neutralização" influi na
simetria da curva. Encontrar a percentagem de "neutralização" que
leva a uma curva realmente simétrica pode favorecer a titulação
potenciométrica. É possível que com apenas quatro pontos de medidas,
dois antes e dois depois do ponto estequiométrico, com volumes de
titulante correspondentes a valores de pH eqüidistantes do ponto
estequiométrico, se chegue a valores precisos do ponto final por
cálculo direto, pela segunda derivada. Os incrementos de volume
podem ser grandes, de 1 ou 2 mL, mas se tomados simetricamente do
ponto estequiométrico de uma curva simétrica, o erro fica
experimentalmente minimizado.

Esta afirmação é feita com base no uso de curvas
teóricas de titulação de ácido forte com base forte, em grande
diluição, ao nível de 10^{-3} e 10^{-4} M. É possível que a curva de
titulação com Y^{4-} , tornada simétrica, possa levar a bons resultados

para Mg^{2+} ao nível de 1 ou 2 mM.

3) O uso do EDTA "tetra-neutralizado" não foi, até o presente momento, aproveitado para cátions trivalentes, sujeitos a precipitações de hidróxidos ou sais básicos. Este problema surge no ajuste do pH inicial da titulação, por exemplo, pH 5. Nesta condição cátions de Fe^{3+} já se encontram hidrolisados na forma de $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, etc⁽¹⁸⁹⁾.

A solução deste problema seria iniciar a titulação em valores de pH mais baixo, 2,5 ou 3. Mas, sendo o titulante uma base, Y^{4-} , poderá também consumir íons H^+ para formar HY^{3-} . O problema talvez seja contornável da seguinte maneira: titulação até o valor de pH suficientemente baixo (por exemplo 4 a 4,5) em que o consumo de H^+ seja desprezível ou descontável com um branco; linearização tipo Gran com extrapolação do ponto estequiométrico de regiões onde o consumo de H^+ pelo titulante seja desprezível; uso de indicadores ácido/base (vermelho de metila ou metilorange) capaz de virar ainda em pH baixo. Uma outra alternativa seria complexar, inicialmente, os íons Fe^{3+} com oxalato e este sendo, em seguida, titulado com Y^{4-} em valores de pH mais elevados.

Todas estas condições operacionais são viáveis se a constante de formação MY^- for elevada, o que realmente ocorre com os cátions trivalentes. Sabe-se que o EDTA pode titulá-los em condições de pH baixos, no processo convencional. Usando o EDTA na forma de Y^{4-} , este titulante deve reagir preferencialmente com o M^{3+} antes de interagir com H^+ .

Os cátions trivalentes das terras raras (lantanídeos) não são propriamente hidrolisáveis, no sentido de se

associarem com íons OH^- formando complexos do tipo MOH^{2+} , $\text{M}(\text{OH})_2^+$, por serem cátions muito volumosos⁽¹⁸⁹⁾. O que ocorre é um produto de solubilidade muito baixo para formar $\text{M}(\text{OH})_3$. Por não se associarem tão fortemente com íons OH^- , podem suas soluções ficar livres de hidrólise em valores de pH na faixa de 5 e 6. Em pH 6 começaria a hidrólise⁽¹⁸⁹⁾. Assim sendo, seria possível a titulação desses cátions de terras raras com o EDTA "tetra-neutralizado".

4) A determinação da mistura cálcio e magnésio merece um estudo mais aprofundado e também suas aplicações em amostras reais de dolomitas e de água do mar.

5) Experiências preliminares mostraram a viabilidade da determinação indireta de sulfato, por análise do sulfato no sal de sulfato de magnésio, pela sua precipitação com solução padrão de cloreto de bário. Embora a formação de BaSO_4 seja um exemplo clássico de contaminação do precipitado, não se observou este problema no processo complexométrico proposto. Cabe analisar de maneira mais aprofundada estas titulações pelo seu enorme interesse prático de determinações em água do mar e nos seus concentrados salinos de evaporação, para se obter o cloreto de sódio, seguida de fracionamentos diversos para obtenção de outros sais. A preocupação está na presença de outros eletrólitos, contudo há evidências, em outros trabalhos do grupo, que a presença de magnésio evita outras contaminações da precipitação de BaSO_4 .

6) O EGTA é outra complexona de interessantes características para formar complexos normalmente mais estáveis que o EDTA. É particularmente interessante sua maior afinidade para o cálcio do que para magnésio. A diferença de comportamento frente a estes dois cátions é muito maior que aquele observado para o EDTA.

7) A idéia de usar ligantes derivados de ácidos fracos, na forma "neutralizada", é assunto aberto para outros sistemas além das complexonas. Metais trivalentes como as terras raras poderiam ser titulados potenciométricamente pelo ácido fosfórico "trineutralizado". Outro ânion trivalente é a complexona NTA, ácido nitrilotriacético. Na forma "trineutralizada" pode, também, ser empregado como titulante de metais trivalentes.

8) Uma outra extensão desta idéia de reagentes hidrolisáveis está baseada na discussão de complexos mistos. Titulantes mistos poderiam conter um ânion divalente juntamente com um ligante neutro bicoordenativo como a etilenodiamina (en). Considere-se a seguinte reação com cátion divalente em uma única etapa, com tal titulante misto:

Esta reação é entropicamente favorecida, levando à formação de espécie neutra, além da possível tendência de efeito sinérgico entre os ligantes, superando o efeito estático.

Outros ligantes aniônicos seriam o íon oxalato e o salicilato. O citrato ou fosfato como ânions trivalentes, juntamente com a etilenodiamina, poderiam titular cátions trivalentes. Nas imediações do ponto final da titulação ocorreria acentuada mudança de pH ou pela hidrólise do ânion (com o salicilato "bineutralizado") ou pela alcalinidade da amina.

Microtitulações poderiam usar aminas heterocíclicas como a 2,2' dipiridina onde a formação de complexos mistos poderá ser fortemente exaltada.

