

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DE CÁTIOS
METÁLICOS TENDO COMO ELETRODO INDICADOR
O SISTEMA $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$

PAULO HENRIQUE PEREIRA DA SILVA*

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA (área
QUÍMICA ANALÍTICA)**

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria

***Bolsista do CNPq**

SÃO CARLOS – S.P

2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S586tp

Silva, Paulo Henrique Pereira da.

Titulações potenciométricas de cátions metálicos tendo como eletrodo indicador o sistema Cu/CuY²⁻ / Paulo Henrique Pereira da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2007. 83 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Química analítica. 2. Titulação. 3. EDTA. 4. Potenciometria. 5. Autotamponante. I. Título.

CDD: 543 (20^a)

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora do exame de dissertação de mestrado do candidato **Paulo Henrique Pereira da Silva** realizado no dia 27 de julho de 2007.*

*A minha mãe Vera por todo o esforço,
carinho e amor dedicados a mim para
que eu pudesse chegar neste importante
estágio da minha vida profissional.*

*A Livia, amor da minha vida, pela
compreensão, carinho, companheirismo
e amor dedicados a mim em todos os
momentos da nossa relação, te amo.*

*Ao meu sogro Sérgio, minha sogra
Sônia e meu cunhado Lucas, por todo
carinho e preocupação despendidos a
mim.*

*"Embora ninguém possa voltar atrás e
fazer um novo começo, qualquer um
pode começar agora e fazer um novo
fim". (Chico Xavier)*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria pela orientação nesta fase final de mestrado, pela dedicação e pela amizade.

Aos Profs. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega e Dr. Orlando Fatibello Filho pelo apoio profissional e pessoal nos momentos de dificuldade.

Aos amigos do grupo de Química Analítica da UFSCar, GAIA, LABEES...

Aos professores, funcionários e alunos do DQ que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e amigas de trabalho, Andrea, Elen, Estela, Mariele, Ailton, Juliana, Grazi e Jovino pelos bons momentos de descontração que passamos juntos.

Aos meus amigos de república, Digão, Gallo, Rato, Lucas, Mouco, Varalda, Lito, Pastel, Bicudo, Bonão, Tiago, e tantos outros agregados...

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida...

DUDU...

Gostaria de prestar o meu imenso agradecimento ao real idealizador de todo este trabalho de mestrado, o professor doutor Eduardo Fausto Almeida Neves, o DUDU. Um exemplo a ser seguido, sinônimo de competência, inteligência, respeito e amizade, assim era o professor Eduardo, um Paizão científico de verdade.



Agradeço a Deus por ter me dado à oportunidade de conviver, trabalhar e aprender com esta pessoa realmente maravilhosa...

Obrigado DUDU por ter feito parte da minha vida profissional.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Constantes de formação, β_{MY} para complexos de EDTA.....	09
TABELA 1.2 - Titulabilidade de alguns cátions com EDTA em relação ao pH do meio.....	10
TABELA 3.1- Residual de CO_3^{2-} calculados para algumas soluções de NaOH contaminadas.....	34
TABELA 3.2 - Parâmetros obtidos para os sólidos do tipo A e B.....	41
TABELA 3.7 - Estudo comparativo entre o novo sistema $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ e o sistema $\text{Hg}/\text{HgY}^{2-}$ em titulações potenciométricas de diferentes cátions metálicos.....	57
TABELA 3.8 - Características das soluções titulantes preparadas a partir da espécie H_2Y^{2-}	60
TABELA 3.10 - Volumes de Equivalência das titulações dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , em diferentes proporções molares de M^{2+} e CuY^{2-}	71

LISTAS DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 - Fórmula estrutural da tetramina, (“Tren”) e da hexamina (“Penten”).....03
- FIGURA 1.2 - Estrutura bipolar do EDTA.....06
- FIGURA 1.3 - Diagrama de distribuição das espécies H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} em função do pH.....07
- FIGURA 1.4 - Estrutura de um íon quelato metal: EDTA, MY^{4-n} 12
- FIGURA 2.1 - Diagrama esquemático do eletrodo de referência desenvolvido.....25
- FIGURA 2.2 - Diagrama esquemático do eletrodo indicador de cobre desenvolvido.....26
- FIGURA 3.1 - Titulações da solução de NaOH $\sim 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contaminada com Na_2CO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, antes e após remoção do CO_3^{2-} com CaO sendo o titulante solução de HCl $\sim 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ 32
- FIGURA 3.2 - Titulação potenciométrica de 0,7044g de EDTA di-sódico na presença de 0,80 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Titulante – solução padrão de NaOH $0,1896 \text{ mol L}^{-1}$ 38

FIGURA 3.5 - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,80; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 48

FIGURA 3.6.1 - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,80; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 49

FIGURA 3.6.2 - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,80; utilizando-se o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 51

FIGURA 3.6.3 - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,8, utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 53

FIGURA 3.6.4(i) - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,80; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 55

FIGURA 3.6.4(ii) - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão TRIS-HCl de pH 8,90; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 56

FIGURA 3.8 - Curva potenciométrica (pH) em função do volume de solução de EDTA 75% neutralizado e autotamponante, referentes à titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de Cu^{2+} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de 2,00 mL de solução $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de CuY^{2-} 61

FIGURA 3.9.1 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 62

FIGURA 3.9.2 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 64

FIGURA 3.9.3 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 66

FIGURA 3.9.4 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 67

FIGURA 3.9.5 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} 69

FIGURA 3.10 - Curvas potenciométricas dos cátions: **a)** Cu^{2+} ; **b)** Cd^{2+} ; **c)** Co^{2+} e **d)** Zn^{2+} ; em diferentes proporções molares entre M^{2+} e CuY^{2-} ($n\text{M}^{2+}/n\text{CuY}^{2-}$)...70

RESUMO

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DE CÁTIONS METÁLICOS TENDO COMO ELETRODO INDICADOR O SISTEMA $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$. Neste trabalho foram realizadas titulações potenciométricas dos íons Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} com EDTA utilizando um sistema indicador de $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$. O eletrodo indicador utilizado foi um fio de cobre com área superficial de aproximadamente $8,32 \text{ cm}^2$ em meio contendo CuY^{2-} . A síntese do complexo CuY^{2-} foi baseada na reação entre óxido cúprico, CuO e solução padrão de EDTA, H_2Y^{2-} mantendo aquecimento de $85 \text{ }^\circ\text{C}$. As titulações foram realizadas na presença de pequena quantidade de complexo CuY^{2-} , sendo que os íons Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} foram titulados em meio de tampão acetato pH 4,80 e os íons Mn^{2+} em meio de tampão TRIS-HCl pH 8,90. Uma mudança na metodologia original foi realizada, na qual os cátions metálicos estudados foram titulados com soluções de EDTA autotamponantes, isto é, titulantes que apresentam espécies tampão em sua composição. A espécie tampão utilizada no preparo das soluções foi o acetato. A influência da quantidade de complexo CuY^{2-} adicionado durante as titulações também foi estudado, concluindo que a relação $n\text{M}^{2+}/n\text{CuY}^{2-}$ deve ser maior ou igual a 5. Durante o desenvolvimento do trabalho, foram propostos também um novo método para o preparo de soluções de hidróxido de sódio e potássio livre de íons carbonato (CO_3^{2-}) como também, uma metodologia para a padronização do sólido di-sódico de EDTA, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, permitindo assim o emprego deste sólido como padrão secundário no preparo imediato de suas respectivas soluções.

