UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

MÉTODO ALTERNATIVO PARA A DETERMINAÇÃO
COMPLEXOMÉTRICA DE MAGNÉSIO. INFLUÊNCIA DO
VOLUME NAS TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS.

MAURA VINCENZA ROSSI
Dissertação de Mestrado

Orientador:
Prof. Dr. EDUARDO F. DE ALMEIDA NEVES

SÃO PAULO
1986

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

MÉTODO ALTERNATIVO PARA A DETERMINAÇÃO
COMPLEXOMÉTRICA DE MAGNÉSIO. INFLUÊNCIA DO
VOLUME NAS TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS.

MAURA VINCENZA ROSSI
Dissertação de Mestrado

Orientador:
Prof. Dr. EDUARDO F. DE ALMEIDA NEVES

SÃO PAULO
1986

dedico . . .

*Aos meus pais, irmãos e em
especial a NOMEA com muito
amor e carinho.*

*Ao Prof. EDUARDO DE ALMEIDA MEVES,
mestre e amigo, os agradecimentos
pela orientação sábia e segura.
Torna-se necessário reconhecer o
recebimento da experiência constante-
mente transmitida, onde as idéias e
explicações como que nascendo do nada
ampliaram de forma contínua o meu
conhecimento. Do lado humano, pelo
apoio investido e carinho quando
foram necessários, a gratidão.*

À Profa. MARIA ENCARNAÇÃO VÁZQUEZ SUÁREZ, mestre desde a Universidade Mackenzie, amiga e conselheira nos momentos difíceis, e que soube, como educadora que é, conduzir-me a esse caminho que ora percorro, de tristezas, de alegrias e de lágrimas mas também de esperanças.

A G R A D E C I M E N T O S

Aos meus tios (KIKÁ e GINO) e primos pela alegria do convívio.

Aos grandes amigos KOSHUN e MARIA ANGELIA (BABI), pelo apoio manifestado em todos os momentos e pela amizade dedicada.

Aos amigos CRISTINA, GLENIRA, LUIZ ANTONIO, PAULO CELSO, RUI e MAURO pela amizade e alegria do convívio.

A Profa. Dra. AURORA ALBANESE pelo apoio e incentivo constantemente manifestados e pela confiança dedicada.

Aos Professores e Alunos da F.C.E.E. (curso de Química) da Universidade Mackenzie e em especial à PATRICIA ao PAULO e à ANDREA pelo apoio principalmente na fase final deste trabalho.

Aos Professores, Pós-graduandos e Funcionários da Química Analítica pelo coleguismo e colaboração.

Ao GIL (PUNK) pela grande dedicação com relação à digitação deste trabalho.

Aos Professores LUCIO ANGNES e IVANO GUTZ pela construção do eletrodo de mercúrio de gota pendente.

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

	pág.
I - INTRODUÇÃO	
I.1 - Objetivos -----	2
I.2 - Considerações gerais sobre a natureza das complexonas -----	3
I.3 - Constantes de estabilidade de complexos do EDTA -----	8
I.4 - Constantes condicionais envolvendo comple- xos -----	10
I.5 - Determinação de magnésio em mistura com cálcio -----	18
I.6 - Métodos complexométricos gerais -----	20
II - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
II.1 - Estudo da interferência do íon oxalato na determinação de magnésio com EDTA -----	25
II.2 - Titulação potenciométrica, utilizando o EDTA "Tetraneutralizado" -----	39
II.3 - Efeito do volume, nas titulações potencio- métricas (Paradoxo potenciométrico) -----	56

III - DETALHES EXPERIMENTAIS

III.1 - Aparelhagem e Procedimentos -----	70
III.2 - Soluções e Reagentes -----	74

IV - PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

IV.1 - Teoria da curva de titulação de magnésio com EDTA "tetraneutralizado" -----	79
IV.2 - Cálculo para obter o ponto final em titu- lações potenciométricas -----	80
IV.3 - Aplicações Analíticas -----	82
RESUMO -----	85
ABSTRACT -----	88
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES -----	91
APÊNDICE -----	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	100

P A R T E I

INTRODUÇÃO

I.1 - OBJETIVOS

A determinação de cálcio e magnésio é um problema analítico clássico, resolvido satisfatoriamente pela complexometria com EDTA (ion etilenodiaminotetraacético). Desta forma torna-se frequente a necessidade de separar o cálcio por precipitação prévia com oxalato. Entretanto, tem-se observado que excesso deste ânion, presente na solução contendo magnésio, dificulta consideravelmente a detecção do ponto final da titulação visual de magnésio com EDTA, onde se utiliza o Negro de Eriocromo T como indicador.

Partindo deste fato, surgiu a idéia de estudar esta interferência do ânion oxalato na determinação do magnésio com EDTA, inicialmente pelo método visual (convencional) e por via potenciométrica, usando como eletrodo indicador o sistema Hg/Hg-EDTA (1,2). Posteriormente a idéia evoluiu para o uso do EDTA "tetra-neutralizado" numa titulação cuja indicação do ponto final é dada pela mudança de pH, resultante da hidrólise da complexona no ponto de equivalência.

Durante estes estudos observou-se acidentalmente o efeito do volume sobre a curva derivativa $\Delta E/\Delta V$ ou $\Delta pH/\Delta V$ vs. volume médio, em diversas titulações potenciométricas, com situações altamente favoráveis em volumes menores o que, à primeira vista, pareceria contraditório. Não tendo este efeito

de volume sido considerado na numerosa literatura internacional, tornou-se interessante desenvolver estudos neste sentido, paralelamente aos objetivos iniciais desta dissertação referentes à interferência do íon oxalato na titulação complexométrica de magnésio.

I.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A NATUREZA DAS COMPLEXONAS

Schwarzenbach (3) (1945) verificou que os ácidos aminopolycarboxílicos são excelentes agentes complexantes. Esta classe de ligantes, conhecidos como complexonas, resulta de longa série de pesquisa do grupo de trabalho de Schwarzenbach, que visou a obtenção de agentes apropriados para análise complexométrica de amplo uso. Para atingir estes objetivos baseou-se em duas idéias sobre o ligante : a) deveria ser policoordenativo; b) deveria conter grupos coordenantes que atendessem à complexação da maioria dos cátions metálicos.

A primeira idéia se calça sobre princípios da termodinâmica, ao se criar um ligante capaz de reagir com o cátion metálico numa única etapa, ocupando todos os lugares de coordenação do cátion. Assim a energia livre de formação do complexo não se dispersaria em várias etapas mas sim numa única, em que

$$\Delta G^0 = -\log \beta \quad \text{eq. I.1}$$

Ter-se-ia portanto um único complexo de alta estabilidade. Como se sabe:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (*) \quad \text{eq. I.2}$$

A energia de ligação do complexo é representada pela entalpia, ΔH^0 , referente à formação de um mol do complexo, e leva a um valor numérico elevado para a diminuição de energia livre, ΔG^0 , e consequentemente a um valor elevado da constante de formação. A reação do ligante hidratado com o cátion hidratado do metal leva a uma variação da entropia, ΔS^0 , muito maior quando realizada em uma única etapa ao invés de múltiplas etapas. Assim, um segundo fator de estabilidade pode provir deste fator entrópico da complexação numa única etapa. Há mesmo casos de alta estabilidade (complexonas com cátions das terras raras) onde é pequena a energia de ligação, mas elevada a contribuição da entropia, ΔS^0 .

A importância dos fatores entrópicos existentes em ligações policoordenativas é vista nas considerações de Schwarzenbach, ao comparar as constantes de estabilidade de ligantes como amônio (monocoordenativo), etilenodiamina (bicoordenativo), pentadietileno-tetramina (tetracoordenativo) com cobre.

(*) à pressão e à temperatura constante

A segunda idéia de importância é a natureza dos grupos coordenativos. Logo se verificou que as poliaminas formavam complexos de alta estabilidade com certos cátions metálicos (cobre, zinco, cádmio) mas complexos relativamente fracos com outros (cobalto, alumínio) cuja afinidade era maior em grupos carboxílicos. Daí chegou-se à conclusão que um ligante ideal para titulações complexométricas deveria, além de ser policoordenativo, possuir grupos amínicos e carboxílicos.

Contendo estas características acima consideradas pode-se citar o etilenodiaminotetraacético (EDTA), com o qual foram estudados diversos complexos com hexacoordenação :

No caso do EDTA, os valores de pK são respectivamente $\text{pK}_1 = 2,0$; $\text{pK}_2 = 2,7$; $\text{pK}_3 = 6,2$; $\text{pK}_4 = 10,3$ à 20°C . Estes valores sugerem a estrutura de íon bipolar em que o EDTA se comporta como um ácido fraco, com dois grupos amínicos protonados dos quais o primeiro se ioniza num pH em torno de 6,3 e o segundo num pH cerca de 11,5.

Outros agentes complexantes (complexonas) às vezes usados são : ácidos 1,2 diaminociclohexano - N, N, N', N' - tetraacético (CDTA), ácido etilenoglicolbis-(β -aminoetil-eter) - N, N' - tetraacético (EGTA), ácido nitrilotriacético (NTA).

A tabela I.1 mostra a fórmula estrutural e os valores de pK destas complexonas enquanto a tabela I.2 traz algumas constantes de estabilidade das complexonas citadas acima com alguns íons metálicos.

O EDTA forma complexos na razão de 1:1 com muitos íons metálicos e tem sido usado para determinar acima de 57 elementos através da técnica de titulação; seja direta; de retorno ou indireta.

Tabela I.1 - Fórmula estrutural e os valores de pK das seguintes complexonas CDTA, NTA, EGTA(4).

COMPLEXONAS	FORMULA ESTRUTURAL	pK
CDTA		$pK_1 = 2,4$ $pK_2 = 3,5$ $pK_3 = 6,1$ $pK_4 = 11,7$
EGTA	$(-OOCCH_2)NCH_2CH_2OCH_2-$ $CH_2OCH_2CH-N(CH_2COO-)$	$pK_1 = 2,0$ $pK_2 = 2,7$ $pK_3 = 8,8$ $pK_4 = 9,4$
NTA	$N(CH_2COO-)_3$	$pK_1 = 1,9$ $pK_2 = 2,5$ $pK_3 = 9,7$

Tabela I.2 - Logarítmo das constantes de formação de alguns quelantes metálicos (5).

íon metá- lico	Q U E L A N T E S			
	CDTA	NTA	EGTA	EDTA
Al^{3+}	17,6	----	----	16,1
Ba^{2+}	8,0	8,1	8,4	7,9
Ca^{2+}	12,3	10,4	10,9	10,7
Cd^{2+}	19,2	16,0	16,7	16,5
Co^{2+}	18,9	14,4	12,3	16,3
Cu^{2+}	21,3	17,7	17,8	18,8
Fe^{3+}	----	14,3	----	14,4
Fe^{2+}	----	----	----	25,1
Hg^{2+}	24,4	21,7	23,8	22,1
Mg^{2+}	10,3	8,8	5,4	8,7
Mn^{2+}	16,8	14,5	12,3	13,3
Ni^{2+}	19,4	14,2	13,6	18,6
Pb^{2+}	19,7	17,3	14,6	17,9
Sr^{2+}	10,0	10,7	8,5	8,7
Zn^{2+}	18,6	16,2	14,5	16,5

I.3 - CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS DO EDTA

Para fins de simplificação, representar-se-á o EDTA na forma ácida como H_4Y e os seus sais ou complexos como derivados desta estrutura por perda de prótons.

A formação de complexos de EDTA com um íon metálico genérico (M^{n+}) é representada através de :

e sua estabilidade é estimada por meio da respectiva constante de equilíbrio (ou constante de formação), β :

$$\beta = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}].[Y^{4-}]} \quad \text{eq. I.3}$$

A constante de equilíbrio acima considerada e aquelas das tabelas I.1 e I.2 se referem não somente a condições de força iônica zero, nem ainda à condição ideal de ionização total da complexona, Y^{4-} , e à condição do cátion metálico hidratado livre de interações com outros agentes complexantes.