Com relação à formação de complexos mistos pode ser interessante usar o tiocianato em solução e etilenodiamina como titulante. O íon SCN^- é complexante fraco, frente ao Zn^{2+} e Cd^{2+} por exemplo. A concentração elevada deste ligante pode levar estes cátions ao número médio 2, onde deve predominar a espécie neutra $\text{M}(\text{SCN})_2$. O titulante introduzido na solução deve promover a precipitação da espécie neutra, por exemplo, $\text{Zn}(\text{en})(\text{SCN})_2$.

Tal tipo de titulação é condição nova, também não descrita na literatura. Simula, pela formação de complexos mistos, condições que se aproximam da filosofia do uso das complexonas.

9) Em todos os testes com o reagente EDTA "tetra-neutralizado", tomou-se o cuidado de prepará-lo com hidróxido praticamente livre de carbonato, o que é relativamente simples (A precaução experimental é preparar solução concentrada de NaOH para sedimentar o Na_2CO_3).

Não se fez ainda qualquer estudo para analisar o efeito de concentrações significativas do íon carbonato nestes padrões.

R E S U M O
E
A B S T R A C T

RESUMO

O presente trabalho, teve como objetivo, dar continuidade ao estudo apresentado na forma de dissertação de mestrado, utilizando a complexona EDTA, totalmente "neutralizada", na forma de Y^{4-} .

Na titulação de íons metálicos, a hidrólise acentuada deste ânion, Y^{4-} , causa um aumento marcante de pH após o ponto estequiométrico. Esta variação de pH pode ser acompanhada potenciometricamente, utilizando um eletrodo de vidro, ou visualmente com um indicador ácido/base como a fenolftaleína, em substituição a indicadores metalocrômicos.

Uma série de parâmetros foram considerados na preparação do reagente, sua armazenagem e padronização bem como os problemas ligados a percentagem de "neutralização".

Vários equilíbrios foram considerados no desenvolvimento de um programa em linguagem BASIC, para interpretar a curva teórica da titulação de Mg^{2+} com EDTA "tetra-neutralizado", na qual participam também espécies como $MgHY^-$, antes do ponto estequiométrico.

Um método complexométrico rápido e preciso foi desenvolvido com este titulante para determinar Mg^{2+} e SO_4^{2-} simultaneamente (este por método indireto para o excesso de íons Ba^{2+}) com viabilidade para ser aplicado em água do mar e em concentrados salinos. O método mostrou-se adequado, também, para a determinação da mistura Ca^{2+} e Mg^{2+} , em substituição ao método clássico com tampão e indicador metalocrômico, eriocromo T.

ABSTRACT

This thesis has the purpose to give continuity to a former study from the master dissertation, about the use of the complexon EDTA, totally "neutralized", as the species Y^{4-} .

During the titration of metallic cations the marked hydrolysis of the Y^{4-} anion causes a marked pH increase after the stoichiometric point. This change of pH can be followed potentiometrically with the glass electrode or by visual end point indication by an acid/base indicator as phenolphthalein instead of metalochromic indicators.

A serie of parameters were considered in the preparation of the titrant, its storage and standardization as well as problems related with the percent "neutralization".

Equilibria were considered and used in a computer program in BASIC language in order to interpret the theoretical titration curve. The species $MgHY^-$ was found in significant contribution before the end point.

A fast and precise complexometric method was developed with this titrant for Mg^{2+} and SO_4^{2-} simultaneously (this last by titration of excess of standard Ba^{2+} solution). The method has been found adequate to determine mixture of Ca^{2+} and Mg^{2+} instead of the classic method which uses a buffer and eriochrome T as indicator.

APÊNDICE

**PROGRAMA "TE03E" - Simulação da curva de titulação de magnésio com
EDTA "tetra-neutralizado", considerando apenas 3
equilíbrios**

```

CLS
PRINT
PRINT "ENTRAR CONCENTRACAO DA SOLUCAO DE EDTA";
INPUT CY
PRINT
PRINT
PRINT "ENTRAR CONCENTRACAO DA ES VOLUME DA ESPECIE HY";
INPUT HY
PRINT
PRINT

KC = 4.9E+08
KM = 3.63E-12
KY = 1.82E-04

PRINT "TITULACAO DE MAGNESIO COM EDTA TETRANEUTRALIZADO"
PRINT
PRINT
PRINT "ENTRAR CONCENTRACAO DE MAGNESIO";
INPUT CM
PRINT
PRINT "ENTRAR VOLUME DE MAGNESIO";
INPUT VM
PRINT
PRINT "ENTRAR VOLUME DE AGUA";
INPUT VW
PRINT
PRINT
PRINT
100 :PRINT : PRINT "Quantos volumes de EDTA";
INPUT J
PRINT: DIM VY(J), PH(J), H(J), O(J), P(J), L(J), W(J)
PRINT "Entrada dos dados": PRINT
FOR I=1 TO J
PRINT TAB(20); "VY "; I; : INPUT VY(I)
    NM=CM*VM
    NY=CY*VY(I)
    VT=(VM+VY(I)+VW)
    IF NY=0 THEN GOTO 1000
    IF NY<NM THEN GOSUB 2000: GOTO 5000
    IF NY=NM THEN GOSUB 3000: GOTO 5000
    IF NY>NM THEN GOTO 4000
160: NEXT I
FOR G=1 TO 40
    LPRINT "=";
NEXT G
LPRINT
LPRINT
LPRINT TAB(5); "VOL. de EDTA"; TAB(35); "pH"
LPRINT