ABSTRACT

POTENTIOMETRIC TITRATIONS OF METALLIC CATIONS WITH EDTA USING THE Cu/CuY²⁻ SYSTEM AS INDICATOR ELECTRODE. In this work a Cu/CuY²⁻ indicator system was used to carry out potentiometric titrations of Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺ ions with EDTA solution. A copper wire with 8.32 cm² of superficial area was used as an indicator electrode. The CuY²⁻ complex was synthesized by reaction between cupric oxide (CuO) and EDTA standard solution (H₂Y²⁻) at a temperature of 85 °C. The titrations were performed in the presence of small concentration of the CuY²⁻ complex. The Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions were titrated in sodium acetate buffer solution (pH 4.80) and Mn²⁺ in TRIS-HCl buffer solution (pH 8.90). A modification in a conventional method for titration of metallic cations with EDTA solutions was performed to improve the response of the system. The modification includes addition of buffer species to the titrant solution. The buffer specie used to prepare solutions was sodium acetate. The influence of the concentration of CuY²⁻ added in the titration performance was investigated and a relation of $nM^{2+}/nCuY^{2-}$ equal or greater than 5 should be used for a better response. During this work other studies were performed, such as the method to obtain carbonate-free sodium and potassium hydroxides solutions as well as the method for the standardization of EDTA solid reagent, Na₂H₂Y, to employing as secondary standard in the directly preparation of EDTA solution.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - Agentes complexantes.....	02
1.2 - Aplicação das complexonas em procedimentos analíticos.....	04
1.3 - EDTA como agente complexante em química analítica.....	05
1.4 - Constantes de formação condicional de complexos com EDTA.....	08
1.5 - Determinação de cátions metálicos com EDTA.....	12
1.6 - Objetivos.....	16
2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	17
2.1 - Reagentes utilizados.....	18
2.2 - Preparo das soluções.....	19
2.2.1 - Soluções dos cátions metálicos.....	19
2.2.2 - Solução de cloreto de potássio e nitrato de potássio, KCl e KNO_3	19
2.2.3 - Solução padrão de hidróxido de sódio, $NaOH$, livre de íons carbonato.....	19
2.2.4 - Solução padrão de EDTA, $Na_2H_2Y.1,878H_2O$	20
2.2.5 - Soluções de EDTA parcialmente neutralizadas e autotamponantes, a partir do seu sal dissódico, $Na_2H_2Y.1,878H_2O$	20
2.2.6 - Solução tampão acetato/acético.....	21
2.2.7 - Solução tampão $TRIS/HCl$	22
2.3 - Calibração dos instrumentos volumétricos.....	22
2.4 - Instrumentação.....	22
2.5 - Outros procedimentos.....	23
2.5.1 - Remoção de íons carbonato em soluções de hidróxido de sódio.....	23
2.5.2 - Padronização do sal dissódico de EDTA.....	24
2.5.3 - Síntese dos complexos CuY^{2-} e HgY^{2-}	24
2.5.4 - Construção dos eletrodos.....	25

<i>2.5.5. Titulações potenciométricas dos cátions metálicos utilizando sistema indicador Cu/CuY²⁻</i>	27
<i>2.5.6 - Titulações potenciométricas dos cátions metálicos utilizando sistema indicador Hg/HgY²⁻</i>	28
<i>2.5.7 - Titulações Potenciométricas dos Cátions Metálicos Empregando Titulantes Autotamponantes</i>	28
<i>2.5.8 - Estudo da interferência da concentração do indicador nas titulações dos cátions metálicos pelo sistema Cu/CuY²⁻</i>	29
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.1 - Soluções alcalinas livres de íons carbonatos. Novo procedimento	31
3.2 - Padronização do sal dissódico de EDTA	35
3.3 - Síntese do complexo CuY²⁻	42
3.4 - Princípio da resposta potenciométrica para cátions metálicos pelo novo sistema indicador proposto Cu/CuY²⁻	45
3.5 - Titulações potenciométricas para íons Cu²⁺	47
3.6 - Titulações potenciométricas para os íons Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ e Mn²⁺	48
<i>3.6.1 - Titulações dos íons Cd²⁺</i>	49
<i>3.6.2 - Titulações dos íons Co²⁺</i>	51
<i>3.6.3 - Titulações dos íons Zn²⁺</i>	52
<i>3.6.4 - Titulações dos íons Mn²⁺</i>	54
3.7 - Comparação entre os sistemas Hg/HgY²⁻ e Cu/CuY²⁻	57
3.8 - Titulantes autotamponantes: Um novo conceito em titulações potenciométricas com EDTA	58
3.9 - Emprego de titulantes autotamponantes nas titulações potenciométricas para os íons Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ e Mn²⁺, utilizando o sistema indicador Cu/CuY²⁻	62
<i>3.9.1 - Titulantes autotamponantes na titulação de íons Cu²⁺</i>	62
<i>3.9.2 - Titulantes autotamponantes na titulação de íons Cd²⁺</i>	63

3.9.3 - Titulantes autotamponantes na titulação de íons Co^{2+}	65
3.9.4 - Titulantes autotamponantes na titulação de íons Zn^{2+}	67
3.9.5 - Titulantes autotamponantes na titulação de íons Mn^{2+}	68
3.10 - Efeito da concentração do complexo CuY^{2-} nas titulações potenciométricas utilizando o sistema Cu/CuY^{2-}	70
4 - CONCLUSÕES.....	73
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

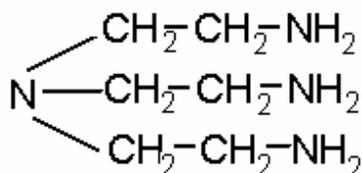
1 - INTRODUÇÃO

1.1. Agentes complexantes

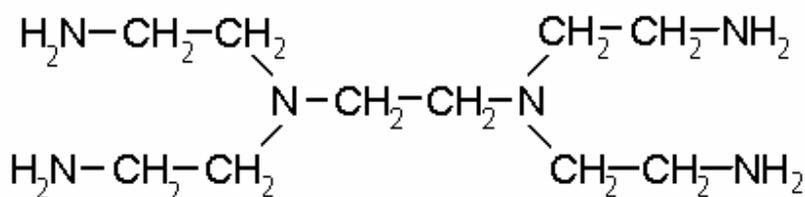
SCHWARZEBBACH¹ junto ao seu grupo de pesquisa na Universidade de Zürich da Suíça foi um dos pioneiros no campo de desenvolvimento das assim chamadas complexonas, tratando-se de uma classe de agentes complexométricos policoordenativos com capacidade de formar com cátions metálicos complexos de alta estabilidade na proporção molar 1:1, prestando-se a titulações complexométricas de um grande número destes cátions e, indiretamente, de alguns ânions. Outros pesquisadores lhe seguiram os passos, como RINGBOM² e MARTELL^{3,4} tiveram papel de grande destaque no desenvolvimento deste importante setor da Química Analítica. Este estudo teve início a partir de ligantes monodentados, agentes complexométricos com apenas um sítio coordenante, como amônia (NH₃), íon cianeto (CN⁻) entre outros, que complexavam com alguns cátions metálicos da série de transição (cátions d10)⁵. Porém, a complexação neste caso se dava em várias etapas, apresentando em certas situações uma estequiometria complicada quanto à relação molar agente complexante-metal. A observação geral é que a formação de complexos em etapas quase sempre, em titulações complexométricas, levava a pontos finais não muito bem definidos. Rara exceção no caso da formação de Ag(CN)₂⁻.

Diante das limitações da aplicabilidade de ligantes monodentados em métodos baseados na formação de complexos, em alguns estudos preliminares SCHWARZENBACH et al., passaram a utilizar algumas poliaminas como agentes complexantes. As poliaminas são moléculas orgânicas que apresentam grupos amínico coordenantes, pelo qual se ligam com o respectivo cátion metálico, resultando em um quelato constituído de um anel de cinco ou seis membros, dependendo do tipo da poliamida utilizada⁵.

As poliaminas inicialmente utilizadas por SCHWARZENBACH foram a tetramina e a hexamina, comumente abreviadas por “tren” e “penten”. A fórmula estrutural destes dois tipos de agentes complexantes é mostrada na FIGURA 1.1.



TREN



PENTEN

FIGURA 1.1- Fórmula estrutural da tetramina, (“Tren”) e da hexamina (“Penten”) ^{5,6}.