Ora, 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 escolher 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 muito importante é o pH do meio. Como se sabe, o EDTA é usado normalmente como o sal dissódico $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e, numa reação de complexação, por exemplo

os íons H^+ liberados acidificariam o meio e poderiam, numa titulação complexométrica, levar a um ponto final errôneo. Daí a necessidade de usar um agente tampão para retirar os íons hidrogênio :

Cabe notar, entretanto, que os componentes dos tampões também são complexantes. Os cátions de zinco, por exemplo, em tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ certamente se encontram na forma do complexo $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ em mistura com espécies com menos ligante, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$.

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

Daí a necessidade de se transformar as constantes estequiométricas em constantes condicionais, levando em conta os fatores que afetam as primeiras.

I.4 - CONSTANTES CONDICIONAIS ENVOLVENDO COMPLEXOS

Em relação às constantes condicionais de formação de complexos de cátions metálicos, pelo menos dois fatores têm importância fundamental : a) pH , por se comportarem as complexonas como ácidos fracos; b) presença de tampão, que pode provocar complexação do cátion metálico.

Estes dois fatores fazem 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 I.4 que representa uma constante ideal, .

Diversos autores propõe (6-8), então, o uso da seguinte constante condicional referente às concentrações analíticas C_M e C_Y do cátion metálico e da complexona, respectivamente :

$$\beta' = \frac{[MY^{(n-4)}]^+}{C_M \cdot C_Y} \quad \text{eq. I.4}$$

Muito importante 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 ou $[Y^{4-}]$ e C_Y .

A bem conhecida função de Fronaeus, $F_0(X)$ (9), aqui representada por $F_0(M)$:

$$F_0(M) = \frac{1}{\alpha_{0,M}} = \frac{C_M}{[M^{n+}]} \quad \text{eq. I.5 A}$$

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

$$F_0(M) = 1 + \sum_{n=1}^j \beta_n [L]^n = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_j [L]^j \quad \text{eq. I.6}$$

A partir da equação I.5 A pode-se obter também:

$$[M^{n+}] = \alpha_0 M \quad C_M = \frac{C}{F_0(M)} \quad \text{eq. I.5 B}$$

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

Entretanto, para o cálculo das constantes condicionais é interessante considerar os seguintes equilíbrios globais de protonação :

$$\beta_1 = 1/K_4$$

$$\beta_2 = 1/K_4 \cdot K_3$$

$$\beta_3 = 1/K_4 \cdot K_3 \cdot K_2$$

$$\beta_4 = 1/K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1$$

Este tratamento é altamente conveniente para se verificar o efeito do pH sobre as constantes condicionais, assim como o efeito do tampão sobre as complexonas. No caso das complexonas, a função de Fronaeus fica aplicada ao EDTA da seguinte forma :

$$F_0(Y) = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1} \quad \text{eq. I.7}$$

Portanto,

$$F_0(Y) = \frac{C_Y}{[Y^{4-}]} = \frac{1}{\alpha_{0,Y}} \quad \text{eq. I.8 A}$$

A concentração livre de complexona num certo pH ou $[H^+]$ é :

$$[Y^{4-}] = C_Y \cdot \alpha_{0,Y} = \frac{C_Y}{F_0(Y)} \quad \text{eq. I.8 B}$$

As equações I.4, I.5 B e I.8 B permitem, agora, obter uma expressão correspondente a β e representada na equação abaixo :

$$\beta = \frac{[MY^{(n-4)^+}]}{\underbrace{C_M \cdot C_Y}_{\beta'}} \cdot \frac{1}{\alpha_0 \cdot M \cdot \alpha_0 \cdot Y} \quad \text{eq. I.9}$$

Dai se conclui que a constante condicional, β' , se relaciona com a constante estequiométrica, β , pela seguinte equação :

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_0 \cdot M \cdot \alpha_0 \cdot Y \quad \text{eq. I.10 A}$$

e

$$\log \beta' = \log \beta + \log \alpha_0 \cdot M + \log \alpha_0 \cdot Y \quad \text{eq. I.10 B}$$

Considere-se, por exemplo, o zinco num tampão de NH_3/NH_4^+ de pH=10, sendo a concentração total de NH_3 igual a 0,1M.

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

$$\beta_1 = 1,51 \times 10^2, \quad \beta_2 = 2,7 \times 10^4, \quad \beta_3 = 5,56 \times 10^6, \quad \beta_4 = 5,00 \times 10^8.$$

Isto leva a um valor de $\alpha_0 \cdot Zn$ igual a $1,8 \times 10^{-5}$. Para o EDTA, num pH=10 ($[H^+] = 10^{-10} M$), obtem-se um valor de $\alpha_0 \cdot Y$ igual a 0,33.

Assim a constante condicional fica sendo $1,89 \times 10^{11}$ e aproximadamente 10^5 vezes menor do que na ausência de NH_3 (tabela I.2).

Estes cálculos foram efetuados com programa de computador escrito em linguagem BASIC adequada a computadores do tipo Apple II (APENDICE).

Outras complicações podem ocorrer. Por exemplo, a hidrólise do Anion complexo do zinco ou ainda a hidrólise do cátion metálico. Espécies protonadas podem se formar em condições de pH mais baixos: ZnH_2Y , $[\text{ZnHY}]^-$, $[\text{FeH}_3\text{Y}]^{2+}$. Espécies mistas como $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Y}]^{2-}$ frequentemente se formam. Entretanto o tratamento simplificado com cálculo de α_0, M e α_0, Y geralmente leva a constantes condicionais que representam satisfatoriamente o comportamento do cátion metálico frente à complexona, criando condições de seletividade especialmente devido ao pH.

Levando em conta unicamente o pH, a figura I.1 mostra como varia o $\log \alpha_0, \text{Y}$ em função do pH do meio(10). 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 cai de 2×10^9 ($\log \beta = 9,7$) para $2,0 \times 10^2$ ($\log \beta = 1,7$).

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

Figura I.1 - Curva da variação de $\log \alpha_{0,\gamma}$ vs . pH relativa ao ligante EDTA (10).

Para o zinco um pH muito elevado, maior que 12, leva à formação do íon $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (zincato) de estabilidade 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 se 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 I.3 que fornece as faixas de pH ótimo (6) 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 I.3), pois estes metais apresentam uma maior tendência a sofrer hidrólise.

Tabela I.3 - Faixa de pH ótimo para a complexação do EDTA com diversos cátions metálicos (6).

pH ótimo	cátions metálicos
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 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.

I.5 - DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO EM MISTURA COM CÁLCIO

A determinação simultânea dos cátions de magnésio e de cálcio, em águas, é um problema analítico comum. Para esta determinação conta-se com muitos métodos gerais e variações dos mesmos que atendem a problemas específicos. Os textos de Química Analítica (11-14), que se referem em maior ou menor profundidade a estes problemas, fazem menção ao uso de métodos espectrométricos, como gravimétricos e volumétricos.

Dada a importância destes dois elementos como macro-constituintes da água do mar, os textos especializados na Química Analítica da água do mar, como os de Rilley and Skirrow (15) e Grasshoff (16), fazem uma apreciação geral sobre os métodos utilizados para cálcio e magnésio. Observa-se uma ênfase sobre os métodos complexométricos como os mais apropriados para a grande maioria dos casos. Cabe também mencionar a existência de diversos textos (17-21) que utilizam este tipo de processo para análise do íons citados.

A determinação de Mg^{2+} com EDTA empregando-se Negro de Eriocromo T, como indicador, é um método considerado padrão (22), embora existam variações opcionais também recomendadas. Quando se tem a mistura magnésio e cálcio, este é quase sempre previamente separado do magnésio por precipitação com oxalato, o que torna possível determinar o Mg^{2+} , assim a

determinação do cálcio pode, então, ser feita por diferença deste valor com o valor encontrado na titulação da mistura de cálcio e magnésio feita com EDTA ou, por titulação direta, oxidimétrica do oxalato de cálcio com solução de permanganato (23). Em outras modificações tem-se a precipitação prévia do magnésio como hidróxido, titulando-se diretamente o cálcio com EDTA em $\text{pH} = 12$ ou superior, usando como indicador a murexida. O inconveniente maior desta separação de magnésio é a coprecipitação de cálcio. Entretanto, em relação ao outro método, ou seja, na separação prévia de cálcio com oxalato pode ocorrer o fenômeno da pós-precipitação do magnésio, devido ao longo contato da solução com a fase sólida. Este fenômeno é, inclusive, descrito em diversos textos (24-25), como um exemplo clássico de pós-precipitação.

Outras complexonas vem se popularizando na titulação de cálcio e magnésio (26). EGTA (ácido etilenoglicol-bis- β -amino-etileter)-N-N-tetraacético) (27), por exemplo, apresenta em relação ao EDTA uma constante de equilíbrio aumentada para o cálcio ($\log K=10,9$) e diminuída ($\log K=5,4$) para o magnésio, tornando possível a determinação direta de cálcio na presença de magnésio. Apresenta, entretanto, uma desvantagem quanto à detecção visual do ponto final da titulação (28).

A complexona CDTA (ácido 1,2 diaminociclohexano - N,N',N' - tetraacético) apresenta constantes de equilíbrio

de modo geral maiores (rever a tabela I.2) que as de EDTA, promovendo variações mais acentuadas no logaritmo da concentração do cátion durante a titulação, na região do ponto de equivalência. Mostra, no entanto, problemas de ordem cinética (29).

Modificações das titulações volumétricas, com detecção potenciométrica do ponto final, tem sido recomendadas. O uso do eletrodo indicador Hg/Hg²⁺-EDTA é o recomendado, em vista da alta estabilidade do complexo Hg-EDTA e das condições favoráveis de resposta potenciométrica dos eletrodos envolvendo mercúrio (1,2).

I.6 - MÉTODOS COMPLEXOMÉTRICOS GERAIS

Serão feitas, agora, algumas considerações complementares e de caráter mais geral das titulações complexométricas.

Os métodos gerais de titulações complexométricas geralmente se baseiam no uso de tampões para absorverem os prótons liberados durante a titulação como no caso do íon Mg²⁺ com EDTA :

Normalmente se usa 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 no respectivo ciano-complexo pelo íon de prata (30), 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 pseudohaletos, 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+} (31).

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, (32).

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, á 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+} (33).

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

O uso de mascarantes é de grande importância. Certos cátions metálicos são fortemente complexados com cianeto ou mascarados por precipitação com o íon sulfeto. Trietanolamina mascara, entre outros elementos, Fe(III) , em pH 11. Ions OH^- complexam Zn^{2+} com formação de $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ o que permite a titulação direta de Ca^{2+} com EDTA na sua presença, devido à inversão da ordem de complexação que seria, em meio não complexante, do Zn^{2+} ($\log K = 16,5$) e a seguir 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, rotineiros.

P A R T E   I I

RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.1 - ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO ÍON OXALATO NA DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO COM EDTA

A proposta de estudarmos a interferência do íon oxalato baseou-se em observações experimentais, envolvendo a complexação do magnésio com EDTA, na titulação convencional com detecção do ponto final utilizando como indicador o Negro de Eriocromo T, em meio tamponado (pH = 10,0) (34-36).

A viragem de rosa para azul do Negro de Eriocromo T com excesso de EDTA é satisfatória para a titulação direta do magnésio. Entretanto, esta viragem se torna muito precária, gradativa, quando oxalato é utilizado para a separação prévia do cálcio na forma de oxalato de cálcio. Há uma evidente interferência do oxalato certamente por complexação do magnésio, alterando a constante condicional da formação de MgY^{2-} , conforme descrição genérica feita no item I.4.

O presente trabalho trata da investigação deste efeito prejudicial do íon oxalato sobre a titulação complexométrica do magnésio com EDTA. A literatura é omissa neste aspecto, nos inúmeros procedimentos propostos (ver levantamento bibliográfico do item I.5). Daí estarmos investigando o seu efeito nesta titulação.

Pareceu-nos conveniente iniciar os estudos com o uso do sistema indicador Hg/Hg-EDTA, em titulações potenciomé-

tricas, porque facilmente se poderia observar o efeito do oxalato sobre o salto potenciométrico e, consequentemente, sobre o efeito da razão incremental $\Delta E/\Delta V$ nas imediações do ponto de equivalência.