```

PROGRAMA "TE03E" - CONTINUAÇÃO

```

FOR G=1 TO 40
    LPRINT "=";
NEXT G
LPRINT
FOR I=1 TO J
    LPRINT TAB(9);VY(I); TAB(32); PH(I)
NEXT I
LPRINT
FOR G=1 TO 40
    LPRINT "=";
NEXT G
LPRINT
END
1000: CM = NM/VT: H(I)=(-KM+SQR(KM*KM+4*KM*CM))/2
    PH(I)=-.4342944*LOG(H(I))
    PH(I)=INT(PH(I)*1000+.5)/1000
GOTO 160
2000: M=(NM-NY)/VT
    MY=NY/VT
    CH = (CY*VY(I))/VT
RETURN
3000: MY=NM/VT
    M=0
    CH = (CY*VY(I))/VT
RETURN
4000: Y=(NY-NM)/(VT)
    CH=(HY*VY(I))/VT
    A=(-(CH+KY)+SQR((CH+KY)*(CH+KY)+(4*KY*Y)))/2
    PH(I)=14-(-0.4342944*LOG(A))
    PH(I)=INT(PH(I)*1000+0.5)/1000
    GOTO 160
5000: B=1:C=1:Z=1
5010: L(I)=(B+1E-30)
    O(I)=-LOG(L(I))
    O(I) = INT(O(I)*10000+0.5)/10000
E= KC*(M+Y-C-B):F = KC*(M*C+B*Y-M*Y+B*C)+MY
A=(-E+SQR(E*E+4*F*KC))/(2*KC)
B=(-(KM)+SQR((KM)*(KM)+4*(KM*A+KM*M)))/2
C=(-(KY+CH)+SQR((KY+CH)*(KY+CH)+4*(KY*A+KY*Y)))/2
H(I)=(B+1E-30)
P(I) = -LOG(H(I))
P(I) = INT(P(I)*10000+0.5)/10000
IF P(I)=O(I) THEN GOTO 6000
GOTO 5010
6000: PH(I)= -.4342944*LOG(B)
    PH(I)= INT(PH(I)*1000+.5)/1000
GOTO 160

```

PROGRAMA "TEOSE" - Simulação da curva de titulação de magnésio com
 EDTA "tetraneutralizado", considerando 5
 equilíbrios

```
CLS
PRINT
PRINT "ENTRAR CONCENTRACAO DA SOLUCAO DE EDTA";
INPUT CY
PRINT
PRINT
PRINT "ENTRAR CONCENTRACAO DA ESPECIE HY";
INPUT HY
PRINT
PRINT "TITULACAO DE MAGNESIO COM EDTA TETRANEUTRALIZADO"

KC=4.9E+08
KM=3.63E-12
KY=1.82E-4
KI=190.5
KD=2.70E-2
KH=1/KM

PRINT
PRINT
PRINT "ENTRAR CONCENTRACAO DE MAGNESIO";
INPUT CM
PRINT
PRINT "ENTRAR VOLUME DE MAGNESIO";
INPUT VM
PRINT
PRINT "Entrar volume de agua";
INPUT VW
PRINT
PRINT
PRINT
10 :PRINT : PRINT "Quantos volumes de EDTA";
INPUT J
PRINT: DIM VY(J),PH(J),H(J),F(J),L(J),O(J),P(J),E(J),K(J)
PRINT "Entrada dos dados":PRINT
FOR I=1 TO J
PRINT TAB(20);"VY ";I;:INPUT VY(I)
  NM=CM*VM
  NY=CY*VY(I)
  VT=(VM+VY(I)+VW)
  IF NY=0 THEN GOTO 100
  IF NY<NM THEN GOSUB 200: GOTO 500
  IF NY=NM THEN GOSUB 300: GOTO 500
  IF NY>NM THEN GOTO 400
16: NEXT I
FOR P=1 TO 40
  LPRINT "=";
NEXT P
LPRINT
LPRINT
LPRINT TAB(5);"VOL. de EDTA"; TAB(35);"pH"
LPRINT
```

PROGRAMA "TE05E" - CONTINUAÇÃO

```

FOR P=1 TO 40
    LPRINT "=";
NEXT P
LPRINT
FOR I=1 TO J
    LPRINT TAB(9);VY(I); TAB(32); PH(I)
NEXT I
LPRINT
FOR P=1 TO 40
    LPRINT "=";
NEXT P
LPRINT
END

100: CM = NM/VT: H(I)=(-KM+SQR(KM*KM+4*KM*CM))/2
    PH(I)=-.4342944*LOG(H(I))
    PH(I)=INT(PH(I)*1000+.5)/1000
GOTO 16
200: M=(NM-NY)/VT
    MY=NY/VT
    CH =(VY(I)*HY)/VT
RETURN

300: MY=NM/VT
    M=(SQR(MY/KC))
    CH= (VY(I)*HY)/VT
RETURN

400: Y=(NY-NM)/(VT)
    CH=(HY*VY(I))/VT
    A=(-(CH+KY)+SQR((CH+KY)*(CH+KY)+(4*KY*Y)))/2
    PH(I)=14-(-0.4342944*LOG(A))
    PH(I)=INT(PH(I)*1000+0.5)/1000
GOTO 16

500: HA= CH/100
600: HA= HA+(HA/100)
    GOSUB 700
    IF HT<CH THEN 600 ELSE 800
800: HA = HA-(HA/500)
    GOSUB 700
    IF HT>CH THEN 800 ELSE 900
900: HA = HA + (HA/1000)
    GOSUB 700
    IF HT<CH THEN 900 ELSE 1000
1000: HA= HA - (HA/2000)
    GOSUB 700
    IF HT>CH THEN 1000 ELSE 1200

700: E(I) = (KI*HA*M)/(1+KI*HA)
    F(I) = (-(MY+KD*HA)+SQR((MY+KD*HA)*(MY+KD*HA)+(4*KD*HA*M)))/2
    HT = HA+E(I)+F(I)