Em seus estudos, SCHWARZENBACH observou que quando poliaminas eram empregadas como agentes complexantes, a estequiometria de formação dos complexos com cátions metálicos tendia para relações molares 1:1 de ligante-metal. Desta forma, as sucessivas etapas intermediárias resultantes da utilização de ligantes monodentados foram eliminadas, já que a reação de formação do complexo se dava a partir de uma única etapa com estas poliaminas.

As poliaminas são excelentes agentes complexantes, porém não são universais, isto é, elas complexam preferencialmente cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e outros cátions metálicos que tendem a se ligar com o nitrogênio básico da molécula de amônia ao invés de se ligarem com o oxigênio básico da

água. A presença de grupos carboxílicos deve ampliar, portanto o número de cátions metálicos a serem complexados por um ligante policoordenativo.

Na busca incessante para encontrar agentes complexantes mais eficazes, SCHWARZENBACH et al., passam então a estudar uma nova classe de agentes complexométricos policoordenativos, os ácidos aminopolicarboxílicos, a qual designou de complexonas⁷⁻¹⁰.

1.2. Aplicação das complexonas em procedimentos analíticos

As titulações complexométricas estão entre os métodos volumétricos mais antigos e tem sido utilizada há mais de um século. No entanto, um crescimento mais significativo da aplicação de métodos titrimétricos baseados na formação de complexos, iniciou-se somente na década de 40 com o surgimento dos ligantes policoordenativos.

Esse significativo crescimento em complexometria resultou do conhecimento inicial de que certos ácidos poliaminocarboxílicos, tais como ânions do ácido nitrilotriacético (NTA) e ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) formam, quando em solução básica, complexos solúveis e estáveis com íons cálcio e magnésio. Visto que poucas substâncias formam complexos estáveis com íons de metais alcalinos terrosos, estes ácidos aminopolicarboxílicos atraíram imediata atenção¹¹⁻¹³.

Enquanto os ligantes monodentados e as poliaminas são seletivos, isto é, complexam somente com metais de transição (cátions d10), os ácidos aminopolicarboxílicos são menos seletivos, ou seja, formam complexos com a maioria dos cátions metálicos presentes na tabela periódica.

Desta forma, somente em 1946, SCHWARZENBACH e seu grupo introduziram o EDTA, ácido etilenodiaminotetraacético como titulante em

procedimentos analíticos baseados na formação de complexo, aplicando alguns indicadores, sensíveis a metais para a detecção do ponto final.

A partir do trabalho pioneiro de SCHWARZENBACH et al., outros pesquisadores passaram a desenvolver métodos utilizando estes reagentes para determinação volumétrica de grande parte dos metais da tabela periódica. Cabe citar alguns artigos clássicos dos anos 50¹⁴⁻¹⁶.

1.3. EDTA como agente complexante em química analítica

O mais importante reagente da classe das complexonas é, sem dúvida, o ácido etilenodiaminotetraacético, H_4Y , comumente abreviado por EDTA. O EDTA é a complexona mais utilizada e estudada, apresentando ampla e geral aplicação em análise química^{5,11,12} por ser um produto industrial de baixo custo, especialmente na forma do sal sódico, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, facilmente purificável para chegar a especificação de reagente analítico.

A molécula de EDTA apresenta seis “sítios” de ligação para com o cátion metálico: quatro ligações provenientes de grupos carboxílicos e duas ligações provenientes de grupos amínicos, sendo que cada grupo apresenta um par de elétrons desemparelhados. Portanto, a molécula de EDTA é um ligante hexadentado.

O EDTA apresenta-se com uma estrutura dipolar, típica de um aminoácido. Neste caso, no entanto, uma estrutura de duplo “zwitterion” é formada como mostrado na FIGURA 1.2.

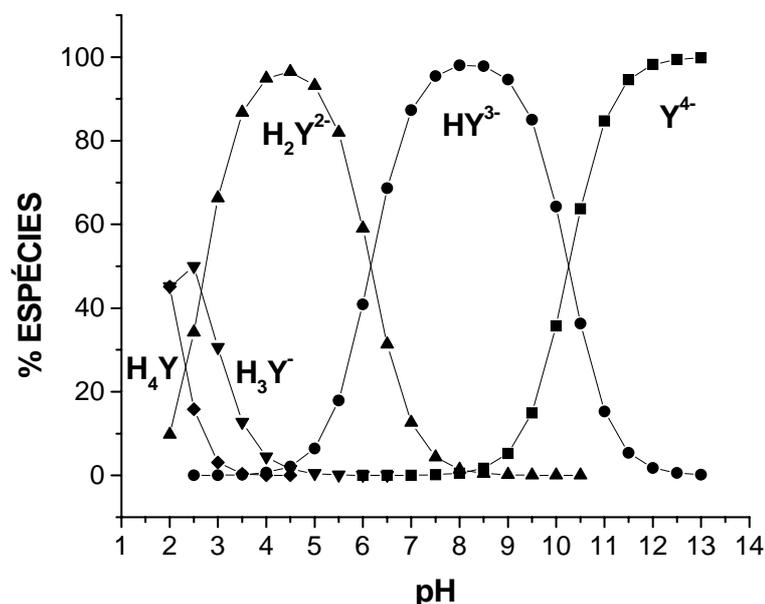


FIGURA 1.3 - Diagrama de distribuição das espécies H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} em função do pH.

CHAPMAN¹⁷ em 1995, relatou que os espectros de absorção na região do infravermelho do EDTA e de seus sais di e tetra-sódico entre $650-3500\text{ cm}^{-1}$, não sustentam o modo de dissociação previamente sugerido para o EDTA considerando-se a seqüência de forças ácidas relatadas por SCHWARZENBACH & ACKERMANN, apud WELCHER¹². A fim de demonstrar uma consistência com as características dos espectros de infravermelho, CHAPMAN¹⁷ sugeriu o seguinte mecanismo de dissociação: o primeiro e segundo prótons são removidos dos extremos opostos da molécula, sendo que estes se aproximam do comportamento de dois ácidos carboxílicos livres, formando um par distinto de dissociação. Seguindo, tem-se um outro par bem diferente que é o da dissociação dos dois grupos amínicos protonados, de caráter ácido bem mais fraco.

1.4. Constantes de formação condicionais de complexos com EDTA

A capacidade complexante do EDTA diminui com o aumento da concentração de íons H^+ no meio analítico, pois estes tendem a competir com íons metálicos pelo ligante. Há um $\alpha_{0,Y}$, o qual é a razão entre a concentração da espécie Y^{4-} e a concentração total de EDTA, C_Y . Este fator de correção, $\alpha_{0,Y}$ leva a uma constante de formação condicional, β'_{MY} de menor magnitude em relação a constante de formação do complexo Metal-EDTA, β_{MY} . Além disso, interações existentes entre os cátions metálicos e agentes complexantes auxiliares, como espécies provenientes do tampão e até mesmo de indicadores de ponto final, também contribuem para o valor da constante condicional de formação do complexo. Destas interações resulta um $\alpha_{0,M}$, definido como a razão entre a concentração do íon metálico livre, $[M^{n+}]$, e a concentração total do íon metálico, C_M . Assim, a constante de formação condicional pode ser definida de acordo com a equação a seguir:

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY} \alpha_{0,M} \alpha_{0,Y} \quad \text{Eq.1}$$

na qual

$$\alpha_{0,Y} = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} \quad \text{Eq.2}$$

$$\alpha_{0,M} = \frac{[M^{n+}]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad \text{Eq.3}$$

onde K_1, K_2, K_3 e K_4 são as constantes de dissociação do EDTA e $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ são as constantes globais de formação dos complexos ML_1, ML_2, \dots, ML_n , respectivamente.