Tal eletrodo indicador de Hg/Hg-EDTA deve responder, reversivelmente, a um grande número de cátions metálicos (1,2). É necessário também que o complexo metal-EDTA seja menos estável do que Hg-EDTA.

Uma pequena quantidade de Hg-EDTA é adicionada à solução a ser titulada. Como este complexo apresenta uma estabilidade muito alta (ver Tabela I.2), praticamente todo o mercúrio permanece complexado; por outro lado, sendo menos estável o complexo metal-EDTA, íon metálico não retira EDTA em quantidade significativa do Hg-EDTA, mas o suficiente para alterar a concentração do Hg^{2+} no equilíbrio. Note-se que a resposta potenciométrica é logarítmica e mudanças de várias ordens de grandeza ocorrem durante uma titulação.

A perturbação do equilíbrio pelo Mg^{2+} se dá da seguinte maneira :

A constante deste equilíbrio é muito pequena e da ordem de $10^8/10^{21}$, isto é, 10^{-13} . Mas o $\log [\text{Hg}^{2+}]$ pode variar acentuadamente com a concentração de Mg^{2+} , cujo valor é elevado no início da titulação. À medida que se adiciona EDTA

decrece a concentração de Mg^{2+} provocando um correspondente decréscimo em $[Hg^{2+}]$. Um eletrodo de mercúrio em contato com este sistema em equilíbrio caracteriza um sistema de Oxido-redução, definindo um eletrodo sensível diretamente ao $[Hg^{2+}]$ de equilíbrio e indiretamente à concentração de Mg^{2+} de equilíbrio, em qualquer região da titulação. Uma curva potenciométrica se define para a seguinte célula galvânica :

O potencial condicional do sistema Hg/Hg-EDTA, incluindo termos constantes de E_j (potencial de junção), coeficientes de atividade e potencial do eletrodo pode ser definido nesta seguinte equação de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0,05916}{2} \cdot \log [Hg^{2+}] \quad \text{eq. II.1}$$

onde as equações de equilíbrio envolvidas na titulação são :

$$\beta_{HgY} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} \quad \text{eq. II.2A}$$

$$\beta_{MgY} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} \quad \text{eq. II.3A}$$

Rearranjando a eq II.2A temos :

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}] \cdot \beta_{\text{HgY}}} \quad \text{eq. II.2B}$$

Rearranjando a eq II.3A temos :

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}] \cdot \beta_{\text{MgY}}} \quad \text{eq II.3B}$$

Substituindo a eq II.3B em II.2B temos :

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{HgY}^{2-}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot \beta_{\text{MgY}}}{\beta_{\text{HgY}} \cdot [\text{MgY}^{2-}]} \quad \text{eq II.4}$$

Assim, substituindo a eq.II.5 em II.2 teremos o potencial do eletrodo :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,05916}{2} \cdot \log \frac{[\text{HgY}^{2-}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot \beta_{\text{MgY}}}{\beta_{\text{HgY}} \cdot [\text{MgY}^{2-}]} \quad \text{eq II.5}$$

Esta equação (II.5) é uma equação simplificada que descreve satisfatoriamente o comportamento do eletrodo indicador, para um pH suficientemente alto para que o EDTA se

encontre quase que totalmente dissociado e nenhuma interação dos íons OH^- (hidroxila) com Mg^{2+} e Hg^{2+} necessite ser considerada. Em valores de pH mais baixos pode haver necessidade de considerar os α_0 do ligante (eq.I.5A) pela formação de espécies protonadas HY^{3-} , H_2Y^{2-} , etc. O mercúrio (II) também não está livre de interações com o tampão. No entanto, uma curva potenciométrica pode ser definida durante a titulação do Mg^{2+} com EDTA (figura II.1). Assim, espera-se que o decréscimo de concentração de Mg^{2+} durante a titulação cause um abaixamento do potencial do eletrodo.

Figura II.1 - Formato da curva de titulação de Mg^{2+} com EDTA.

Pelo menos numa fase preliminar, este sistema foi utilizado para apreciar o efeito do oxalato na curva de titulação. Sabendo-se que o tampão pode interferir quanto a sua natureza, concentração total dos componentes e pH, fez-se um estudo neste sentido. Iniciou-se com titulações em tampões de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ obtidos com hidróxido de amônio e nitrato de amônio.

Levando-se em conta que muitos eletrodos indicadores são algo sensíveis à presença de oxigênio (1,2), gerando um potencial misto no eletrodo; tornou-se necessário borbulhar nitrogênio na solução de trabalho. Sendo a amônia volátil, com perdas inevitáveis neste processo de eliminação de oxigênio, optou-se pela sua substituição por tampões de monoetanolamina (MEA) e sua forma protonada com ácido nítrico, MEA/HMEA^+ .

A escolha do ácido nítrico deve-se ao fato de que os íons cloreto (haletos) e sulfato interferem no sistema indicador (1,2), enquanto que a substituição da amônia pela monoetanolamina deveu-se ao fato desta apresentar características semelhantes a da amônia, em termos de pH do ácido conjugado gerando tampões de pH aproximadamente iguais para composições semelhantes.

Com a substituição de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ por MEA/HMEA^+ e por esta não ser, normalmente, encontrada na literatura "básica" de titulações envolvendo o sistema magnésio com EDTA, fez-se

também um estudo preliminar baseado na variação da quantidade de tampão adicionado às soluções a serem tituladas.

Foram realizadas seis titulações com diferentes volumes de solução tampão, mantendo-se as concentrações das demais espécies constantes. Com os dados experimentais obtidos nestas titulações construíram-se as respectivas curvas representadas na figura II.2.

Pode-se concluir, então, que a quantidade de tampão adicionada afeta o salto de potencial na região do ponto de equivalência. Para aumentar a exatidão do método e garantir que o processo seja quantitativo é fundamental adicionar uma quantidade adequada de solução tampão.

Para as seis titulações potenciométricas realizadas, a concentração de MEA livre é representada na figura II.3

Observa-se através da figura II.3 e da Tabela II.1 que o valor máximo $\Delta E / \Delta V$ encontrado corresponde à concentração de MEA livre igual a 72,8 mM, relativa a 4,5 ml da solução tampão ($\text{MEA}/\text{HMEA}^+ = 1:1 \text{ (M)}$) em 25 ml da solução a ser titulada.

Observa-se ainda que para um volume maior de solução tampão (5 ml) o valor de $\Delta E / \Delta V$ sofre um decréscimo, que pode ser explicado pelo fato de a MEA poder formar um complexo misto com o ion Hg-EDTA (1,2).

Figura II.2 - Curvas de titulação potenciométrica de magnésio com EDTA, ambos 50 mM, na presença de diferentes volumes de solução tampão (MEA/HMEA⁺). Sistema indicador Hg/Hg-EDTA.

Figura II.3 - Variação da razão $\Delta E / \Delta V$ (no ponto de equivalência) em função da concentração de MEA livre na solução tampão. Valores obtidos a partir da tabela II - 1.

Tabela II.1 - Valores de $\Delta E/\Delta V$ no ponto de equivalência relativos à titulação potenciométrica de magnésio com EDTA, ambos 50mM, na presença de diferentes volumes de solução tampão (MEA/HMEA⁺). Sistema indicador Hg/Hg-EDTA. T=25°C.

Volume Tampão (ml)	Volume eq. (ml)	E eq. (mV)	CMEA (mM)	pH teó.	$\Delta E/\Delta V$ eq.
2,0	12,44	434,5	11,0	8,35	190
3,0	12,35	422,5	36,0	8,76	250
3,5	12,35	419,5	48,4	8,84	270
4,0	12,35	437,5	60,7	8,90	290
4,5	12,33	409,7	72,8	8,94	310
5,0	12,38	425,0	85,8	8,98	300

Após o estabelecimento das condições de trabalho, passou-se a estudar o efeito do íon oxalato na determinação de magnésio com EDTA, utilizando eletrodo de mercúrio de gota pendente (37) como indicador e eletrodo de calomelano como eletrodo de referência.

Para verificar o efeito, foram feitas titulações de magnésio com EDTA variando as quantidades de oxalato adicionadas nas soluções de magnésio e mantendo o volume de solução tampão constante.

Através da figura II.4 podemos observar que o oxalato causa efetivamente um decréscimo no salto potenciométrico. Este torna-se mais evidente nos $\Delta E/\Delta V$ máximos nas curvas potenciométricas derivativas (figura II.5).

Podemos concluir, através das figuras II.4 e II.5 que a interferência do íon oxalato se deve ao fato de este íon formar complexos com os íons de magnésio e de mercúrio. Mesmo sendo os complexos $Mg^{2+}/C_2O_4^{2-}$ ($\beta_1 = 3,55 \times 10^2$ e $\beta_2 = 2,40 \times 10^4$) (38) menos estáveis que o complexo de Mg^{2+} com EDTA (Tabela I.2), a presença do $C_2O_4^{2-}$ como agente complexante altera a constante de estabilidade condicional do complexo Mg-EDTA (item I.4).

Para mostrar claramente este fato, calculou-se, para diversas concentrações de oxalato, a constante de estabilidade condicional do complexo Mg-EDTA (programa no Apêndice). Os resultados destes cálculos encontram-se na Tabela II.2. Verificou-se, por exemplo, que a constante calculada diminui na

Figura II.4 - Curvas de titulação potenciométrica de magnésio com EDTA, ambos 50 mM, na presença de oxalato em diferentes concentrações. Sistema indicador Hg/Hg - EDTA.

Figura II.5 - Variação da razão $\Delta E / \Delta V$ (no ponto de equivalência) em função da concentração de oxalato em solução. Dados obtidos na figura II.4.

ordem de 1000 vezes quando se contém uma concentração de 100 mM de oxalato, numa solução 50 mM de magnésio.

Isto leva a um decréscimo muito grande no salto potenciométrico; impossibilitando praticamente a detecção do magnésio com EDTA na presença de oxalato.

Tabela II.2. - Constante de estabilidade condicionais, $\alpha_{0,Y}$ e $\alpha_{0,M}$, para o sistema Mg-EDTA na presença de um agente complexante ($C_2O_4^{2-}$) em concentrações diferentes e $pH = 10,0$. Constantes dos complexos de $Mg^{2+}/C_2O_4^{2-}$, $\beta_1 = 3,55 \times 10^2$ e $\beta_2 = 2,40 \times 10^4$ (38).

conc. $C_2O_4^{2-}$	$\alpha_{0,Y}$	$\alpha_{0,M}$	K cond.
10mM	0,333	0,1440	$2,35 \times 10^7$
20mM	0,333	0,0565	$9,25 \times 10^6$
50mM	0,333	0,0127	$2,07 \times 10^6$
70mM	0,333	0,0070	$1,14 \times 10^6$
100mM	0,333	0,0036	$5,91 \times 10^5$

II.2 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA, UTILIZANDO O EDTA "TETRANEUTRALIZADO"

A hidrólise ou a ionização de ligantes básicos, utilizados como agentes titulantes, permitem a determinação de cátions metálicos obtendo-se, em titulações, curvas bem definidas de p versus volume, utilizando-se como indicador eletrodo de vidro. Este tipo de titulação parece muito promissor sob o ponto de vista analítico. Por exemplo, um método alternativo para sulfato foi desenvolvido com base na hidrólise do íon carbonato (carbonato de sódio) usado como titulante para um excesso adicionado de cátions de bário (39,40). Este trabalho foi realizado neste grupo de Química Analítica e serviu de inspiração para outras possibilidades de titulações. Assim outros tipos de titulantes estão, também, sendo considerados: complexonas, aminas, fosfatos, salicilatos, etc.

O presente trabalho baseia-se no estudo preliminar do uso do EDTA "tetra-neutralizado" em titulações de magnésio. É fato bem conhecido que o EDTA (agente titulante) é normalmente usado como solução padrão na forma de H_2Y^{2-} e que os prótons liberados, durante a titulação, são removidos em função da presença de uma solução tampão, a qual é também responsável pela seletividade (41). Existem, no entanto, condições para a titulação direta com a complexona totalmente neutralizada, na forma de Y^{4-} ao invés de H_2Y^{2-} . A hidrólise acentuada deste agente titulante (Y^{4-}) pode oferecer um aumento marcante de pH

após alcançar o ponto de equivalência, numa titulação do íon metálico. O equilíbrio abaixo mostra a hidrólise da espécie e a respectiva constante de equilíbrio:

$$K_h = 1,82 \times 10^{-4}$$

A variação de pH durante esta titulação pode ser acompanhada potenciometricamente através do uso de eletrodo de vidro. Este tipo de eletrodo, atualmente, contém na sua membrana óxido de lítio, o que o torna praticamente livre de erro alcalino na região de pH em que trabalhamos.