```


PROGRAMA "TE05E" - CONTINUAÇÃO

RETURN

```
1200: M= M-E(I)-F(I): MY= MY+F(I):K(I)= HT-E(I)-F(I)
1205: B=1:C=1
1210:   L(I)=(B+F(I))
        O(I)= -LOG(L(I))
E= KC*(M+Y-C-B): F= KC*(M*C+B*Y-M*Y+B*C)+MY
A= (-E+SQR(E*E+4*F*KC))/(2*KC)
B=(-(KM)+SQR((KM)*(KM)+4*(KM*A+KM*M)))/2
C= (-(KY+K(I))+SQR((KY+K(I))*(KY+K(I))+4*(KY*A+KY*Y)))/2
H(I) = (B+F(I))
        P(I) = -LOG(H(I))
        IF P(I)=O(I) THEN 2000 ELSE 1210

2000: PH(I)= -0.4342944*LOG(H(I))
        PH(I) = INT (PH(I)*1000+0.5)/1000

GOTO 16
```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. L.A. Azevedo, Problemas Analíticos nas Águas-mães das Salinas do Rio Grande do Norte - Um Método Potenciométrico para Determinação Volumétrica do Sulfato, São Paulo (1986) / Tese de Doutorado - Instituto de Química da USP.
2. M.V. Rossi, Método Alternativo para a Determinação Complexométrica de Magnésio. Influência do Volume nas Titulações Potenciométricas, São Paulo (1986) / Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da USP.
3. G. Schwarzenbach, Schweiz. Chem. Ztg. Tech. Ind., 28, 377 (1945). Apud: ref. 33.
4. G. Beroz e C. Christen, Anales Soc. Cient., Argentina, Sección Santa Fé, 7, 33 (1935).
5. M.P. Babko e V.T. Chuiko, Zavodskaya Lab., 5, 1512 (1936). Apud: C.A. 31 2961⁵ (1937).
6. M.I. Mdivani, Lab. Prakt. (USSR) n^o 2-3, 36 (1939). Apud: C.A. 33 7234⁷ (1939).
7. G. Donatelli, Ann. Chim. Appl., 28, 122 (1938).
8. P. Vukulov, Zavodskaya Lab., 8, 494 (1939). Apud: C.A. 34 1591¹ (1940).
9. J.R. Pacheco e F.B. López Rubio, Ion, 5, 516 (1945). Apud: C.A. 40 2084⁵ (1946).
10. L.J. Hardin e W.H. Maclutire, J. Assoc. Agr. Chem., 32, 139 (1949).
11. B. Glöckner e I. Gerhardt, Osterr. Chem.-Ztg, 49, 127 (1948). Apud: C.A. 44 478^h (1950).

12. T. Akiyama e M. Fujiwara, J. Pharm. Soc. Japan, 73, 785 (1953). Apud: C.A. 47 12112^g (1953).
13. P.N. Grigor'ev, Zavodskaya Lab., 6, 238 (1937). Apud: C.A. 31 6129⁵ (1937).
14. N.A. Freze, Zavodskaya Lab., 6, 756, (1937). Apud: C.A. 31 8423¹ (1937).
15. D. ProckeeJ.Mickal, Collect. Czech. Chem. Commun., 10, 20 (1938). Apud: C.A. 32 3289^o (1938).
16. G.F. Smith e R.L. May, J. Am. Ceram. Soc., 22, 31, (1939).
17. W. Daubner, Tonind-Ztg, 68, 183, (1944). Apud: C.A. 44 9862^d (1950).
18. B. Merville e J. Dequidt, Bull. Soc. Pharm. Lille, n^o 2, 18 (1947). Apud: C.A. 42 8105^b (1948).
19. H. Flaschka e B. Glöckner, Osterr. Chem. - Ztg, 50, 126 (1949). Apud: C.A. 44 5270^f (1950).
20. H. Flaschka, Monatsh., 80, 506 (1949).
21. P. Richter, Chem. Tech., 1, 193 (1949). Apud: C.A. 44 6762^f (1950).
22. J.P. Mehlig e B.E. Buell, Chemist Analyst, 39, 76 (1950).
23. J.P. Phillips e F.J. O'Hara, Anal. Chem., 23, 535 (1951).
24. B. Singh et al., Research Bull. Panjab Univ., n^o 41, 205 (1953). Apud: C.A. 48 10478^f (1954).
25. G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 29, 1338 (1946).
26. W. Biedermann e G. Schwarzenbach, Chimia (Switz), 2, 56 (1948)

27. G. Schwarzenbach e W. Biedermann, Helv. Chim. Acta, 31, 459 (1948).
28. G. Schwarzenbach e W. Biedermann, Helv. Chim. Acta, 31, 331 (1948).
29. G. Schwarzenbach e W. Biedermann, Helv. Chim. Acta, 31, 456 (1948).
30. R. Pribil, Applied Complexometry, Pergamon Press, Oxford (1982) [Pergamon series in Analytical Chemistry, v.5].
31. G. Schwarzenbach, Anal. Chim. Acta, 7, 141 (1952).
32. G.W. Lewis, J. Franklin Inst., 226, 298 (1938). Apud: ref. 31.
33. F. J. Welcher, The Analytical Uses of Ethylenediamine-tetraacetic Acid, Princeton, NJ, D. Van Nostrand, (1958).
34. H.A. Flaschka, EDTA Titration, Pergamon Press, New York (1969).
35. G. Schwarzenbach, Complexometric Titrations, Interscience, New York (1960).
36. A.I. Vogel et al., Análise Inorgânica Quantitativa, Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1980).
37. O.A. Oehlweiler, Química Analítica Quantitativa, vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (1982).
38. I.M. Kolthoff et al., Quantitative Chemical Analysis, The McMillan, New York (1971).
39. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., 4, 72 (1950).
40. D. Betteridge e H.E. Hallan, Modern Analytical Methods, The Chemical Society, London (1972).