A TABELA 1.1 traz alguns valores da constante de formação β_{MY} mais comuns para complexos de EDTA¹⁸. Note que esta constante se refere ao equilíbrio envolvendo a espécie de EDTA totalmente desprotonada, Y^{4-} com o íon metálico, equilíbrio 1:



$$\beta_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad \text{Eq.4}$$

TABELA 1.1- Constantes de formação β_{MY} , para complexos metálicos com EDTA¹⁸.

Cátion	β_{MY}	$\text{Log}\beta_{MY}$	Cátion	β_{MY}	$\text{Log}\beta_{MY}$
Ag⁺	$2,1 \times 10^7$	7,32	Cu²⁺	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Mg²⁺	$4,9 \times 10^8$	8,69	Zn²⁺	$3,2 \times 10^{16}$	16,50
Ca²⁺	$5,0 \times 10^{10}$	10,70	Cd²⁺	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Sr²⁺	$4,3 \times 10^8$	8,63	Hg²⁺	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Ba²⁺	$5,8 \times 10^7$	7,76	Pb²⁺	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Mn²⁺	$6,2 \times 10^{13}$	13,79	Al³⁺	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe²⁺	$2,1 \times 10^{14}$	14,33	Fe³⁺	$1,3 \times 10^{25}$	25,10
Co²⁺	$2,0 \times 10^{16}$	16,31	V³⁺	$7,9 \times 10^{25}$	25,90
Ni²⁺	$4,2 \times 10^{18}$	18,62	Th⁴⁺	$1,6 \times 10^{23}$	23,20

As constantes acima relatadas são constantes ideais, isto é, livres dos efeitos do pH do meio, com os correspondentes efeitos competitivos na formação de complexos e também livres de efeitos complexantes dos cátions metálicos pela presença do tampão ou de indicadores. A TABELA 1.2 mostra a influência do pH do meio, criando níveis de seletividade para diversos cátions metálicos.

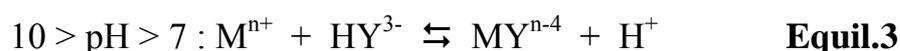
TABELA 1.2- Titulabilidade de alguns cátions com EDTA em relação ao pH^{7,19} do meio.

pH mínimo para viabilizar titulação	Metais Selecionados
1-3	Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Bi ³⁺ e Fe ³⁺
4-6	Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Al ³⁺ , Cd ²⁺ e Sn ²⁺
8-10	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ e Mg ²⁺

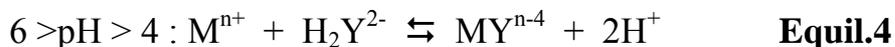
Então em pH's entre 10,5-11, a formação do complexo corresponde a seguinte reação:



Em valores mais baixos de pH, o agente complexante se encontra protonado, e a reação com o cátion metálico para a formação de complexo, libera íons hidrogênio. Então entre pH 7-10 ocorre a seguinte reação de complexação:



Entre pH 6 e 4:



De acordo com a TABELA 1.2, é evidente que a constante ideal do cálcio/EDTA sofre considerável diminuição ao passar do pH 10 para um pH 5, tornando inviável a titulação neste pH. Entretanto, a diminuição da constante ideal do cobre (II) ao passar para um pH 5 apresenta um valor de constante condicional suficientemente elevada para viabilizar a titulação em tampão acetato. Entretanto o tampão de amônia, apesar do pH elevado, não cria condições favoráveis para titulação do cobre uma vez que os complexos com NH_3 são relativamente fortes e levam a uma constante condicional relativamente baixa.

A espécie do EDTA que atua como complexante mais eficaz é a tetraneutralizada, Y^{4-} . A forma tetraneutralizada do EDTA, Y^{4-} , é um ligante potencialmente hexadentado por apresentar quatro grupos carboxilatos e dois grupos amínicos não protonados. Entretanto, o EDTA nesta forma, só ocorre em valores elevados de pH, condição desfavorável para muitos cátions por levar a formação de hidróxidos pouco solúveis^{20,21}.

A reação de coordenação da espécie tetraneutralizada do EDTA com um cátion metálico é representada pelo equilíbrio 2, e a estrutura espacial do seu ânion, que apresenta seis átomos doadores, capacita-o a satisfazer o número de coordenação de seis, freqüentemente encontrado entre os cátions metálicos, e a formar anéis de cinco membros sem tensões por quelação. Os complexos resultantes apresentam estruturas semelhantes, mas diferem uns dos outros na carga. Na FIGURA 1.4 está representada uma destas estruturas, sugerida para o complexo formado com um íon divalente; esta estrutura mostra o íon Y^{4-} exibindo o máximo poder de quelação como ligante hexadentado.

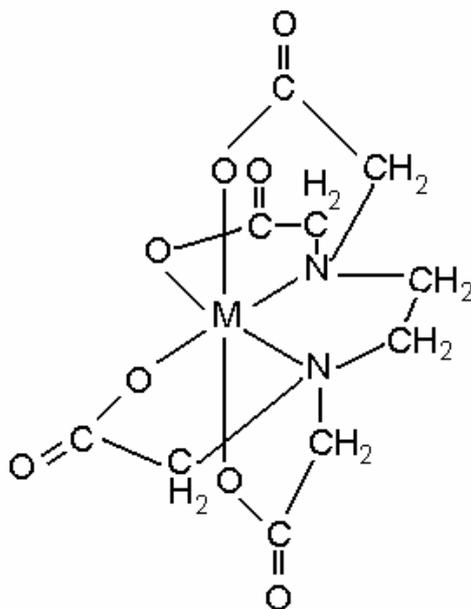


FIGURA 1.4 - Estrutura de um íon quelato metal: EDTA, MY^{n-4} .

A utilização do EDTA na forma tetraneutralizada^{20,21}, permite que se trabalhe com o poder complexante total do reagente, visto que nestas condições a espécie predominante é o Y^{4-} .

1.5. Determinação de cátions metálicos com EDTA

Existem, na literatura, diversas metodologias de determinação de cátions metálicos com EDTA. Isto se deve ao fato do EDTA formar complexos de alta estabilidade com a maioria dos íons metálicos da tabela periódica, possibilitando neste caso o desenvolvimento de procedimentos baseados em reações de complexação. Contudo, as condições experimentais devem sempre ser bem controladas de modo a maximizar os valores das constantes dos complexos formados em cada caso.

O procedimento típico de determinação está fundamentado em titulações de soluções dos respectivos cátions na presença de soluções tampão em diferentes valores de pH, utilizando-se indicadores metalocrômicos para a detecção do ponto de equivalência.

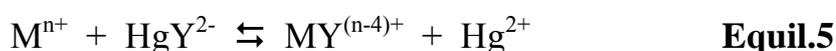
Os indicadores metalocrômicos são substâncias orgânicas capazes de formar complexos fortemente coloridos com íons metálicos. Pequenas quantidades destes indicadores adicionados à solução do íon metálico devem propiciar uma mudança de cor claramente detectável. Para que possam ser utilizados em titulações complexométricas, devem formar complexos relativamente estáveis com o íon metálico de interesse, pois caso contrário, a dissociação do complexo formado não permitirá uma mudança de cor nítida. Por outro lado, este complexo deve ser menos estável do que o complexo Metal-EDTA, para que no final o EDTA remova os íons metálicos do complexo com o indicador^{19,22-23}.