Para iniciarmos este estudo foi necessário verificar previamente as melhores condições de trabalho. Neste caso, a condição de fundamental importância foi a correta neutralização do agente titulante, no caso o EDTA. Para isto, uma solução obtida a partir da complexona na forma do sal dissódico, $Na_2 H_2 Y \cdot 3H_2 O$, foi titulada com solução de Na OH, através de medidas de pH com eletrodo de vidro combinado. As curvas normal e derivativa relativas a esta neutralização estão, respectivamente, representadas nas figuras II.6 e II.7. Observa-se a existência de duas inflexões na primeira figura e os respectivos máximos na segunda. Observa-se, também, ser a variação de pH correspondente ao primeiro ponto de equivalência mais favorável em relação à do segundo ponto por cair mais próximo de pH 7. Esta titulação permite, então, conhecer a

}

Figura II.6 - Curva normal da titulação potenciométrica de 0,7321 g de EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) com NaOH 0,4958 N. $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura II.7 - Primeira derivada da curva de titulação de 0,7321 g de EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) com NaOH 0,4958 N. T = 25°C.

quantidade de hidróxido padrão necessária para a completa ou correta neutralização.

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

Este tipo de cálculo, leva a um erro maior que aquele obtido com base na primeira inflexão, em função das características da espécie existente após esta etapa HY^{3-} ($K_4 = 5,01 \times 10^{-11}$). Este volume total é algo superior ao dobro do volume correspondente ao primeiro ponto de equivalência, o que causa uma hidrólise prévia indesejada em titulações com Y^{4-} , como consequência do ligeiro excesso de hidróxido.

Desta forma tornou-se necessário variar as quantidades de NaOH adicionado à solução de H_2Y^{2-} para encontrar a faixa de exata "neutralização" para uma satisfatória titulação do cátion metálico.

Para diferentes porcentagens de neutralização do EDTA com NaOH, variando de 90 a 99% em relação ao segundo ponto de equivalência, foram então realizadas titulações de solução de magnésio. Na figura II.8 encontram-se as curvas de $\Delta H/\Delta V$ vs. volume de EDTA relativas a cada porcentagem de neutralização". Este estudo mostrou que a "neutralização" incompleta ao nível de 99% em relação ao

Figura II.8 - Curvas da derivada primeira das titulações de magnésio (50 mM) com EOTA "tetra-neutralizado" (100 mM) obtido com diferentes % de OH^- na solução de H_2Y^{2-} . $T = 25^\circ\text{C}$.

segundo ponto de equivalência (EDTA titulado com Na OH) é adequada. Observa-se, para porcentagens menores de neutralização (98 a 90%), um aumento gradativo do volume final de EDTA e uma diminuição do salto potenciométrico. Para a neutralização correspondente a 99% observa-se também haver condições ótimas de simetria da curva potenciométrica. Conclui-se, desta maneira, não ser viável ultrapassar esta porcentagem de "neutralização", ou seja, ter hidróxido suficiente para a formação total de Y^{4-} , o que impediria a detecção do ponto final da titulação do cátion metálico.

O aumento do volume no ponto final em função da menor porcentagem de "neutralização" não significa a exclusão da formação de 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-} ($1,91 \times 10^2$ vs $4,9 \times 10^9$), pode se formar na fase inicial da titulação quando o titulante encontra uma concentração elevada de magnésio, havendo portanto formação de $MgHY^{-}$ e, predominantemente, MgY^{2-} . No decorrer da titulação a concentração da espécie HY^{3-} vai, então, aumentando progressivamente até as imediações do ponto final, por provir do titulante incompletamente "neutralizado". Quando não existirem mais cátions de magnésio livres o processo convencional

passa a ser

Como se vê o hidrogênio-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, embora este tenha agido como tal no início e altere o volume total de EDTA consumido. Assim o titulante efetivo é apenas o Y^{4-} e não ambas as espécies e 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 II.8.

A participação do HY^{3-} afeta também o equilíbrio de hidrólise responsável pela observação do ponto final da titulação. A sua existência reprime tal equilíbrio conforme se observa na equação abaixo.

Após o estabelecimento das condições para a "neutralização" do EDTA passamos a utilizar esta solução para a determinação de magnésio.

A figura II.9 mostra uma curva de titulação típica de magnésio com EDTA, evidenciando um alto salto potenciométrico.

Com estes resultados podemos garantir a viabilidade do método e citar algumas vantagens sobre o método empregado no início do trabalho (ítem II.1), onde utilizamos como indicador o sistema Hg/Hg-EDTA:

Figura II.9 - Curva normal (pH vs. V_{EDTA}) relativa à titulação de magnésio (50 mM) com EDTA "tetra-neutralizado" (100 mM). $V_{\text{Mg}^{2+}} = 4,00 \text{ ml}$. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

1) A não utilização de solução tampão, que pode interagir com o sistema indicador, alterando a resposta do eletrodo (1,2).

2) O elevado salto potenciométrico de aproximadamente três unidades de p^H , enquanto que para as mesmas condições obtemos um salto de apenas 60mV com o sistema indicador Hg/Hg-EDTA (item II.1).

3) Quanto ao manuseio do eletrodo, torna-se muito mais simples trabalhar com um eletrodo de vidro do que com o eletrodo de mercúrio de gota pendente.

4) Não há necessidade de se trabalhar com atmosfera inerte, isto é, borbulhar nitrogênio antes e durante a titulação, como ocorre no sistema Hg/Hg-EDTA devido à provável oxidação do eletrodo.

Podemos agora iniciar alguns estudos para verificação de:

- a) Limite de detecção da titulação de magnésio
- b) Interferência do íon oxalato
- c) Modificação do método com uso da fenolftaleína como indicador desta titulação (magnésio com EDTA).
- d) Determinação de cálcio e magnésio em mistura

A partir de titulações de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado" em diferentes concentrações, pode-se avaliar o limite de detecção desta titulação.

A figura II.10 representa as curvas normais relativas à titulação de magnésio, em diferentes níveis de concentração. Os resultados destas titulações feitas com duplicação encontram-se na Tabela II.3.

Tabela II .3 - Valores de volume gastos na titulação (em duplicata) de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado" em diferentes concentrações.

$V_{Mg^{2+}} = 4,00ml$. $T=25^{\circ}C$.

C. Mg^{2+}	C. EDTA	V. gasto EDTA (ml)
5 mM	10 mM	2,090
		2,090
10 mM	20 mM	2,080
		2,085
50 mM	100 mM	2,086
		2,087

Figura II.10 - Curva normal (pH vs. V_{EDTA}) relativa à titulação de magnésio com EDTA "tetra - neutralizado" em diferentes concentrações.

Tentou-se fazer titulações de magnésio ao nível de 1 e 2 mM, entretanto não se obteve reprodutibilidade. Encontra-se na literatura (42) que o produto entre a constante de estabilidade e a concentração do íon, para uma boa detecção do ponto de equivalência deve ser maior ou igual a 10^6 . No caso em estudo tem-se uma constante de estabilidade igual a $5,01 \times 10^9$, portanto para uma concentração igual a 5 mM o produto K.C encontra-se no limite estabelecido sendo igual a $2,5 \times 10^5$. Este limite de concentração mostra-se bastante satisfatório levando-se em conta a técnica utilizada para este estudo. Futuramente serão efetuadas diversas titulações com o objetivo de obter a exatidão e a precisão do método.

Quanto à interferência do íon oxalato na titulação de magnésio com EDTA, comprovou-se através do estudo descrito no item II.1 o efeito prejudicial deste ânion nesta titulação. Apenas para efeito de comparação, utilizou-se também o método do EDTA "tetra-neutralizado". Para isto foram feitas titulações de magnésio com este EDTA "Tetra-neutralizado", variando-se as concentrações de oxalato presentes nas soluções de magnésio. Os resultados destas titulações estão representados na figura II.11.

Através da figura II.11 comprova-se também existir o efeito prejudicial do íon oxalato na titulação de Mg^{2+} com EDTA "Tetra-neutralizado". Mas comparando-se a interferência deste ânion na titulação, aplicação dos dois métodos

Figura II.11 -, Curva normal (pH vs. V_{EDTA}) relativa à titulação de magnésio (50 mM) com EDTA "tetra-neutralizado" (100 mM) na presença de oxalato em diferentes concentrações.

(Hg/Hg-EDTA e EDTA "tetra-neutralizado"), pode-se concluir que a interferência é maior quando se utiliza como sistema indicador o Hg/Hg-EDTA. Pois, mesmo com a adição de 100mM de oxalato à solução de Mg^{2+} pode-se obter com facilidade o ponto de equivalência quando se utiliza o método do EDTA "tetra-neutralizado", enquanto que para o método do Hg/Hg-EDTA, nas mesmas condições, tornou-se praticamente impossível a detecção do ponto de equivalência.

Outra observação que pode se feita, ainda para efeito de comparação dos métodos, é a interferência do ânion oxalato no próprio sistema indicador. Através da figura II.4, observa-se uma provável interferência no sistema indicador, Hg/Hg-EDTA, após o ponto de equivalência, pelo fato de não haver uma variação regular de potencial. Esta regularidade esperada é, no entanto, observada na figura II.11 relativa à titulação com eletrodo de vidro. Outro estudo, objetivando avaliar a interferência do oxalato, foi feito titulando-se cálcio com EDTA "tetra-neutralizado", e na presença de oxalato em duas concentrações diferentes. Os resultados estão representados na figura II.12 podendo-se concluir, de forma semelhante à titulação de magnésio, que há uma diminuição do salto potenciométrico, em razão do aumento da concentração de oxalato.

Verifica-se, também, um consumo maior de EDTA, para a concentração maior (50 mM) de oxalato.

Figura II.12 - Curva normal (pH vs. V_{EDTA}) relativa à titulação de cálcio (10 mM) com EDTA "tetra-neutralizado" (20 mM) na ausência e presença de oxalato em diferentes concentrações.

Quanto à idéia de utilizar-se como indicador visual a fenolftaleína para a titulação de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado", teve-se como base o fato de a faixa de pH que contém o ponto de equivalência, para a referida titulação (figura II.9), ser coincidente com a faixa de viragem da fenolftaleína.

Tendo em vista a difícil visualização da viragem do indicador Negro de Eriocromo T, utilizado na titulação convencional de magnésio com EDTA, testou-se o método da fenolftaleína. Os resultados obtidos foram satisfatórios, mostrando a viabilidade do método e a necessidade de posteriores estudos para obtenção de maiores detalhes e fundamentação do método.

Finalmente, ainda como aplicação do uso do EDTA "tetra-neutralizado", testou-se a viabilidade de se determinar cálcio e magnésio em mistura. Para isto preparou-se uma mistura de Ca^{2+} (10 mM) com Mg^{2+} (50 mM) e titulou-se com EDTA "tetra-neutralizado". Em seguida, noutra alíquota, adicionou-se oxalato de sódio em quantidade suficiente para precipitar o cálcio quantitativamente.

O precipitado de oxalato de cálcio foi separado por centrifugação para minimizar o problema da coprecipitação. O centrifugado foi titulado com EDTA "tetra-neutralizado" e, por diferenças, determinou-se a concentração de Mg^{2+} . Obteve-se o seguinte resultado : a concentração de magnésio sozinho

resultou 51,68 mM e em mistura 51,67 mM . Desta forma pode-se concluir a viabilidade do método para a mistura de cálcio e magnésio.