41. H.A. Flaschka, Mikrochim. Acta, 40, 21 (1952).
42. J.R. Munger et al., Anal. Chem., 22, 1455 (1950).
43. C.H. Culberson e C.L. Washburne, Anal. Chem., 52, 591 (1980).
44. G. Schwarzenbach e H. Gysling, Helv. Chim. Acta, 32, 1314 (1949).
45. G. Schwarzenbach e W. Biedermann, Helv. Chim. Acta, 31, 678 (1948).
46. Z. Zalessky e L.A. Voinovistsch, Keram.Z., 12, 491 (1960).
Apud: ref. 78.
47. Z. Zalessky et al., Anal. Chim. Acta, 23, 523 (1960).
48. Z. Zalessky et al., Ind. Ceram., n^o 529, 125 (1961). Apud:
ref. 78.
49. A.G.C. Morris, Anal. Chem., 33, 599 (1961).
50. H. Diehl e J.L. Ellingboe, Anal. Chem., 28, 882 (1956).
51. R. Belcher et al., Talanta, 1, 238 (1958).
52. V. Tichomirova et al., Geo. Pruzkum, 2, 313 (1960).
53. C.W. Gehrke, J. Assoc. Offic. Agric. Chem., 44, 255 (1961).
54. B. Bieber e Z. Vecera, Chem. Anal. (warsaw), 6, 17 (1961).
Apud: ref. 78.
55. E.A. Bozhevol'nov e S.U. Kreeingol'd, J. Anal. Chem USSR, 17,
560 (1962).
56. A. Fedorov et al., Zavodskaya Lab., 29, 794 (1963). Apud:
ref. 78.

57. E. Rauterberg et al., Düng-Bodenkunde, 88, 14 (1960). Apud: ref. 78.
58. R.O. Ashby e M. Roberts, J. Lab. Clin. Med., 49, 958 (1957).
59. P. Povondra e F. Elias, Hutnicke Listy, 17, 665, (1962). Apud: ref. 78.
60. I. Matsui, Bunseki Kagaku, 10, 183 (1961). Apud: ref.82.
61. I.S. Mustafin e E.S. Kruchkova, J. Anal. Chem. USSR, 15, 20 (1960).
62. E.S. Kruchkova e I.S. Mustafin, Zavodskaya Lab., 27, 668 (1961). Apud: ref. 78.
63. L.V. Vladimirov e M.N. Shul'gina, Zavodskaya Lab., 28, 548 (1962). Apud: ref. 78.
64. P.F. Lott e K.L. Cheng, Chemist Analyst, 46, 30 (1957).
65. H.V. Malmstadt e T.P. Hadjiioannov, J. Agric. Food Chem., 7, 618 (1959).
66. G.P. Hildebrand e C.N. Reilley, Anal. Chem., 29, 258 (1957).
67. B.M. Tucker, Analyst, 82, 284 (1957).
68. V.D. Konkin e V.L. Zhikhaneva, Zavodskaya Lab., 30, 31 (1964). Apud: ref. 78.
69. D. Colstein, Anal. Chim. Acta, 21, 339 (1959).
70. P. Klein e V. Skrivanek, Rudy, n^o 10 (1961), p. 9. Apud: ref. 78.
71. M. Vrchlabsky e A. Okac, Collect. Czech. Chem. Commun., 27, 246 (1962).

72. V. Skrivanek e P. Klein, Chem. Listy, 56, 1110 (1962). Apud: ref. 78.
73. J. Patton e W. Reeder, Anal. Chem., 28, 1026 (1956).
74. I.B. Rate e B.I. Robinson, J. Marine Res., 17, 390 (1958). Apud: ref. 78.
75. C.A. Baugh et al., Anal. Chem., 33, 1804 (1961).
76. K. Böhler, Schweiz. Med. Wochenschr., 86, 68 (1956). Apud: ref. 78.
77. L. Meites, Handbook of Analytical Chemistry, McGraw Hill Book, New York (1982).
78. V.N. Tikhonov, J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.), 20, 194 (1965).
79. R. Pribil, Chem. Listy, 47, 1333 (1953). Apud: ref. 78.
80. I.A. Ritchie, Analyst, 80, 402 (1955).
81. A. Kenickova et al., Collect. Czech. Chem. Commun., 21, 1599 (1956). Apud: ref. 78.
82. M.V. Liberman, Zavodskaya Lab., 24, 147 (1958). Apud: ref. 78.
83. V.D. Konkin, Byull. Nauchno.-Tekhn. Inform. Ukc. n.-i. Inst. Netalov., n^o 8, 111 (1958). Apud: ref. 78.
84. V.D. Konkin, Zavodskaya Lab., 24, 1181 (1958). Apud: ref. 78.
85. Tuan Ch'ing-An, Huasüeh Shichieh, 13, 527 (1958). Apud: ref. 78.
86. A.A. Abdel Rachnem e A.S. Moustafa, Anal. Chim. Acta, 21, 379 (1959).

87. V. Tomer-Carilla e A.R. Cuarez, Ciencia (México), 24, 204 (1959).
88. V.A. Akhonen, Tr. Karel'Sk. Fl. AN SSSR, 2 (1959), p. 292. Apud: ref. 78.
89. M. Miscicka e I. Bober, Erlo i Ceram., 11, 60 (1960). Apud: ref. 78.
90. I'an Ch'in Lin et al., Wuhan Tasyueh Tzujan K'ohsueh Suehpao, n^o 2 (1960). Apud: ref. 78.
91. I. Endo, Kh. Takagi. Bunseki Kagaku, 9, 988 (1960). Apud: ref. 78.
92. I.V. Bogdanova, Zavodskaya Lab., 26, 1181 (1960). Apud: ref. 78.
93. E. Köros, Ann. Univ. Scient. Budapest. Sec. Chim., 2, 263 (1960). Apud: ref. 78.
94. Á.D. Behel e J. Pendley, Anal. Chem., 32, 1051 (1960).
95. I. Bucieviz et al., Inst. Adlewn, 10, 20 (1961). Apud: ref. 78.
96. O.V. Datsenko, Zavodskaya Lab., 28, 279 (1962). Apud: ref. 78.
97. V.F. Luk'yanov et al., J. Anal. Chem. USSR, 17, 931 (1962).
98. V. Tichomirova e O. Simackova, Chem. Listy, 50, 1925 (1956). Apud: ref. 78.
99. M.M. Sochevanova e V.G. Sochevanova, Zavodskaya Lab., 26, 543 (1960). Apud: ref. 78.
100. P. Povondra e R. Pribil, Collect. Czech. Chem. Commun., 26, 2164 (1961).