Um exemplo destas aplicações é a determinação volumétrica clássica de dureza da água²³ com determinação simultânea de Ca^{2+} e Mg^{2+} . A dureza é normalmente determinada por uma titulação com EDTA, após a amostra ter sido tamponada em pH 10. Esta titulação deve ser conduzida em meio alcalino, pois as constantes de estabilidade dos complexos Mg-EDTA e Ca-EDTA são relativamente baixas, da ordem de 10^8 e $10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{L}^{24}$, respectivamente. Isto não permite que estes cátions sejam determinados em meio ácido (pH = 3,0, por exemplo), no qual a constante de estabilidade condicional, β' , adquire valores muito baixos, estando na ordem de 10^{-3} e $10^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{L}$, respectivamente. O magnésio, que forma com o EDTA o complexo menos estável de todos os cátions multivalentes comuns, em uma amostra típica de água, não é titulado até que suficiente reagente seja adicionado para complexar todos os outros cátions multivalentes da amostra. Portanto, um indicador metalocrômico para os íons magnésio, tal como Calmagita ou Negro de Eriocromo T (NET), pode servir de indicador em titulações para determinação da

dureza total da água. Cabe ressaltar que o emprego de indicadores metalocrômicos para detecção do ponto final é o processo mais utilizado. Quanto mais estável for o complexo, menor o pH no qual a titulação de um íon metálico com EDTA pode ser feita. A TABELA 1.2 apresenta os pHs mínimos necessários para a titulação de cátions com EDTA. Em geral, os complexos de EDTA com íons metálicos de carga dois são estáveis em meio alcalino ou fracamente ácido. No caso de íons de carga três ou quatro, os complexos podem existir em soluções mais ácidas^{7,19}.

Por outro lado, o ponto final de titulações complexométricas com EDTA pode ser determinado por meio de outros métodos experimentais, como é o caso de titulações potenciométricas¹⁵ e espectrofotométricas²⁵. Um exemplo de titulação espectrofotométrica é a determinação de ferro (III) na presença de ácido salicílico. O ácido salicílico e os íons ferro (III) formam um complexo colorido com máximo de absorção em 525 nm. Contudo, em pH próximo a 2,4 o complexo ferro-EDTA apresenta uma maior estabilidade do que o complexo ferro/ácido salicílico. Desta forma, na titulação de uma solução de ferro/ácido salicílico com EDTA a coloração do complexo inicial vai desaparecendo gradualmente, sendo o ponto final espectrofotométrico bem nítido em 525 nm¹⁹.

Em titulações potenciométricas, o procedimento mais utilizado é o método baseado no uso do sistema $\text{Hg}/\text{HgY}^{2-}$ como eletrodo indicador, conforme proposto inicialmente por REILLY et al^{15,16}. Além da elevada constante de estabilidade do complexo HgY^{2-} , da ordem de $10^{21} \text{ mol}^{-1}\text{L}$, acresce o fato do sistema comportar-se reversivelmente, possibilitando o monitoramento da atividade e/ou concentração dos íons Hg^{2+} em solução, com base na mudança do potencial do eletrodo, de acordo com a respectiva equação de Nernst obtida a partir do seguinte equilíbrio 5:



Neste caso, uma pequena concentração de complexo HgY^{2-} é adicionada à alíquota de solução do íon metálico a ser titulado, e o potencial medido é dado por um eletrodo de mercúrio mergulhado na solução, em relação a um eletrodo de referência. Este eletrodo pode ser de poço de mercúrio ou até mesmo de amálgama. Alguns procedimentos analíticos de determinação de íons metálicos com EDTA utilizando-se o sistema potenciométrico $\text{Hg}/\text{HgY}^{2-}$ foram desenvolvidos, cabendo citar alguns trabalhos²⁶⁻²⁹.

1.6. Objetivos

Atualmente a utilização de compostos de mercúrio em procedimentos analíticos tem sido evitada diante da alta toxicidade, sempre tentando substituí-los. Este trabalho teve como objetivo principal a substituição do sistema $\text{Hg}/\text{HgY}^{2-}$ por $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ como eletrodo indicador em titulações potenciométricas de alguns cátions metálicos com EDTA. Trata-se de compostos de baixa toxicidade, e a utilização deste novo sistema indicador está fundamentada na reversibilidade do sistema e no fato de que a constante de formação do complexo CuY^{2-} é favorável, da ordem de $10^{18} \text{ mol}^{-1}\text{L}$, superior à de diversos cátions divalentes como os de Mg, Ca, Mn, Ni, Co, Cd e Zn, podendo as titulações no mínimo servir para padronizar soluções contendo estes cátions. Com a finalidade de aumentar a capacidade de complexação do ligante durante as titulações, uma mudança na metodologia foi proposta, considerando a utilização de soluções titulantes de EDTA autotamponantes, ou seja, titulantes que apresentam espécies tampão na sua composição.

Durante estes estudos foi proposto um novo método de preparo de soluções de hidróxido de sódio livre de íons carbonato (CO_3^{2-}), já que estes íons quando presentes em soluções alcalis afetam o ponto final em titulações, obtendo-se resultados não confiáveis.

Foi proposta ainda uma metodologia para padronização do sólido dissódico de EDTA, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, já que sua utilização como padrão no preparo de soluções não é recomendada diante da instabilidade da massa molar do reagente comercial. A determinação do grau de hidratação do sal dissódico e conseqüentemente da massa molar média deste reagente, permite o emprego do sólido assim padronizado como um padrão secundário no preparo imediato de soluções.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes utilizados

Todos os reagentes comerciais empregados foram de pureza analítica (PA). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água destilada e deionizada, previamente borbulhada com nitrogênio, a fim de se remover o dióxido de carbono presente.

Procedência dos Reagentes Comerciais:

- Ácido Clorídrico	Synth
-Acetato de Sódio	Vetec
-Ácido Etilenodiaminotetraacético Dihidratado (sal di-sódico)	Merck
-Cloreto de Bário Dihidratado	Synth
-Cloreto de Cálcio Dihidratado	Synth
-Cloreto de Potássio	Synth
-Hidrogenoftalato de Potássio	Merck
-Hidróxido de Sódio	Synth
-Nitrato de Potássio	Synth
-Nitrato de Prata	Synth
-Nitrogênio Gasoso	White-Martins
-Óxido de Cálcio	Synth
-Oxalato de Amônio	Merck
-Sulfato de Cobalto Heptahidratado	Vetec
-Sulfato de Cobre Pentahidratado	Merck
-Sulfato de Magnésio Heptahidratado	Synth
-Sulfato de Manganês Monohidratado	Mallinckrodt
-Sulfato de Zinco Heptahidratado	Nuclear
-TRIS(hidroximetil)aminometano	Synth

2.2. Preparo de soluções

2.2.1. Soluções dos cátions metálicos

Soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de concentração próximas a $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas por simples pesagem dos respectivos sais e dissolução em água destilada, sendo o volume completado para 500,0 mL de solução em balão volumétrico. Em alguns casos foram adicionadas algumas gotas de Ácido Sulfúrico P.A.

2.2.2. Solução de cloreto de potássio e nitrato de potássio, KCl e KNO_3

Preparou-se uma solução composta de KCl e KNO_3 de concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,90 \text{ mol L}^{-1}$ por simples pesagem das respectivas massas e dissolução em água destilada, sendo o volume completado para 100,0 mL de solução em balão volumétrico. Essa solução foi empregada na construção do eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl, KCl, KNO_3 .

2.2.3. Solução padrão de hidróxido de sódio, NaOH, livre de íons carbonato²³

Solução de hidróxido de sódio livre de íons carbonato, de concentração próxima a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada, adicionando-se uma massa de óxido de cálcio a uma alíquota dessa solução, correspondente a uma quantidade, em mol, dez vezes menor que a de hidróxido de sódio, mantendo agitação constante por 5 min. Por exemplo, para uma alíquota de 500,0 mL de solução de hidróxido de sódio $0,50$

mol L⁻¹, ou seja 0,25 mol de NaOH, adicionou-se uma massa de óxido de cálcio correspondente a 0,025 mol. Em seguida, a suspensão resultante foi filtrada em um funil de placa porosa de vidro sinterizado e depois com papel de filtro número 1, a fim de remover o carbonato de cálcio precipitado, CaCO₃ e o excesso de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂.