II.3 - INFLUÊNCIA DO VOLUME NAS TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS. UM PARADOXO POTENCIOMÉTRICO

A idéia de estudarmos a influência do volume nas titulações potenciométricas surgiu durante os estudos de titulações complexométricas (item II.2 - Mg^{2+} /EDTA), bem como nas titulações de neutralização (item II.2 - EDTA/Na OH). Durante estes estudos tornou-se necessário (acidentalmente) utilizar uma célula de titulação de menor volume. Observou-se que utilizando um volume menor do titulado obtinha-se um salto potenciométrico maior do que aquele com volume maior. Isto à primeira vista pareceu-nos contraditório (um paradoxo potenciométrico), pois na verdade estávamos titulando uma massa menor e portanto espera-se um salto potenciométrico menor.

Este fato passou despercebido para os inúmeros autores que utilizam a técnica de titulações potenciométricas. O que normalmente se conhece é a variação das curvas normais ou derivativas com as concentrações do titulado e titulante. Portanto, nunca se considerou o efeito, no mesmo nível

concentração, das variações do volume do titulado. Desta forma pareceu-nos interessante investigar sobre este efeito. Iniciou, com auxílio do computador, uma simulação de titulação de ácido forte (HCl) com base forte (Na OH). Para isto foi elaborado um programa em linguagem BASIC (Apêndice) que baseou-se no cálculo de valores de pH no decorrer de uma curva de titulação, após cada adição do titulante. Em seguida, foram feitas determinações experimentais para confirmar as conclusões obtidas na simulação.

Através da simulação, para uma titulação de HCl com Na OH, variando-se o volume inicial do titulado (volume de ácido), sem adição de água e para concentrações constantes do titulado e titulante, pode-se observar através dos resultados da tabela II.4, que a razão $\Delta \text{pH} / \Delta V$ tende a aumentar com relação à diminuição do volume do titulado. Enquanto que para concentrações de titulado e do titulante constantes, diferentes volumes iniciais de titulado (V ácido) e adição de água suficiente para que o volume inicial de todas as soluções seja igual, observa-se, através da Tabela II.5, que a razão $\Delta \text{pH} / \Delta V$ diminui com a adição de água, em relação aos resultados que constam da Tabela II.4, mas ainda podemos observar o aumento de $\Delta \text{pH} / \Delta V$ com diminuição do volume do titulado (V ácido). Finalmente, para concentrações de titulado e titulante constantes, para diferentes volumes iniciais de titulado com adição de água para que no ponto de equivalência todas as soluções tivessem o mesmo volume, observa-se através

Tabela II.4. SIMULAÇÃO COM O USO DO COMPUTADOR RELATIVA À TITULAÇÃO DE HCl (0,1 N) COM NaOH (0,1 N), EM DIFERENTES VOLUMES INICIAIS DE HCl: 20,00, 15,00, 10,00 e 5,00 ml.

V. ácido = 20,0 ml				V. ácido = 15,0 ml				V. ácido = 10,0 ml				V. ácido = 5,0 ml			
Vad. (ml)	pH	$\Delta pH/\Delta V$		Vad (ml)	pH	$\Delta pH/\Delta V$		Vad (ml)	pH	$\Delta pH/\Delta V$		Vad (ml)	pH	$\Delta pH/\Delta V$	
19,5	2,897	0,99		14,5	2,770	0,99		9,5	2,591	0,99		4,5	2,279	1,01	
19,6	2,996	1,26		14,6	2,869	1,27		9,6	2,690	1,27		4,6	2,380	1,30	
19,7	3,122	1,77		14,7	2,996	1,77		9,7	2,817	1,79		4,7	2,510	1,80	
19,8	3,299	3,02		14,8	3,173	3,03		9,8	2,996	3,03		4,8	2,690	3,06	
19,9	3,601	33,99		14,9	3,476	35,24		9,9	3,299	37,01		4,9	2,996	40,04	
20,0	7,000	33,97		15,0	7,000	35,21		10,0	7,000	36,97		5,0	7,000	39,96	
20,1	10,397	3,00		15,1	10,521	3,00		10,1	10,697	2,99		5,1	10,996	2,96	
20,2	10,697	1,75		15,2	10,821	1,75		10,2	10,996	1,74		5,2	11,292	1,72	
20,3	10,872	1,24		15,3	10,996	1,23		10,3	11,170	1,22		5,3	11,464	1,21	
20,4	10,996	0,96		15,4	11,119	0,96		10,4	11,292	0,95		5,4	11,585	0,93	
20,5	11,092			15,5	11,215			10,5	11,387			5,5	11,678		

Tabela II.5. SIMULAÇÃO COM O USO DO COMPUTADOR RELATIVA À TITULAÇÃO DE HCl (0,1 N) COM NaOH (0,1 N) EM DIFERENTES VOLUMES INICIAIS DE HCl: 20,00, 15,00, 10,00 e 5,00 ml COM ADIÇÃO DE ÁGUA SUFICIENTE PARA QUE TODAS AS SOLUÇÕES TENHAM O MESMO VOLUME INICIAL.

V. ácido = 20ml V. água = 0ml			V. ácido = 15ml V. água = 5ml			V. ácido = 10ml V. água = 10ml			V. ácido = 5ml V. água = 15ml		
Vad	pH	$\Delta pH/\Delta V$	Vad	pH	$\Delta pH/\Delta V$	Vad	pH	$\Delta pH/\Delta V$	Vad	pH	$\Delta pH/\Delta V$
19,5	2,897	0,99	14,5	2,839	0,98	9,5	2,771	0,98	4,5	2,690	0,99
19,6	2,996	1,26	14,6	2,937	1,26	9,6	2,869	1,27	4,6	2,789	1,27
19,7	3,122	1,77	14,7	3,063	1,77	9,7	2,996	1,77	4,7	2,916	1,77
19,8	3,299	3,02	14,8	3,240	2,93	9,8	3,173	3,03	4,8	3,093	3,03
19,9	3,601	33,99	14,9	3,543	34,57	9,9	3,476	35,24	4,9	3,396	36,04
20,0	7,000	33,97	15,0	7,000	34,55	10,0	7,000	35,21	5,0	7,000	36,00
20,1	10,397	3,00	15,1	10,455	3,00	10,1	10,521	3,00	5,1	10,600	3,00
20,2	10,697	1,75	15,2	10,755	1,74	10,2	10,821	1,75	5,2	10,900	1,74
20,3	10,872	1,24	15,3	10,929	1,24	10,3	10,996	1,23	5,3	11,074	1,23
20,4	10,996	0,96	15,4	11,053	0,96	10,4	11,119	0,96	5,4	11,197	0,95
20,5	11,092		15,5	11,149		10,5	11,215		5,5	11,292	

Tabela II.6. SIMULAÇÃO COM O USO DE COMPUTADOR RELATIVA À TITULAÇÃO DE HCl (0,1 N) COM NaOH (0,1 N), EM DIFERENTES VOLUMES INICIAIS DE HCl: 20,00, 15,00, 10,00 e 5,00 ml, COM ADIÇÃO DE ÁGUA SUFICIENTE PARA QUE TODAS AS SOLUÇÕES TENHAM O MESMO VOLUME NO PONTO DE EQUIVALÊNCIA.

V. ácido = 20 ml V. água = 0 ml		V. ácido = 15 ml V. água = 10 ml		V. ácido = 10 ml V. água = 20 ml		V. ácido = 5 ml V. água = 30 ml	
Vad	pH	Vad	pH	Vad	pH	Vad	pH
19,5	2,897	14,5	2,897	9,5	2,897	4,5	2,897
19,6	2,996	14,6	2,996	9,6	2,996	4,6	2,996
19,7	3,122	14,7	3,122	9,7	3,122	4,7	3,122
19,8	3,299	14,8	3,299	9,8	3,299	4,8	3,299
19,9	3,601	14,9	3,601	9,9	3,601	4,9	3,601
20,0	7,000	15,0	7,000	10,0	7,000	5,0	7,000
20,1	10,397	15,1	10,397	10,1	10,397	5,1	10,397
20,2	10,697	15,2	10,697	10,2	10,697	5,2	10,697
20,3	10,872	15,3	10,872	10,3	10,872	5,3	10,872
20,4	10,996	15,4	10,996	10,4	10,996	5,4	10,996
20,5	11,149	15,5	11,149	10,5	11,149	5,5	11,149

da tabela II.6, que não há diferença nos respectivos valores de pH concluindo-se, desta forma, que o efeito de volume está relacionado à diluição que as soluções sofrem.

Outro estudo feito através da simulação com o computador foi a variação das concentrações do titulado e do titulante, mantendo a equivalência entre si, para volumes iniciais diferentes do titulado ($V_{\text{ácido}}$). Encontraram-se os resultados que estão representados na Tabela II.7.

Pode-se, então, observar que, teoricamente, com menor volume inicial de ácido pode-se talvez aumentar a sensibilidade do método experimental.

Para verificar todas estas observações feitas através da simulação, fizeram-se alguns experimentos com sistemas ácido/base.

Na titulação de HCl com Na OH em diferentes concentrações e diferentes volumes iniciais do titulado, observa-se através da figura II.13, que a razão $\Delta pH/\Delta V$ é maior para um volume menor de titulado. A mesma observação pode ser feita através da figura II.14 que representa a titulação de solução de carbonato de sódio com ácido clorídrico, em diferentes volumes iniciais de carbonato de sódio.

Outras observações que podem se feitas através da figura II.13 é que a sensibilidade pode ser aumentada de aproximadamente 10 vezes. Isto, entretanto, afirmado, deve ser

Tabela II.7. SIMULAÇÃO COM O USO DO COMPUTADOR RELATIVA A TITULAÇÃO DE HCl COM NaOH EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES:
 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} E DIFERENTES VOLUMES INICIAIS DE HCl: 1,00 ml e 20,00 ml.

HCl 0,1N NaOH 0,1N				HCl 0,01N NaOH 0,01N				HCl 1×10^{-3} N NaOH 1×10^{-3} N				HCl 1×10^{-4} N NaOH 1×10^{-4} N			
Vác = 1 ml		Vác = 20 ml		Vác = 1 ml		Vác = 20 ml		Vác = 1 ml		Vác = 20 ml		Vác = 1 ml		Vác = 20 ml	
Vad	pH	Vad	pH	Vad	pH	Vad	pH	Vad	pH	Vad	pH	Vad	pH	Vad	pH
0	1,000	0	1,000	0	2,000	0	2,000	0	3,000	0	3,000	0	4,000	0	4,000
0,2	1,176	15	1,845	0,2	2,176	15	2,845	0,2	3,176	15	3,845	0,2	4,176	15	4,875
0,4	1,368	18	2,278	0,4	2,368	18	3,278	0,4	3,368	18	4,278	0,4	4,368	18	5,278
0,5	1,477	19	2,591	0,5	2,477	19	3,591	0,5	3,477	19	4,591	0,5	4,477	19	5,591
0,6	1,602	19,5	2,898	0,6	2,602	19,5	3,898	0,6	3,602	19,5	4,898	0,6	4,602	19,5	5,898
0,7	1,753	19,6	2,996	0,7	2,753	19,6	3,996	0,7	3,753	19,6	4,996	0,7	4,753	19,6	5,996
0,8	1,954	19,7	3,122	0,8	2,954	19,7	4,122	0,8	3,954	19,7	5,122	0,8	4,954	19,7	6,122
0,9	2,279	19,8	3,299	0,9	3,279	19,8	4,299	0,9	4,279	19,8	5,299	0,9	5,279	19,8	6,299
1,0	2,601	19,9	3,601	1,0	3,601	19,9	4,601	1,0	4,601	19,9	5,601	1,0	5,601	19,9	6,601
1,1	2,923	20,0	3,923	1,1	3,923	20,0	4,923	1,1	4,923	20,0	5,923	1,1	5,923	20,0	6,923
1,2	3,245	20,1	4,245	1,2	4,245	20,1	5,245	1,2	5,245	20,1	6,245	1,2	6,245	20,1	7,245
1,3	3,567	20,2	4,567	1,3	4,567	20,2	5,567	1,3	5,567	20,2	6,567	1,3	6,567	20,2	7,567
1,4	3,889	20,3	4,889	1,4	4,889	20,3	5,889	1,4	5,889	20,3	6,889	1,4	6,889	20,3	7,889
1,5	4,211	20,4	5,211	1,5	5,211	20,4	6,211	1,5	6,211	20,4	7,211	1,5	7,211	20,4	8,211
		20,5	5,533			20,5	6,533			20,5	7,533			20,5	8,533

Figura II.13 - Primeira derivada da curva relativa à titulação de HCl com NaOH em diferentes concentrações (na ordem de 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} M) e em diferentes volumes de HCl = (A) 3,00 ml e (B) 25,00 ml. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Figura II.14 - Primeira derivada da curva relativa à titulação de Na_2CO_3 (0,1 M) com HCl (0,2M) em diferentes volumes iniciais de Na_2CO_3 = (A) 3,00 ml e (B) 25,00 ml. $T=25^\circ\text{C}$.

considerado com cuidado pois o sistema em estudo (HCl com NaOH) tem o seu próprio limite, isto é, quando chegamos a concentrações da ordem de 10 mM encontramos dificuldades quanto a estabilidade das medidas, como também um deslocamento do ponto de equivalência (figura II.13 A), observado também para uma concentração igual a 10 mM, partindo-se de volumes maiores (figura II.13 B). Isto pode ser devido à faixa de pH de trabalho, nas condições citadas. Pois nesta região temos a própria reação de ionização da água afetando as medidas de pH.