101. V.D. Konkin e V.I. Zhikhareva, Complexometric Analysis (in Russian) Gostekhnizdat, Ukr. SSR, Kiev (1962). Apud: ref. 78.
102. M.M. Sochevanova, Zavodskaya Lab., 29, 143 (1963). Apud: ref 78.
103. È.A. Ostroumov, The Use of Organic Bases in Analytical Chemistry. (in Russian), Izd AN SSSR, Moscow (1959).
104. Akahana, Tanaka, Nippon Kagaku Zasshi, 77, 40 (1956). Apud: ref. 78.
105. G.A. Solomin e N.G. Fresenko, Byull. Nauchno-Tekn Inform. M-vo Geol. i Okhrany Nedr SSSR, n^o 4 (32) 71 (1961). Apud: ref. 78.
106. J.P. Rosenburg, Rev. Bras. Quim, 57, 343 (1964).
107. N.A. da Garcia et al., An. Esc. Super. Agric. Luiz de Queiroz, 21, 219 (1964).
108. N.A. da Garcia et al., An. Esc. Super. Agric. Luiz de Queiroz, 22, 153 (1965).
109. A.A. Popovtseva, Tr. Komi Fil. (Akad. Nauk SSSR), 14, 1 (1965). Apud: C.A. 66 10229^h (1967).
110. J. Wydra, Nafta (Zagreb), 22, 325 (1966). Apud: C.A. 66 111237^q (1967).
111. H. Hadorn e W. Beetschen, Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg, 57, 240 (1966). Apud: C.A. 66 54294^e (1967).
112. A. Kizyk e M. Merches, Repub. Soc. Rom. (Com. Geol. Stud. Teh. Econ., Ser. B), 44, 15 (1966). Apud: C.A. 66 111238^r (1967).
113. B. Van=Raij, Bragantia, 25, 317 (1966).

114. N.A. da Gloria et al., Rev. Agr. (Piracicaba, Brasil), 42, 65 (1967).
115. B.J. Szabo, Bull. Mar. Sci, 17, 544 (1967). Apud: C.A. 68 72120^r (1968).
116. G. Palyi, Magy. Kem. Foly., 73, 320 (1967). Apud: C.A. 67 93854^c (1967).
117. V.N. Alferova et al., Khim. Prom-st. Ukr., 1, 49 (1967). Apud: C.A. 66 101335^f (1967).
118. N.V. Syudmak, Vopr. Med. Khim., 13, 86 (1967). Apud: C.A. 66 73169^j (1967).
119. E. Pavlikova e D. Weiss, Sb. Pr. Ustavu Vyzk. Rud, 6, 244 (1967). Apud: C.A. 69 15736^t (1968).
120. R.C. Nigam, Fresenius' Z. Anal. Chem., 237, 351 (1968).
121. J. Gelo, Przegl. Papier., 24, 73 (1968). Apud: C.A. 69, 11537^f (1968).
122. J. Cotte e M.L. Gielfrich, Bull. Sci. Bretagne, 43, 17 (1968). Apud: C.A. 71 27168^p (1969).
123. Lan-Ti Li, Nung Yeh Yen Chiu, 17, 46 (1968). Apud: C.A. 73 117050^q (1970).
124. T.A. Kiss e M.T. Suranyi, Mikrochim. Acta, 5, 1102 (1968).
125. C. Fuster=Monescillo, Inform. Quim. Anal., 22, 107 (1968) Apud: C.A. 70 2475^c (1969).
126. M.J. Silverio e M. de Lourdes Freire, Tecnica, 43, 40 (1968). Apud: C.A. 70 16795^u (1969).
127. T.A. Kiss e D.I. Knezevic, J. Microchem., 13, 459 (1968).

128. G. Matelli e V. Vicentini, Allum. Nuova Met., 37, 343 (1968). Apud: C.A. 70 73914^f (1969).
129. N.V. Syudmak, Lab. Delo, 1, 59 (1969). Apud: C.A. 70 65041^d (1969).
130. V. Mareska, Talanta, 16, 1486 (1969).
131. L. Ferencova, Stavivo, 47, 156 (1969). Apud: C.A. 71 108733^v (1969).
132. A.I. Cherkessov et al., USSR SU PAT. 23448, (1969). Apud: C.A. 71 35757^v (1969).
133. J. Gelo, Przegh. Papier., 26, 293 (1969). Apud: C.A. 74 43668^u (1971).
134. P.P. Naidu e C.A. Sastry, Fresenius' Z. Anal. Chem., 253, 206 (1971).
135. V. Vaneck, Rostl. Vyroba, 17, 171 (1971). Apud: C.A. 75 4637^j (1972).
136. W. Groeskreutz, Fresenius' Z. Anal. Chem., 258, 208 (1972).
137. R. Garcia-Villanova e J.S. de Buruaga y Lerena, Ars Pharm., 13, 41 (1972).
138. E.M. Gel'man, Anal. Metody Geokhim. Irsled., Mater Geokhim. Konf. 4th (CONFERENCE PROCEEDING), Leningrad, USSR, (1972), p.41. Apud: C.A. 80 115716^g (1974).
139. A. Tronca, Rass. Chim., 24, 120 (1972). Apud: C.A. 77 147294^x (1972).
140. I.E. Krasnova, USSR SU PAT. 340964, (1972). Apud: C.A. 77 149402^e (1972).