A padronização da solução de hidróxido de sódio livre de íons carbonato de concentração próxima a 0,50 mol L⁻¹ foi realizada de forma convencional, isto é, empregando o padrão primário hidrogenoftalato de potássio, HOCOC₆H₄COOK. O sólido foi seco em estufa à 120°C e uma massa conhecida desse reagente foi dissolvida em uma alíquota de água destilada sendo titulada potenciométricamente com solução de hidróxido de sódio previamente preparada. A solução padrão de hidróxido de sódio livre de íons carbonato foi armazenada em frasco de polietileno.

2.2.4. Solução padrão de EDTA, Na₂H₂Y.1,878H₂O

Solução padrão de EDTA de concentração 0,05003 mol L⁻¹ foi preparada por pesagem da respectiva massa do sólido padronizado, Na₂H₂Y.1,878H₂O seguida por dissolução em água destilada, sendo o volume completado para 500,0 mL de solução em balão volumétrico.

2.2.5. Soluções de EDTA parcialmente neutralizadas e autotamponantes, a partir do seu sal dissódico, Na₂H₂Y.1,878H₂O

Foram preparadas soluções titulantes de EDTA autotamponantes a partir do sólido padronizado Na₂H₂Y.1,878H₂O em porcentagens de neutralização com NaOH que variaram de 0 a 75%, procedendo da seguinte forma:

- **Solução A:** Solução de EDTA $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, 0% neutralizada e autotamponante em acetato de sódio: 9,2515 g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 1,878\text{H}_2\text{O}$ e 13,62 g de CH_3COONa diluídos em água destilada, sendo o volume completado para 500,0 mL de solução em balão volumétrico. pH solução = 5,64
- **Solução B:** Solução de EDTA $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, 25% neutralizada com NaOH e autotamponante em acetato de sódio: 9,2515 g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 1,878\text{H}_2\text{O}$; 25,25 mL de solução de NaOH $0,4950 \text{ mol L}^{-1}$ e 10,21 g de CH_3COONa diluídos em água destilada, sendo o volume completado para 500,0 mL de solução em balão volumétrico. pH solução = 6,05
- **Solução C:** Solução de EDTA $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, 50% neutralizada com NaOH e autotamponante em acetato de sódio: 9,2515 g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 1,878\text{H}_2\text{O}$; 50,50 mL de solução de NaOH $0,4950 \text{ mol L}^{-1}$ e 6,80 g de CH_3COONa diluídos em água destilada, sendo o volume completado para 500,0 mL de solução em balão volumétrico. pH solução = 7,65
- **Solução D:** Solução de EDTA $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, 75% neutralizada com NaOH e autotamponante em acetato de sódio: 9,2515 g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 1,878\text{H}_2\text{O}$; 75,75 mL de solução de NaOH $0,4950 \text{ mol L}^{-1}$ e 3,40 g de CH_3COONa diluídos em água destilada, sendo o volume completado para 500,0 mL de solução em balão volumétrico. pH solução = 9,33

2.2.6. Solução tampão acetato/acético

Preparou-se uma solução tampão composta de CH_3COONa e CH_3COOH ambos em concentração de $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ pesando-se o sólido, avolumando-se o ácido e dissolvendo-os em água destilada, sendo o volume completado para 250,0 mL de solução em balão volumétrico. O pH final da solução

obtida foi de 4,80 ajustado com auxílio de um eletrodo de vidro, respeitando a proporção molar 1:1.

2.2.7. Solução tampão TRIS/HCl

Preparou-se uma solução tampão de TRIS(hidroximetil)aminometano, $C_4H_{11}NO_3$, na concentração de $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ pesando-se o sólido e dissolvendo-o em água destilada, sendo o volume completado para 100,0 mL de solução em balão volumétrico. O pH final de 8,90 foi ajustado com solução de HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ com o auxílio de um eletrodo de vidro.

2.3. Calibração dos instrumentos volumétricos

As pipetas e buretas foram calibradas em triplicata com água destilada. Pipetou-se a quantidade de água correspondente ao volume da pipeta e em seguida, utilizando-se um béquer, pesou-se a quantidade de água pipetada. A temperatura da água foi medida e o volume real pipetado foi calculado com base na densidade da água, obtida de valores tabelados em função da temperatura³⁰.

2.4. Instrumentação

Todas as medidas potenciométricas realizadas durante o trabalho foram realizadas em um pHmetro/potenciômetro DIGMED modelo DM-20 com sensibilidade de 0,1 mV.

As medidas de pH foram realizadas utilizando-se um eletrodo de vidro combinado ao referência Ag/AgCl, $KCl 3,00 \text{ mol L}^{-1}$ da marca ORION

2.5. Outros procedimentos

2.5.1. Remoção de íons carbonato em soluções de hidróxido de sódio

Foram preparadas soluções de hidróxido de sódio em concentrações de 2,0; 1,0; 0,75; 0,50 e 0,20 mol L⁻¹. A todas as soluções foi adicionado, no ato de preparação, carbonato de sódio em concentração próxima a 0,05 mol L⁻¹. Alíquotas destas soluções foram tratadas adicionando-se óxido de cálcio sempre o dobro do estequiométrico com relação a quantidade de íons carbonato presente na alíquota. Em todos os casos, manteve-se a mistura sob constante agitação por 5 min. Em seguida, a suspensão resultante foi filtrada em um funil de placa porosa de vidro sinterizado seguindo-se por centrifugação, a fim de remover o carbonato de cálcio precipitado, CaCO₃ e o excesso de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂.

Com o intuito de avaliar a eficiência de remoção dos íons carbonato nas soluções de hidróxido contaminadas, foram realizadas titulações potenciométricas de alíquotas de 25,0 mL das soluções antes e após o tratamento, sendo empregado como titulante soluções de HCl em concentrações próximas a 2,0; 1,0; 0,75; 0,50 e 0,20 mol L⁻¹. As medidas potenciométricas foram obtidas utilizando-se o eletrodo de vidro combinado da ORION que estava acoplado ao pHmetro da marca DIGMED.

Para avaliar a presença de cálcio residual nas soluções tratadas de hidróxido de sódio foi realizado teste qualitativo com o reagente oxalato de amônio.

2.5.2. Padronização do sal dissódico de EDTA

Para a determinação do teor de hidratação assim como a massa molar média do sal dissódico de EDTA, uma massa grande do reagente foi homogeneizado com o auxílio de um almofariz e pistilo. Pesaram-se, em quatro algarismos significativos, massas deste sal dissódico de EDTA homogeneizado entre 0,70 e 0,71g. A cada massa pesada adicionou-se cerca de 50,00 mL de água destilada, e adicionou-se à suspensão obtida também uma massa de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ da ordem de 0,80g. O próton liberado na solução resultante foi titulado potenciométricamente com solução padrão de hidróxido de sódio livre de íons carbonato, de concentração $0,1896 \text{ mol L}^{-1}$ previamente preparada.

2.5.3. Síntese dos complexos CuY^{2-} e HgY^{2-}

A síntese do complexo CuY^{2-} foi realizada adicionando-se excesso do sólido de óxido de cobre, CuO (duas vezes o estequiométrico) em uma solução padrão de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 1,878\text{H}_2\text{O}$ de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$. Essa suspensão foi mantida em aquecimento constante a 85°C durante um tempo de 8 h mantendo-se sempre o volume inicial da solução com pequenas adições de água destilada. Realizaram-se medidas de pH a cada 1 h do meio reacional sempre com a mistura a temperatura de 25°C .

Já o complexo HgY^{2-} foi sintetizado adicionando-se o sólido HgSO_4 estequiometricamente a uma alíquota de 100,00 mL de solução padrão de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 1,878\text{H}_2\text{O}$ de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, mantendo-se a agitação constante até a completa dissolução do sulfato mercúrico. Após sua solubilização, foram adicionadas 4 gotas de hidróxido de amônio concentrado a fim de se evitar uma possível precipitação de H_2HgY .