O efeito de volume pode ser explicado facilmente por exemplo, adicionando-se 0,01 ml de HCl 0,1 N em 1,0 ml de água teremos uma variação de pH de 7 para 3, isto é, de 4 unidades de pH, enquanto que adicionando-se o mesmo incremento (0,01 ml de HCl) em 10,0 ml de água teremos uma variação de apenas 3 unidades de pH. Desta forma para um volume menor do titulado teríamos uma razão $\Delta \text{pH} / \Delta V$ maior. No entanto pode-se pensar da seguinte maneira; se o incremento de volume for proporcional ao volume do titulado, isto é, para 10,0 ml de água adiciona-se um incremento dez vezes maior (0,1 ml de HCl), teremos a mesma variação de pH, ou seja, de 4 unidade de pH. Entretanto ao aumentar o incremento de volume (ΔV), a razão $\Delta \text{pH} / \Delta V$ diminuirá proporcionalmente. Isto torna-se mais claro se analisarmos através de dados obtidos e representados na figura II.15, a variação de $\Delta \text{pH} / \Delta V$ em função da % de neutralização, para volumes de titulado diferentes, com incrementos de titulante proporcionais a estes

Figura II.15 - Curva teórica da variação $\Delta pH/\Delta V$ em função da % de neutralização, para volumes de titulado diferentes, com incrementos de titulante proporcionais a estes volumes.

volumes.

Outro fato interessante a ser discutido é porque sempre que necessitamos fazer uma titulação, pensamos logo em utilizar 25,0 ml do titulado. A resposta para isto estaria no fato de que este volume é aceito como uma condição conveniente para oferecer um resultado seguro numa titulação principalmente quando se utiliza material comum de laboratório. Sob tais condições um erro de uma gota no ponto final poderia causar um erro relativo dez vezes menor do que se este fosse cometido durante a titulação no nível de 2,5 ml. Isto é verdade quando se considera o mesmo incremento de titulante. No entanto adicionando-se incrementos proporcionais ao volume do titulado, isto é, dez vezes menor, utilizando por exemplo uma bureta de pistão, observa-se o mesmo erro relativo cometido numa titulação com volume maior (25 ml). Isto pode ser confirmado verificando-se a Tabela II.8.

A partir destas conclusões pode-se exemplificar casos em que a utilização de volumes menores poderia tornar-se vantajosa, como é o caso de substâncias que para serem determinadas são previamente separadas por precipitação, eletroliticamente etc..., e então dissolvidas em um meio apropriado para se fazer uma titulação. Neste caso, a utilização de volumes menores teria a vantagem de obter-se concentrações maiores. Finalmente, outro fato a ser considerado nas

Tabela II.8 - Simulação relativa à titulação de HCl (0,1M) e NaOH (0,1M) com variações do volume do ácido, com incrementos proporcionais a este volume e o ER% (Erro Relativo) de cada titulação.

V. titulado	$\Delta V.$ (incremento de V. do titulante)	ER%
50 ml	0,2 ml	$3,14 \times 10^{-5}$
25 ml	0,1 ml	$3,14 \times 10^{-5}$
10 ml	0,04 ml	$3,14 \times 10^{-5}$
05 ml	0,02 ml	$3,14 \times 10^{-5}$
2,5 ml	0,01 ml	$3,14 \times 10^{-5}$

titulações de volumes menores é o aspecto econômico. É claro que dispondo-se de um aparelho volumétrico de precisão para as adições de solução, pode-se gastar menor quantidade de reagente que na maioria das vezes são caros.

P A R T E   I I I

DETALHES EXPERIMENTAIS

III.1 - PROCEDIMENTOS E APARELHAGEM

- SISTEMA INDICADOR Hg/Hg-EDTA

Para acompanhar potenciometricamente a reação de complexação da titulação de magnésio com EDTA, foi inicialmente utilizado como eletrodo indicador um eletrodo de mercúrio na forma de poço (figura III.1). Sendo este de difícil manuseio, foi substituído por um eletrodo de mercúrio de gota pendente (figura III.2). Estes dois eletrodos foram construídos no próprio Instituto pelos professores Ivano G.R.Gutz e Lucio Ângnes (37).

Como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de calomeiano saturado (Beckman).

As medidas de potencial para o respectivo sistema foram feitas com um potenciômetro digital da MICRONAL modelo B-375, que apresenta uma precisão de 0,01 mV.

A titulação potenciométrica do sistema $Mg^{2+}/EDTA$ e Hg/EDTA necessita ser feita em atmosfera inerte, isto é, borbulha-se nitrogênio antes e durante a titulação, pelo fato de o eletrodo de Hg apresentar problemas de oxidação como já descrito no item II.1.

FIGURA III.2. ELETRODO DE MERCÚRIO DE GOTA PENDENTE.

FIGURA III.1. ELETRODO DE MERCÚRIO NA FORMA DE U.

As soluções de magnésio foram preparadas adicionando-se 15,01ml de solução de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de concentração 50 mM em um balão volumétrico de 25,00ml e a estes 15,01ml adiciona-se 2,5ml da solução tampão MEA/HMEA^+ ($\text{pH} = 10$), na proporção de 1:1, (quantidade adequada obtida pelo estudo já descrito no item II.1). Esta mistura é completada com água bidestilada a um volume final de 25,00ml.

Desta solução é retirada uma alíquota de 20,0ml e transferida para uma célula termostatizada a $(25,0 \pm 0,5)^\circ \text{C}$. Borbulha-se nitrogênio na solução, mergulha-se o eletrodo de calomelano e gera-se uma gota de mercúrio do eletrodo indicador (para cada titulação renova-se a gota de Hg). Inicia-se a titulação potenciométrica com adições sucessivas de EDTA de concentração 50 mM e mede-se o potencial. Desta forma foram obtidas as medidas de potencial apresentadas no item II.1.

- MÉTODO DO EDTA "TETRANEUTRALIZADO"

As medidas de pH para a titulação de magnésio com EDTA "tetraneutralizado" foram feitas com um potenciômetro digital da MICRONAL modelo B-375, com uma precisão de 0,001 unidades de pH, utilizando-se um eletrodo de vidro combinado da MICRONAL (modelo 1.305.003.4) e um eletrodo de referência Ag/AgCl , contendo solução 3,0M de cloreto de sódio.

A "neutralização" do agente titulante (EDTA) é obtida através da titulação potenciométrica com hidróxido de sódio padrão (padronizado com biftalato de potássio).

Nessas condições, a um volume inicial de solução de sulfato de magnésio ($V.Mg^{2+} = 4,00ml$), adicionado com auxílio de uma bureta de pistão (Metrohm) em uma célula (Metrohm) termostatzada ($25,0 \pm 0,5$) °C, introduzia-se o eletrodo de vidro. Após a estabilização do pH inicial, com o emprego de uma segunda bureta de pistão, inicia-se a titulação de complexação com adições sucessivas de EDTA "tetra-neutralizado". A cada adição mede-se o pH, até ultrapassar o salto potenciométrico.

O estudo da interferência do íon oxalato na determinação de Mg^{2+} com EDTA "tetra-neutralizado", foi realizado da mesma maneira que na titulação de apenas Mg^{2+} , com a diferença somente da adição de quantidades diferentes do sal de oxalato ($Na_2C_2O_4$) sólido ao volume inicial da solução de magnésio.

A titulação de magnésio com EDTA "tetra-neutralizado", utilizando como indicador a fenolftaleína, foi realizada da forma convencional, isto é, com a tomada de volume inicial de magnésio ($V.Mg^{2+} = 25,0ml$), adicionando-se a esta solução 3 a 4 gotas do indicador e titulando a mesma com EDTA "tetra-neutralizado", até obtermos a mudança de coloração de incolor para rósea.

III.2 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Etilenodiaminotetraacético (EDTA)

A partir do sal dissódico de etilenodiaminotetraacetato ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de procedência MERCK, aquecido a 80°C solução concentrada, 0,2 M, por simples tomada de massa exatamente calculada e pesada desse sal, e diluída com água bidestilada para um litro de solução em balão volumétrico. Esta solução foi guardada em frasco de polietileno. As soluções de EDTA empregadas no presente trabalho, foram preparadas a partir da solução concentrada, após diluição adequada da mesma.

Sulfato de Magnésio

Solução estoque de sulfato de magnésio, 0,1 M, foi preparadas 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 desse sal, e diluída com água bidestilada para um litro de solução em balão volumétrico. A partir desta solução estoque, com adequada diluição foram preparadas as demais soluções de magnésio empregadas no presente trabalho.

Solução Tampão MEA/HMEA⁺ (pH = 10)

Para o preparo da solução tampão (MEA/HMEA⁺), utilizou-se monoetanolamina comercial previamente destilada e ácido nítrico de procedência MERCK, previamente padronizado. A partir destes reagentes preparam-se soluções de ácido nítrico 1M e de MEA 2M, misturou-se volumes adequados destas duas soluções para obtermos a proporção de 1:1 de MEA/HMEA⁺ e completou-se o volume com água bidestilada em balão volumétrico. Esta solução de pH = 10 foi guardada em frasco de polietileno.

Solução Indicadora de Hg-EDTA

A partir do sal nitrato mercurioso procedência Baker, e do sal dissódico de etilenodiaminatetraacetato de procedência MERCK, preparou-se uma solução 2,5 M do complexo Hg-EDTA, por simples tomada de massa exatamente calculadas e pesadas. Misturam-se ambos os sais e dilui-se com água bidestilada a um litro de solução em balão volumétrico.

Oxalato de Sódio

O sal de oxalato de sódio de procedência MERCK foi empregado no presente trabalho na forma sólida, isto é, por simples pesagem.

Carbonato de Sódio

A partir do sal de carbonato de sódio anidro de procedência MERCK, aquecido em estufa a 110°C por 2 horas, preparou-se uma solução estoque 0,1 M, por simples tomada de massa exatamente calculada, dissolvendo-se em um volume mínimo de ácido clorídrico de procedência MERCK, e completando-se o volume em balão volumétrico. As soluções empregadas para as titulações foram preparadas a partir desta solução estoque após adequada diluição.

Hidróxido de Sódio

A partir do hidróxido de sódio de procedência MERCK, preparou-se uma solução 0,5 M (43) e padronizou-se com biftalato de potássio, potenciometricamente, utilizando como indicador um eletrodo de vidro (44).

Esta solução foi guardada em frasco de polietileno e utilizada para a "neutralização" do EDTA.

EDTA "tetra-neutralizado"

Pesou-se uma massa igual a 0,7321 g do sal dissódico de etilenodiaminotetraacetato de procedência MERCK. Dissolveu-se com aproximadamente 4ml de água destilada e titulou-se com Na OH padronizado. Através do resultado da titulação, por cálculos, encontra-se o volume exato de Na OH necessário para "tetra-neutralizar" uma solução estoque de EDTA 0,2 M.

A partir desta solução estoque foram preparadas as demais soluções empregadas neste trabalho através de diluição adequada da mesma.