141. V.K. Amar e V.M. Bhuckar, J. Chem. Indian, 10, 557 (1972).
Apud: C.A. 77 159841^m (1972).
142. A.N. Levkovich, Zavodskaya Lab., 38, 1416 (1972). Apud: C.A. 78 52170^k (1973).
143. D. Karageorgiev, Pochvozn. Agrokhim., 7, 25 (1972). Apud: C.A. 79 15344^v (1973).
144. T.Wasserman e A. Basch, J. Text. Res., 43, 83 (1973). Apud: C.A. 78 148821^z (1973).
145. I. Ya Karbach et al., Lab. Delo, n^o 3, 169 (1974). Apud: C.A. 81 22852^d (1974).
146. J. Catasus e O.E. Ramirez, Rev. CENIC, Cienc. Fis., 5, 307 (1974). Apud: C.A. 83 30512^z (1975).
147. N. Tonchev et al., Tr. Nipkti Cherna Met., 7, 247 (1974).
Apud: C.A. 83 107775^x (1975).
148. B.W. Budesinsky, J. Microchem., 20, 17 (1975). Apud: C.A. 83 21839^j (1975).
149. D.N. Sahai, Technology (Sindri, India), 11, 420 (1974).
Apud: C.A. 84 53526^s (1976).
150. I.G. Sobornikova, Izv. Sev.-Kavk. Nauchn. Tsentra Vyssh. Shk., Ser. Estestv. Nauk., 3, 69 (1975). Apud: C.A. 84 159210^z (1976).
151. A.A. Norvaisha e A. Morkeviciute, Metody Biokhim., Mater. S'ezdu Biokhim. Lit. SSR, 2nd (CONFERENCE PROCEEDING). Vilnius, USSR (1975). Apud: C.A. 88 4801^h (1978).
152. M.D.A. Jiménez et al., Anal. Chem., 47, 512 (1975).
153. Ya. Stabryn, J. Anal. Chem. USSR, 31, 2263 (1976).

154. L.A. Pozdnyakova, Eksp. Ekol. Morsk. Bespozvon., Mater. Simp. (CONFERENCE PROCEEDING), Vladivostok, USSR (1976). Apud: C.A. 89 102923^h (1978).
155. R. Borisova-Pangarova e E. Mitropolitska, Dokl. Bolg. Akad. Nauk, 30, 395 (1977). Apud: C.A. 87 94962^m (1977).
156. J. Adam e R. Pribil, Hutn. Listy, 32, 359 (1977). Apud: C.A. 88 44402^d (1978).
157. R. Pribil e J. Adam, Talanta, 24, 177 (1977).
158. R. Pribil e J. Adam, Talanta, 26, 154 (1979).
159. Tran Tu Hieu et al., Tap. San Hoa Hoc, 17, 21 (1979). Apud: C.A. 92 176864^y (1980).
160. S. Banerjee e R.K. Dutta, Talanta, 27, 212 (1980).
161. B.C. Sinha e S.K. Roy, Analyst, 105, 720 (1980).
162. S.A. Langerman e S.I. Shestopalova, Khim. Prom-st., Ser.: Metody Anal. Kontrolya Kach. Prod. Khim. Prom-sti., n^o 11, 32 (1980). Apud: C.A. 94 138334^j (1981).
163. Wang Chi-Hsiang et al., Fen Hsi Hua Hsuzh, 8, 514 (1980). Apud: C.A. 95 143476^g (1981).
164. S. Dasgupta e B.C. Sinha, Trans. Indian Ceram. Soc., 39, 94 (1980). Apud: C.A. 96 154587^r (1982).
165. L.A. Bondareva e L.I. Gracheva, Khim. prom-st, ser.: Prom-st. Gornokhim. Syr'ya, n^o 3, 11 (1981). Apud: C.A. 96 154612^v (1982).
166. B.C. Sinha e S.K. Roy, Analyst, 107, 965 (1982).
167. F. Shen, Fenxi Huaxue, 10, 381 (1982). Apud: C.A. 98 154536^q (1983).

168. E.M. Pippi, Cienc. Nat., 4, 67 (1982).
169. S. Diasgupta et al., Analyst, 108, 1396 (1983).
170. B.C. Mukerjee et al., Indian Ceram., 26, 43 (1983). Apud: C.A. 100 214620^j (1984).
171. J. Lamathe, Bull. Liaison Lab. Ponts Chaussees, 130, 97 (1984). Apud: C.A. 101 176382^u (1984).
172. Lu Guanghan e Li Kehua, Huazhong Shiyuan Xuesao, Ziran Kexueban, n^o 1, 58 (1985). Apud: C.A. 104 28003^t (1986).
173. K.C. Sharma, Indian Miner., 41, 67 (1987). Apud: C.A. 111 246920^q (1989).
174. M.D.A. Jimenez et al., Analyst, 113, 633 (1988).
175. C.N. Reilley e W.W. Porterfield, Anal. Chem., 28, 443 (1956).
176. R.W. Schmid e C.N. Reilley, Anal. Chem., 28, 520 (1956).
177. R.W. Schmid e C.N. Reilley, J. Am. Chem. Soc., 78, 5513 (1956).
178. M. Henek e J. Svabensky, Kniznica Odb. Ved. Spisu Vys. Ucení Tech. Brne B, B-72, 113 (1977). Apud: C.A. 92 81214^x (1980).
179. Fa Xiaupo et al., Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, n^o 3, 63 (1982). Apud: C.A. 98 2457^b (1983).
180. Zhang-Mingzhu et al., Fenxi Ceshi Tongbad, 8, 45 (1989). Apud: C.A. 112 111061 (1990).
181. G. Schwarzenbach e H. Ackermann, Helv. Chim. Acta., 30, 1798 (1947).
182. G. Boef Den, Mikrochim. Acta, 1, 165 (1978).

183. N.W. Hanson, Official Standardized and Recommended Methods of Analysis, The Society for Analytical Chemistry, London (1973).
184. G. Schwarzenbach e H. Ackermann, Helv. Chim. Acta., 31, 1029 (1948).
185. E. Coronado et al., J. Am. Chem. Soc., 108, 900 (1986).
186. D.V. Ramana Rao, Current Sci., 26, 246 (1957).
187. D.I. Stock e C.W. Davies, Trans. Faraday Soc., 44, 856 (1948).
188. G. Gran, Acta Chem. Scand., 4, 559 (1950).
189. C.F. Baes e R.E. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, New York (1976).