2.5.4. Construção dos eletrodos

O eletrodo de referência desenvolvido foi de Ag/AgCl cujo compartimento interno deste eletrodo foi preenchido com solução composta de KCl e KNO₃ nas concentrações de 0,10 e 0,90 mol L⁻¹ respectivamente. O AgCl foi gerado eletroquimicamente e uma gota de solução de AgNO₃ de concentração 0,20 mol L⁻¹ foi adicionada a solução interna promovendo uma saturação de íons prata, evitando assim uma possível dissolução do AgCl(s) depositado no fio de prata. A representação esquemática do eletrodo de referência construído está representado na FIGURA 2.1.

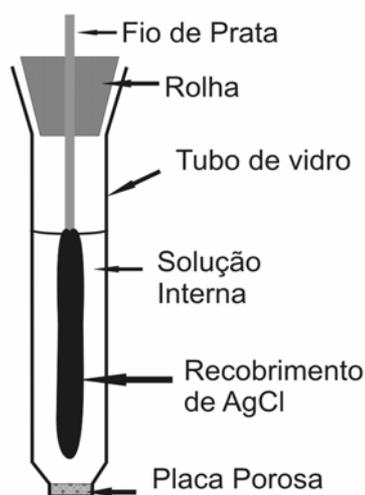


FIGURA 2.1- Diagrama esquemático do eletrodo de referência.

A utilização de uma menor concentração de cloreto de potássio na solução interna do eletrodo tem como objetivo diminuir a migração de íons cloretos para a solução. Desta forma, perdas significativas na condutividade da ponte salina serão evitadas, não modificando, conseqüentemente, o potencial de junção. Havendo a possibilidade de redução de íons Cu(II) à Cu(I) no sistema, o controle

de íons cloretos nessa solução também é importante, uma vez que estes íons tendem a estabilizar os íons Cu(I) gerados.

O eletrodo indicador empregado neste trabalho foi um fio de cobre, (condutor elétrico encapado), de diâmetro 1,76 mm. Nesse caso, 15 cm de fio foram desencapados, lixados e enrolados em forma de espiral, obtendo-se uma área superficial em torno de 8,32 cm². Esse alto valor de área exposta foi utilizada para proporcionar uma maior estabilidade na resposta do potencial do sistema. O eletrodo foi mantido condicionado em solução de EDTA garantindo assim uma maior reprodutibilidade nas medidas analíticas. A representação esquemática do eletrodo indicador de cobre é apresentada na FIGURA 2.2.

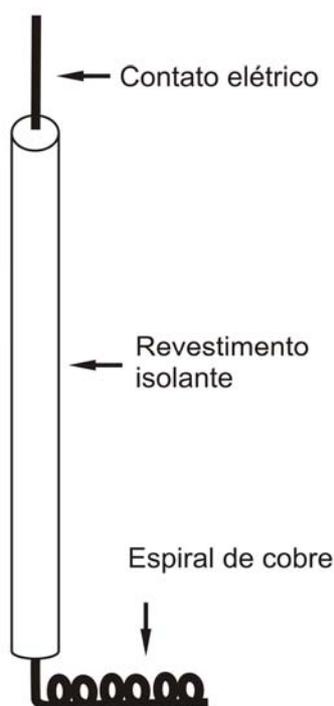


FIGURA 2.2- Diagrama esquemático do eletrodo indicador de cobre desenvolvido.

Um eletrodo de poço de mercúrio foi construído a fim de se compará-lo ao eletrodo de cobre proposto nesse trabalho. Na construção do eletrodo de mercúrio, foi utilizado um tubo de vidro com terminação em “U” preenchido com

mercúrio. Empregou-se um fio de platina o qual foi soldado a um fio de cobre para estabelecer contato elétrico. A área exposta de mercúrio foi de aproximadamente $0,20 \text{ cm}^2$.

2.5.5. Titulações potenciométricas dos cátions metálicos utilizando sistema indicador Cu/CuY²⁻

Nas respectivas titulações potenciométricas, as medidas de potenciais foram realizadas utilizando-se o potenciômetro DIGMED modelo DM-20. O titulante empregado foi uma solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$; o eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl e o eletrodo indicador um fio de cobre. Em cada caso, tomaram-se alíquotas de 9,97 mL de solução dos sais $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de concentração próxima a $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, adicionando-se aproximadamente 2,00 mL de solução de CuY^{2-} ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$) e 2,00 mL de tampão acetato, pH 4,80. O volume final a ser titulado foi completado para 30,00 mL com água destilada para a total imersão do eletrodo indicador na solução do analito. A adição do titulante EDTA foi realizada utilizando-se uma bureta de $25,00 \pm 0,05 \text{ mL}$. Os incrementos de volume foram de 0,50 e 1,00 mL no início e no fim da titulação, e de 0,20 mL adicionados na vizinhança do ponto estequiométrico. Para os íons de Mn^{2+} foi realizada ainda uma titulação empregando-se o sistema tampão TRIS-HCl pH 8,70 em substituição ao tampão acetato.

2.5.6. Titulações potenciométricas dos cátions metálicos utilizando sistema indicador Hg/HgY²⁻

O titulante empregado durante as titulações empregando o sistema Hg/HgY²⁻ foi uma solução padrão de EDTA de concentração 0,05003 mol L⁻¹, o eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl e o eletrodo indicador de poço de mercúrio. Em cada caso, tomaram-se alíquotas de 9,97 mL de solução dos sais CuSO₄.5H₂O, Cd(NO₃)₂.4H₂O, ZnSO₄.7H₂O de concentração próxima a 0,050 mol L⁻¹, adicionando-se aproximadamente 1,00 mL de solução de HgY²⁻ (0,050 mol L⁻¹) e 2,00 mL de tampão acetato, pH 4,80. O volume final a ser titulado foi completado para 30,00 mL com água destilada. A adição do titulante EDTA foi realizada utilizando-se uma bureta de 25,00 ± 0,05 mL. Os incrementos de volume foram de 0,50 e 1,00 mL no início e no fim da titulação, e de 0,20 mL adicionados na vizinhança do ponto estequiométrico.

2.5.7. Titulações potenciométricas dos cátions metálicos empregando titulantes autotamponantes

Nestes experimentos, os titulantes empregados foram soluções padrão de EDTA em diferentes porcentagens de neutralização, ou seja, de 0 a 75%; autotamponantes em acetato de sódio, de concentração 0,05003 mol L⁻¹. O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl e o eletrodo indicador um fio de cobre. Em cada caso, tomaram-se alíquotas de 9,97 mL de solução dos sais CuSO₄.5H₂O, CoSO₄.7H₂O, Cd(NO₃)₂.4H₂O, ZnSO₄.7H₂O e MnSO₄.H₂O de concentração próxima a 0,050 mol L⁻¹, adicionando-se aproximadamente 2,00 mL de solução de CuY²⁻ (0,050 mol L⁻¹). O volume final a ser titulado foi completado para 30,00 mL com água destilada. A adição do titulante EDTA foi realizada utilizando-se uma

bureta de $25,00 \pm 0,05$ mL. Os incrementos de volume foram de 0,50 e 1,00 mL no início e no fim da titulação, e de 0,20 mL adicionados na vizinhança do ponto estequiométrico.