P A R T E   I V

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho suscitou outras idéias que serão exploradas futuramente em trabalho de tese. Algumas idéias são discutidas a seguir.

IV.1 - TEORIA DA CURVA DE TITULAÇÃO DE MAGNÉSIO COM EDTA "TETRANEUTRALIZADO"

Será elaborado um programa para cálculo da curva de titulação não apenas de magnésio, mas também de cálcio e, eventualmente de outros cátions, com o EDTA "tetra-neutralizado" ou qualquer outra complexona nestas condições.

Deve-se, para tanto, considerar as diversas etapas da titulação complexométrica, sendo a primeira a situação antes do ponto de equivalência. Neste caso, tem-se em solução um excesso de cátions de magnésio. Há necessidade, então, de conhecer as constantes de equilíbrio abaixo, entre outras, em condições de força iônica que se aproxime das condições de uma titulação :

No ponto de equivalência o pH se relaciona com a concentração de Y^{4-} sujeita ao fenômeno de hidrólise. A hidró-

lise de Mg^{2+} é, nestas condições, desprezível. A concentração de Y^4 está controlada e tamponada pela dissociação da complexona MgY^{2-} .

Após o ponto de equivalência há excesso de Y^{4-} , sujeito ao fenômeno de hidrólise, conforme equilíbrio IV.3.

Soluções aproximadas podem ser aplicáveis a titulações de soluções de concentração 0,01M ou superiores. Ao nível de 1 mM ou menos as soluções para o sistema não podem ser aproximadas sendo, então, necessários cálculos iterativos para solução de equações de 3º grau.

Curvas serão calculadas, também, para condições de "neutralização" incompleta do reagente, onde existe certa concentração de HY^{3-} . Esta condição é particularmente interessante por proporcionar condições de simetria da curva potenciométrica, embora com diminuição do salto potenciométrico.

IV.2 - CÁLCULO PARA OBTER O PONTO FINAL EM TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

Ha diversas alternativas para o cálculo em titulações potenciométricas, a partir do processo clássico da segunda derivada. Neste caso há a necessidade de se considerar as condições de assimetria cujo efeito posterior será muito bem

estudado com curvas teóricas de titulação, conforme o item anterior. Poder-se-ia então analisar o erro cometido em função da tomada simétrica ou assimétrica dos incrementos de volume, da magnitude dos incrementos e ainda da diluição das soluções.

Ainda com relação a esta parte seria interessante encontrar um processo de correção de assimetria. Já se pensou em utilizar um "fator de assimetria" que deve corrigir os incrementos, de tal modo que normalize o sinal potenciométrico antes e depois do ponto de equivalência, minimizando o erro da titulação.

Outra alternativa interessante se baseia no conhecimento do ponto final da titulação. Nestas condições, há possibilidade de com apenas dois pontos experimentais achar por interpolação o ponto final. A assimetria de tomada destes dois pontos poderá ser um fator de erro. Tal estudo seria muito bom em titulações de ácido forte com base forte por ser um sistema de curva simétrica e, ainda, pela possibilidade de se encontrar condições de minimização do erro causado pela presença de carbonato no hidróxido. Métodos de linearização conforme Gran (45) seriam também testados.

IV.3 - APLICAÇÕES ANALÍTICAS

1) O uso do EDTA "tetra-neutralizado" mostrou-se viável neste trabalho. Entretanto os métodos precisam ser analisados sob mais aspectos, o que ainda não foi feito. Serão feitos estudos de precisão e exatidão em diversas condições, visando a determinação simultânea de cálcio e magnésio.

2) Outras possibilidades analíticas poderão se relacionar com a determinação indireta ou direta de sulfato e magnésio em concentrados de água do mar, as assim chamadas "águas mães" das salinas.

Assim, numa primeira etapa utilizando o método visual, até a viragem da fenolftaleína se titularia diretamente Mg^{2+} com EDTA "tetra-neutralizado". Adiciona-se um volume de Ba^{2+} padrão, em excesso, para precipitar o sulfato. Após descolorimento da fenolftaleína, pela ação do Ba^{2+} sobre o Y^{4-} no equilíbrio de hidrólise, titula-se novamente até o aparecimento da cor rósea da fenolftaleína, obtendo-se o excesso de bário. Assim determina-se Mg^{2+} e SO_4^{2-} .

Está aqui a semente de um novo método, a ser estudado para sulfato e magnésio nas "águas-mães" das salinas.

3) As tabelas I.1 e I.2 sugerem que o NTA "tri-

neutralizado" se presta também à titulação de cálcio, magnésio e bário.

4) 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 ion fosfato.

Uma interessante extensão desta idéia 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 a formação de espécie neutra.

Outros ligantes aniônicos seriam o ion oxalato e o salicilato. O citrato ou fosfato como ânions trivalentes, juntamente com 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 heterocí-

clicas como a 2,2' dipiridila onde a formação de complexos mistos poderá ser fortemente exaltada.

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

RESUMO

No presente trabalho comprova-se o efeito prejudicial do oxalato, utilizado para a separação prévia de cálcio e magnésio, na determinação complexométrica deste último com EDTA em águas, usando-se em titulação visual o indicador Negro de Eriocromo T e, em titulação potenciométrica, o sistema indicador Hg/Hg-EDTA. Comprovou-se, também, a viabilidade de se usar como titulante uma solução de EDTA "tetra-neutralizado", em titulações potenciométricas com medidas de pH através de eletrodo de vidro combinado. Neste caso o ponto final é obtido através da hidrólise da espécie Y^{4-} , após o ponto de equivalência.

Assim evidenciou-se a viabilidade de um novo método para a determinação da mistura de cálcio e magnésio, pelo uso de EDTA "tetra-neutralizado" e separação prévia dos dois cátions através da adição de oxalato.

A detecção do ponto final nestas titulações com EDTA "tetra-neutralizado" pode também ser feita visualmente com fenolftaleína.

O efeito de volume em titulações potenciométricas em geral, num certo nível de concentração, foi objeto de análises diversas inclusive por cálculo computacional de curvas derivativas. Comprovou-se que quanto menor o volume do titulado maior é o salto potenciométrico obtido, caracterizando-se o que se denominou de "paradoxo potenciométrico", pois uma menor

massa de substância pode ser titulada com, teoricamente, o mesmo erro relativo que para uma massa maior de substância.

A B S T R A C T

Present paper has been found the negative effect of oxalate, used to the previous separation of calcium and magnesium in a complexometric determination of this last with EDTA in waters, using at visual titration Eriochrome black T as indicator and at potentiometric titration the indicator system Hg/Hg-EDTA.

It has been found, also, the viability in the use as titrant a "tetraneutralized" EDTA solution, in potentiometric titration with measurements of pH with the glass electrode. In this case the end point is obtained on basis of hydrolysis of Y^{4-} species, after the equivalent point.

So it has been displayed the viability of a new method to the determination of the mixture calcium and magnesium by the use of "tetraneutralized" EDTA and previous separation of both cations by addition of oxalate.

The end point detection can be visually found, in these titrations with "tetraneutralized" EDTA, by using of phenolphthalein.

The effect of volume in potentiometric titration in general, at a defined concentration level, was subject of several analysis include using the compute calculation of derivative curves. It has been found that as smaller volume of titrated performs a higher potentiometric jump, this effect was called for us "potentiometric paradox", since an smaller

weight of substance can be titrated, with theoretically, the same relative error that to a greater weight of substance.

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS

E ABREVIACÕES

Ac^-	- ânion acetato.
C	- concentração.
CDTA	- ácido 1,2-diaminociclohexano- N,N,N',N' -tetraacético.
C_M	- concentração analítica do íon metálico.
conc.	- concentração.
C_Y	- concentração analítica do ligante (EDTA).
E	- potencial.
$E^{0'}$	- potencial padrão condicional.
E eq.	- potencial no ponto de equivalência.
EDTA	- ácido etilenodiaminotetraacético.
EGTA	- ácido etilenoglicobis (- amino - etil - éter).
en	- etilenodiamina.
ER%	- erro relativo percentual.
$F_0(M)$	- grau de formação do metal.
$F_0(Y)$	- grau de formação do ligante (EDTA).
HAc	- ácido acético.
HMEA ⁺	- monoetanolamina protonada.
K	- constante de equilíbrio ou de ionização ou de formação.
K cond.	- constante condicional.
L	- ligante.
log	- logaritmo com base 10.
M	- molar ou metal.
MEA	- monoetanolamina.
ml	- mililitro.
ML _j	- complexo mononuclear.

mM	-	milimolar.
mV	-	milivolt .
N	-	normal.
NTA	-	ácido nitrilotriacético.
pág.	-	página.
P.E.	-	ponto de equivalência.
pH	-	antilog da concentração hidrogeniônica.
pH teó.-		pH teórico.
pK	-	antilog da constante de ionização ou de formação ou de equilíbrio.
ref.	-	referência.
T	-	temperatura.
V	-	volume.
vs.	-	versus.
Y^{4-}	-	símbolo usual do ânion tetravalente etilenodiaminotetraacetato.
α_0, M	-	somatório das frações de metal relativas às diferentes espécies existentes em equilíbrio.
α_0, 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.
ΔG^0	-	energia livre padrão de Gibbs.
ΔH^0	-	entalpia padrão.
ΔS^0	-	entropia padrão.

A P Ê N D I C E

PROGRAMA I - UTILIZADO PARA O CÁLCULO DA CONSTANCE DE ESTABILIDADE CONDICIONAL PARA O SISTEMA EDTA/
 $\text{Mg}^{2+} / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

```

10 HOME
20 PRINT "CALCULO DA CONSTANCE OPERACIONAL NO SISTEMA EDTA/M/L/HL"
30 K1 = .01:K2 = 2E - 3:K3 = 6.3E - 7:K4 = 5E - 11
35 BH(1) = 1 / K4:BH(2) = 1 / (K4 * K3):BH(3) = 1 / (K4 * K3 * K2):BH(4) = 1 / (
K4 * K3 * K2 * K1)
40 PRINT
50 PRINT "QUANTAS CONSTANTES PARA O ION METALICO";: INPUT J
60 PRINT
70 PRINT "ENTRAR AS CONSTANTES PARA O IONMETALICO:"
75 PRINT
80 FOR I = 1 TO J
90 PRINT "BETA ";I;"=";: INPUT BM(I)
100 NEXT I
110 PRINT
120 PRINT "CONSTANTE DE FORMACAO DO COMPLEXO MY"
130 INPUT K
140 PRINT "=====
150 PRINT "CONC. DOLIGANTE=";: INPUT L
160 PRINT "PH=";: INPUT PH
170 F = 1
180 FOR I = 1 TO J
190 F = F + BM(I) * L ^ I
200 NEXT I
210 AM = 1 / F
220 H = EXP ( - 2.302585 * PH)
230 FY = 1 + BH(1) * H + BH(2) * H * H + BH(3) * H * H * H + BH(4) * H * H * H *
H
240 AY = 1 / FY
250 PRINT "ALFA O DO LIGANTE =" ;AY
260 PRINT "ALFA O DO CATION=" ;AM
270 PRINT "CONSTANTE OPERACIONAL=" ;K * AM * AY
280 GOTO 140

```


PROGRAMA II - UTILIZAAO PARA SIMULAÇÃO DE TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS PARA VERIFICAÇÃO DO EFEITO
DO VOLUME.

```

5  HOME
10 PRINT "TESTE DO EFEITO VICENZA, I"
20 PRINT
30 PRINT "TITULACAO DE ACIDO FORTE  COM BASE FORTE"
40 PRINT
45 PRINT "=====
50 INPUT "VOLUME DO ACIDO: "; VH
60 INPUT "CONCENTRACAO DO ACIDO: "; CH
70 INPUT "CONCENTRACAO DA BASE: "; CB
80 INPUT "VOLUME DE AGUA: "; VA
90 PRINT "=====
100 A = VH * CH; VP = VA + VH; VT = VH * CH / CB
110 PRINT
120 PRINT "INTRODUCAO DE DADOS:"
125 PRINT
130 PRINT "QUANTOS VOLUMES DE BASE";: INPUT J
131 DIM VB(J), PH(J)
132 PRINT
133 PRINT "ENTRAR VOLUMES DA BASE:"
134 PRINT
135 FOR I = 1 TO J
136 PRINT TAB( 10); "VOLUME "; I; ": ";: INPUT VB(I)
137 NEXT I
140 PR# 1
160 FOR I = 1 TO J
170 B = VB(I) * CB
180 IF A > B GOTO 210
190 IF A = B GOTO 230
200 IF A < B GOTO 250
210 PH(I) = - .434295 * LOG ((A - B) / (VB(I) + VP))
220 GOTO 260
230 PH(I) = 7
240 GOTO 260
250 PH(I) = 14 + .434295 * LOG ((B - A) / (VB(I) + VP))
260 NEXT I
280 PRINT "=====
cont.
=====