CURRICULUM VITAE

CURRICULUM VITAE

1 - DADOS PESSOAIS

Nome : MAURA VINCENZA ROSSI

Data de Nascimento : 14/09/61

Local : São Paulo, SP

2 - FORMAÇÃO ACADÊMICA

Colégio Rio Branco, São Paulo, SP, 1972-1978

Universidade Mackenzie, 1979-1982

Bacharelado e Licenciatura em Química

Universidade de São Paulo, 1983-1986

Mestrado em Química Analítica

Universidade de São Paulo, 1986-1992

Doutorado em Química Analítica

3 - OCUPAÇÃO

Professora Auxiliar, Universidade Mackenzie, 1983-1985

Professora Assistente, Universidade Mackenzie, 1985-1986

Professora Adjunto, Universidade Mackenzie, 1986-1987

Chefe de Departamento de Química Básica, Universidade Mackenzie, 1987.

Professora Assistente, Universidade de São Paulo, 1988 -
até o presente

4 - BOLSAS

1 - Bolsa de mestrado, CAPES e CNPq, 1983-1986.

2 - Bolsa de doutoramento, CNPq, 1986-1987.

5 - COMUNICAÇÕES

1 - M.E.V. SUÁREZ IHA, M.V. ROSSI & E.F.A. NEVES (1985)
Estudo da interferência do íon oxalato na titulação de magnésio com EDTA.

III Encontro Nacional de Química Analítica, realizado no período de 08 a 10 de maio, na UNICAMP, Campinas, SP.

2- M.E.V. SUÁREZ IHA, M.V. ROSSI & E.F.A. NEVES (1986)
The use of glass electrode in potentiometric titration with EDTA I. Magnesium titration.

V Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado no período de 24 a 26 de março, Instituto de Química da USP, São Paulo, 336.

3 - M.V. ROSSI, M.E.V. SUÁREZ IHA & E.F.A. NEVES (1986)
The effect of volume in the derivative signal of potentiometric titration at a constant concentration level.

V Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado no período de 24 a 26 de março, Instituto de Química da USP, São Paulo, 331.

4 - M.V. ROSSI, M.E.V. SUÁREZ IHA & E.F.A. NEVES (1987)
Determinação complexométrica de magnésio, utilizando como indicador a fenolftaleína.

39a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, realizado no período de 12 a 18 de julho, Universidade Nacional de Brasília, 21-D.2.1.

- 5 - M.V. ROSSI, E.F.A. NEVES & M.E.V. SUÁREZ IHA (1987)
Determinação de magnésio, em água-mãe das salinas (RN)
por complexometria, utilizando fenolftaleína como
indicador.
IV Encontro Nacional de Química Analítica, realizado
no período de 08 a 11 de setembro, Instituto de Química
da USP, São Paulo, A-19.
- 6 - J.J. PECCHIONI, M.E.V. SUÁREZ IHA, M.V. ROSSI & E.F.A.
NEVES (1988)
Cálculo dos coeficientes de difusão das espécies no
sistema cobre(II)/acetato, com dados polarográficos e
potenciométricos.
VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica, realizado no período de 28 a 30 de
março, Instituto de Química da USP, São Paulo, 634.
- 7 - E.F.A. NEVES, M.E.V. SUÁREZ IHA & M.V. ROSSI (1988)
Programa em BASIC para análise de dados
potenciométricos de calibração de eletrodo de vidro.
VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica, realizado no período de 28 a 30 de
março, Instituto de Química da USP, São Paulo, 647.
- 8 - M.GUEKEZIAN, M.E.V. SUÁREZ IHA & M.V. ROSSI (1988)
I. Método alternativo para determinação de sulfato em
presença de fosfato.
40a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Pro-
gresso da Ciência, realizado no período de 12 a 18 de
julho, Universidade de São Paulo, São Paulo, 11-D.2.1.
- 9 - M.GUEKEZIAN, M.V. ROSSI & M.E.V. SUÁREZ IHA (1988)
II. Aplicação do método alternativo para sulfato e
determinação de fosfato em efluentes.
40a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Pro-
gresso da Ciência, realizado no período de 12 a 18 de
julho, Universidade de São Paulo, São Paulo, 12-D.2.1.

- 10 -E.F.A. NEVES, M.V. ROSSI & M.E.V. SUÁREZ IHA (1988)
Determinação simultânea de magnésio e sulfato, utilizando como agente titulante o EDTA "tetra-neutralizado".
40a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, realizado no período de 12 a 18 de julho, Universidade de São Paulo, São Paulo, 13-D.2.1.
- 11- M.V. ROSSI, E.F.A. NEVES & M.E.V. SUÁREZ IHA (1988)
The use of "tetra-neutralized" EDTA in potentiometric titration of magnesium cations. Theoretical titration curves.
VIII Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión, realizada no período de 08 a 11 de setembro, Córdoba, Argentina, 315.
- 12- M.V. ROSSI, M.E.V. SUÁREZ IHA, E.F.A. NEVES & L.A. AZEVEDO (1990)
Evidência da formação de complexo binuclear de cátions de bário com EDTA "tetra-neutralizado", através de titulações condutométrica e potenciométricas.
VII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado no período de 24 a 26 de março, Ribeirão Preto, São Paulo, 446.
- 13- M.V. ROSSI, E.F.A. NEVES & M.E.V. SUÁREZ IHA (1991)
Determinação simultânea de magnésio e cálcio com EDTA "tetra-neutralizado".
VI Encontro Nacional de Química Analítica, realizado no período de 03 a 06 de setembro, Instituto de Química da UNESP, Araraquara, SP, 030.

6 - PUBLICAÇÕES

- 1 - M.V. ROSSI, M.E.V. SUÁREZ IHA & E.F.A. NEVES
A paradoxical effect of the titrated volume in potentiometric titrations.
J. Chem. Educ., 67(1), 65 (1990)