```

```

290 PRINT TAB( 30);"TESTE DO EFEITO VINCENZA"
300 PRINT
310 PRINT "SOLUCOES DE TRABALHO:"
320 PRINT TAB( 10);"VOLUME DO ACIDO:";VH
330 PRINT TAB( 10);"CONCENTRACAO DO ACIDO:" ";CH
340 PRINT TAB( 10);"CONCENTRACAO DA BASE:" ";CB
350 PRINT TAB( 10);"VOLUME DE AGUA:" ";VA
360 PRINT "VOLUMES DE BASE E PH CALCULADOS:"
370 PRINT
380 PRINT "-----"
390 PRINT TAB( 10);"#"; TAB( 20);"V DA BASE"; TAB( 35);"PH CALCULADO"
400 PRINT "-----"
410 FOR I = 1 TO J
420 PRINT TAB( 10);I; TAB( 20);VB(I); TAB( 35);PH(I)
430 NEXT I
440 PRINT "-----"
442 PR# 0: HOME
444 PRINT "OPCOES (RETORNAR, DIGITANDO 123)"
445 PRINT
446 PRINT TAB( 10);"1.CALCULO DO P.FINAL POR SEGUNDA DERIVADA"
448 PRINT TAB( 10);"2.TABELA COM PRIMEIRA DERIVADA, E % DE TITULACAO"
450 PRINT TAB( 10);"3.CALCULO DO P.FINALCOM PH DO P. DE EQUIVALENCIA"
452 INPUT OP
454 IF OP = 1 GOTO 464
456 IF OP = 2 GOTO 1000
458 GOTO 800
464 HOME : PR# 1
468 PRINT "=====cont.=====
=====
480 PRINT "CALCULO DO ERRO DA TITULACAO"
485 PRINT "-----"

```

```

490 PR# 0
500 HOME
510 INPUT "2 PONTOS ANTES DO P.FINAL, #:";A,B
520 PRINT
525 IF A = 123 GOTO 440
530 INPUT "2 PONTOS ALEM DO P.FINAL, #:";C,D
540 D(1) = (PH(B) - PH(A)) / (VB(B) - VB(A))
550 V(1) = (VB(A) + VB(B)) / 2
560 D(2) = (PH(C) - PH(B)) / (VB(C) - VB(B))
570 V(2) = (VB(B) + VB(C)) / 2
580 D(3) = (PH(D) - PH(C)) / (VB(D) - VB(C))
590 V(3) = (VB(C) + VB(D)) / 2
600 DD(1) = (D(2) - D(1)) / (V(2) - V(1))
610 VV(1) = (V(1) + V(2)) / 2
620 DD(2) = (D(3) - D(2)) / (V(3) - V(2))
630 VV(2) = (V(2) + V(3)) / 2
640 VF = VV(1) + (DD(1) * (VV(2) - VV(1))) / (DD(1) - DD(2))
650 ER = 100 * (VF - VT) / VT
660 PR# 1
670 PRINT "OS QUATRO VOLUMES:"
680 PRINT
690 PRINT TAB( 10);"ANTES:"; TAB( 15);"V1 = ";VB(A); TAB( 35);"V2 = ";VB(B)
700 PRINT TAB( 9);"DEPOIS:"; TAB( 15);"V3 = ";VB(C); TAB( 35);"V4 = ";VB(D)
710 PRINT
720 PRINT TAB( 10);"VOLUME FINAL = ";VF
730 PRINT
740 PRINT TAB( 10);"ERRO RELATIVO = ";ER;" %"
750 PRINT
760 PRINT "-----"
770 PR# 0
780 GOTO 500
800 HOME : PR# 1
810 PRINT "=====
cont.
=====

```

```

820 PRINT TAB( 17);"CALCULO DO PONTO FINAL POR INTERPOLACAO LINEAR"
830 PRINT
840 PR# 0
850 PRINT "ENTRAR 2 PONTOS, UM ANTES E OUTRO APOS O PONTO DE EQUIVALENCIA"
860 PRINT
870 PRINT TAB( 10);"ENTRAR PONTOS #";: INPUT A,B
880 IF A = 123 GOTO 440
890 VF = VB(A) + (7 - PH(A)) * (VB(B) - VB(A)) / (PH(B) - PH(A))
900 ER = 100 * (VF - VT) / VT
910 PR# 1
920 PRINT TAB( 10);"VOLUME ";A;" = "VB(A)
930 PRINT TAB( 20);"VOLUME ";B;" = "VB(B)
940 PRINT TAB( 10);"VOLUME FINAL = ";VF
950 PRINT TAB( 10);"ERRO RELATIVO = ";ER;" %"
960 GOTO 870
1000 PR# 1
1010 PRINT "=====
=====
1020 PRINT "CALCULO DA PRIMEIRA DERIVADA"
1030 PRINT
1040 PRINT "=====
=====
=====
1050 PRINT TAB( 1);"V. INTERMEDIARIO"; TAB( 20);"PRIM.DERIVADA"; TAB( 39);"% N
UTRALIZACAO"
1060 FOR I = 2 TO J
1070 D1 = (PH(I) - PH(I - 1)) / (VB(I) - VB(I - 1))
1080 V1 = (VB(I) + VB(I - 1)) / ^2
1090 VN = V1 * CB / CH
1100 PRINT TAB( 3);V1; TAB( 20);D1; TAB( 39);100 * VN / VT
1110 NEXT I
1120 GOTO 440

```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

- 1 - REILLEY, C.N. and SCHIMD, R.W.- Anal.Chem., 30, 947, (1958).
- 2 - REILLEY, C.N. and SCHIMD, R.W.- Anal.Chem., 30, 953, (1958).
- 3 - SCHWARZENBACH, G.- Schweiz. Chem.Ztg.Tech.Ind., 28, 377, (1945). Apud: WELCHER, F.J.- "The Analytical uses of Ethilenediaminetetraacetic acid" , D. Van Monstrand Company, INC., New Jersey (1958).
- 4 - MEITES, L.- "Handbook of Analytical Chemistry" - Mc.Graw Hill Book Company, New York, First Edition (1982) p.1-44.
- 5 - MEITES, L. - ref. 4 - p.1-45.
- 6 - Vogel, A.I., BASSETT, J., DENNEY, R.C., JEFFERY, G.H. e MENDHAM, J "Análise Inorgânica Quantitativa", 4ª Edição, Editora Guanabara dois S/A.- Rio de Janeiro, (1981), p.199
- 7 - OHLWEILER, O.A.- "Química Analítica Quantitativa", vol.1, 3ª edição - Livros Tecnicos e Científicos Editora S/A. Rio de Janeiro (1982), p.87.
- 8 - KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., MERHAN, E.J. and BRUCKENSTEIN, S. "Quantitative Chemical Analysis" , 4th edition , the Mcmillan Company, New York (1971), p.123.

- 9 - FRONAEUS, S. - Acta Chem.Scand., 4, 72 (1950).
- 10 - BETTERIDGE, D. and HALLAN, H.E. - "Modern Analytical Methods", First published, the Chemical Society, London (1972), p.21
- 11 - FLASCHKA, H.A. - "EDTA TITRATION", Pergamon Press, New York, (1959).
- 12 - VOGEL, A.I. et al. - ref.6 - Capítulos - X, XI, XIV e XXII.
- 13 - KOLTHOFF, I.M. et al. - ref.8, Chapter - 29, 36 e 55.
- 14 - SKOOG, D.A. and WEST, D.M. - "Fundamentals of Analytical Chemistry", 4th edition, Saunders College Publishing (1982), Chapter - 16 e 31.
- 15 - RILEY, J.P. and SKIRROW, G. - "CHEMICAL OCEANOGRAPHY" - vol.3, A.C. Press (1975), Chapter 19, p.230.
- 16 - GRASSHOFF, K. - "Methods of Seawater Analysis" - Verlag. Chemie. - New York - (1976).
- 17 - Am.Public Health Assn., Am. Water Works Assn., Water Pollution Control. Fed. "Standard Method for Examination of Water and Wastewater", Am. Public Health Association, New York, 13th Ed., (1970).
- 18 - BETZ, J.D. and NOLL, C.A. - J.Am. Water Works Assn., 42, 749, (1950).

- 19 - SCHWARZENBACH, G., BRIEDERMAN, W. and BANGERTER, B. -
Helv. Chem. Acta, 29, 811 (1946).
- 20 - Manual on Industrial Water and Industrial Wastewater,
2nd Ed., ASTN, Philadelphia, (1959).
- 21 - DIEHL, H. GOETZ, C. A. and HACH, C. C. - J. Am. Water Works Assn.,
42, 40 (1950).
- 22 - HANSON, N. W. - "Official Standardised and Recommended
Methods of Analysis" - Compiled and Edited for the
Analytical methods committee of the society for Analytical
Chemistry - the Society for Analytical Chemistry, London,
(1973) p. 847.
- 23 - Am. Public Health Assn. - ref. 17 - p. 73.
- 24 - SCHOOL, A. T. - J. Biol. Chem., 50, 527, (1922).
- 25 - WILLARD and BOLDDYNEFF - J. Am. Chem. Soc., 52, 1888 (1930).
- 26 - LAITINEN, H. A. and HARRIS, W. E. - "Chemical Analysis", 2nd
Ed., Mc. Graw Hill Kogahusha, Ltd., (1975).
- 27 - TSUNOGAI, S., NISHIMURA, M. and NAKAYA, S. - Talanta, 15,
385, (1968).
- 28 - SCHIMID, R. W. and REILLEY, C. N. - Anal. Chem., 29, 264 (1957).
- 29 - SCHWARZENBACH, G. - "Complexometric Titrations",
Interscience Publishers INC., New York, (1960), p. 104.

- 30 - FLASCHKA, H.A. - Mikrochim. Acta, 40, 21, (1952).
- 31 - MUNGER, J.R., NIPPLER, R.W. and INGOLS, R.S. - Anal. Chem., 22, 1455, (1950).
- 32 - CULBERSON, C.H. and WASHBURN, C.L. - Anal. Chem., 52, 591, (1980).
- 33 - SCHWARZENBACH, G. - ref. 29, p.101.
- 34 - KOLTHOFF, I.M. et al. - ref. 8, p.805.
- 35 - VOGEL, A.I. et al. - ref. 6, p.246.
- 36 - SKODOG, D.A. and WEST, D.M. - ref. 14, p.750.
- 37 - GUTZ, I.G.R. e NEVES, E.F.A. - J. Eletroanal. Chem., 183, 123 (1985).
- 38 - JU. LURIE " Handbook of Analytical Chemistry " - Mir Publishers, Moscow, (1978), p. 249.
- 39 - AZEVEDO, L.A. - "Problema Analítico nas águas-mães das salinas do Rio Grande do Norte. Um método potenciométrico para determinação volumétrica do sulfato". Tese orientada pelo Prof. E.A. Neves, Instituto de Química, USP, São Paulo, (1986).
- 40 - NEVES, E.F.A e AZEVEDO, L.A. - An. V Simp. Brasil. Eletroq. Eletroan., São Paulo, (1986), p.731.

- 41 - BETTERIDGE, D. et al. - ref. 10, p.92.
- 42 - BOEF DEN, G. - Mikrochim. Acta, 1, 165 (1978).
- 43 - KOLTHOFF, I.M. et al. - ref. 8, p.780.
- 44 - KOLTHOFF, I.M. et al. - ref. 8, p.783.
- 45 - GRAN, G. - Acta Chem.Scand., 4, 559, (1950).