2.5.8. Estudo da interferência da concentração do indicador nas titulações dos cátions metálicos pelo sistema Cu/CuY²⁻

Nestes experimentos, o titulante empregado foi uma solução padrão de EDTA 50% neutralizada e autotamponante em acetato de sódio de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, o eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl e o eletrodo indicador um fio de cobre. Em cada caso, tomaram-se alíquotas de 9,97 mL de solução dos sais $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de concentração próxima a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e adicionaram-se diferentes volumes de solução de CuY^{2-} ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$) que variaram de 0,5 a 4,0 mL. O volume final a ser titulado foi completado para 30 mL com água destilada. A adição do titulante EDTA foi realizada utilizando-se uma bureta de $25,00 \pm 0,05$ mL. Os incrementos de volume foram de 0,50 e 1,00 mL no início e no fim da titulação, e de 0,20 mL adicionados na vizinhança do ponto estequiométrico.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Soluções alcalinas livres de íons carbonatos. Novo procedimento

Há evidência que hidróxidos de metais alcalinos apresentam algum teor de carbonato em suas soluções, e se não forem devidamente armazenadas e protegidas reagem com dióxido de carbono do ar, formando os respectivos carbonatos dissolvidos em solução³¹. Desta forma, o preparo de soluções destes hidróxidos deve ser realizado com água destilada livre de CO₂, seja por borbulhamento de nitrogênio ou por fervura prévia. A retenção de CO₂ por hidróxidos de metais alcalinos é tão evidente que alguns destes hidróxidos são utilizados para absorção deste gás em determinadas situações. É o caso do LiOH, que é muito utilizado para absorver CO₂ em recintos fechados, como em cápsulas espaciais³¹.

Ao considerar uma situação experimental, no caso uma titulação de um ácido forte com uma base forte, a presença de íons carbonatos dissolvidos resulta em significativa diferença entre volume gasto na viragem com o indicador vermelho de metila e o volume indicado pela fenolftaleína. É evidente que se o valor de concentração a se encontrar do titulante não for crítico, o procedimento convencional de preparo de soluções alcalinas pode ser utilizado, caso contrário um cuidado maior deve ser tomado.

Em Química Analítica, a utilização de soluções alcalinas “livres” de íons carbonato é importante e alguns procedimentos de remoção são reportados em conceituados textos de análise química. O procedimento clássico recomendado por KOLTHOFF e SANDELL³² é preparar uma solução aquosa concentrada de NaOH a 50% (m/V), situação na qual o sólido Na₂CO₃ precipita, sendo removido por filtração ou centrifugação. Porém, para o hidróxido de potássio, KOH esta precipitação não ocorre, sendo necessária a eluição de sua solução em colunas de resina de troca iônica para remover os íons carbonato.

Recentemente, uma modificação do procedimento convencional de remoção de íons carbonato foi estudada por OLIVEIRA²². Neste processo, uma suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é adicionada a uma solução concentrada de NaOH/KOH , 40 a 50% (m/V), removendo o carbonato dissolvido principalmente na forma de CaCO_3 , pouco solúvel, apresentando K_s na ordem de $10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$.

Com o intuito de comprovar tal remoção, uma solução de NaOH de concentração $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ foi contaminada com Na_2CO_3 em concentração $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, seguindo-se o processo de remoção dos íons carbonato presentes, como anteriormente descrito na seção experimental. Observou-se que nessa concentração a remoção de carbonato foi ineficiente. Um eficiente processo de remoção foi observado apenas em níveis baixos de concentração dos hidróxidos, $\leq 0,50 \text{ mol L}^{-1}$. A FIGURA 3.1 a seguir apresenta um gráfico de remoção de carbonato em solução diluída de hidróxido de sódio contaminada.

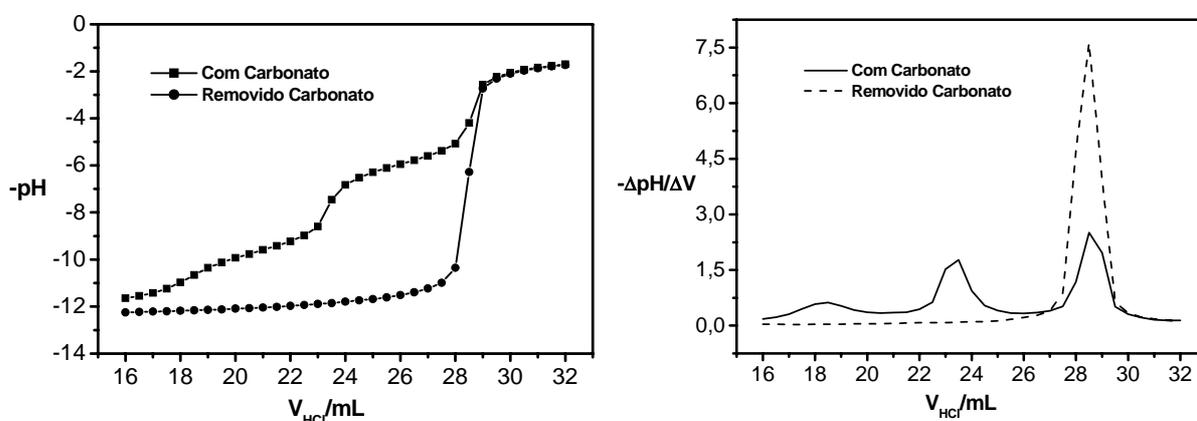
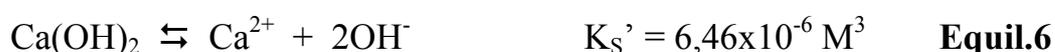


FIGURA 3.1 - Titulações da solução de $\text{NaOH} \sim 0,20 \text{ mol L}^{-1}$ contaminada com $\text{Na}_2\text{CO}_3 0,050 \text{ mol L}^{-1}$, antes e após a remoção do CO_3^{2-} com CaO sendo o titulante solução de $\text{HCl} \sim 0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

Como pode ser verificado na FIGURA 3.1, a completa remoção de íons carbonato ocorreu em concentração de $\text{NaOH} \sim 0,20 \text{ mol L}^{-1}$, uma vez que os

saltos potenciométricos correspondentes ao íon contaminante não foram observados no gráfico pós tratamento.

Para melhor compreender a eficiência de remoção do contaminante carbonato em menores concentrações de hidróxido, foi importante considerar os equilíbrios envolvidos no processo. Considerando-se primeiramente o equilíbrio de solubilidade do Ca(OH)_2 , sendo $K_S' = 6,46 \times 10^{-6} \text{ M}^3$, combinado com o equilíbrio de formação do carbonato de cálcio tem-se:



$$K_T = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{Eq.5}$$

A constante K_T é a constante de troca iônica da reação global. Como se pode observar pelo equilíbrio combinado, a troca iônica decresce com $[\text{OH}^-]^2$, explicando porque em altas concentrações de hidróxido a remoção do contaminante carbonato é ineficiente. Cálculos teóricos para algumas soluções de hidróxido contaminadas com íons carbonato foram realizados a fim de simular o efeito da baixa eficiência de remoção deste contaminante em concentrações elevadas. Os resultados encontrados mediante cálculos teóricos estão apresentados na TABELA 3.1 a seguir.

TABELA 3.1 – Teor residual de CO_3^{2-} calculados para algumas soluções de NaOH contaminadas.

Solução	CO_3^{2-} residual (mol L⁻¹)	CO_3^{2-} residual (%)
NaOH 2,00 mol L ⁻¹ contaminada com CO_3^{2-} 0,05 mol L ⁻¹	2,05x10 ⁻³	4,10
NaOH 1,00 mol L ⁻¹ contaminada com CO_3^{2-} 0,05 mol L ⁻¹	5,13x10 ⁻⁴	1,03
NaOH 0,75 mol L ⁻¹ contaminada com CO_3^{2-} 0,05 mol L ⁻¹	2,88x10 ⁻⁴	0,58
NaOH 0,50 mol L ⁻¹ contaminada com CO_3^{2-} 0,05 mol L ⁻¹	1,28x10 ⁻⁴	0,26
NaOH 0,20 mol L ⁻¹ contaminada com CO_3^{2-} 0,05 mol L ⁻¹	2,05x10 ⁻⁵	0,04
NaOH 0,10 mol L ⁻¹ contaminada com CO_3^{2-} 0,05 mol L ⁻¹	5,13x10 ⁻⁶	0,01

Como pode ser observado na TABELA 3.1, a porcentagem residual de CO_3^{2-} calculada é maior em níveis de concentrações mais elevadas para as soluções de hidróxido, diminuindo à medida que a concentração de hidróxido também diminui, conforme observado experimentalmente. Desta forma, apenas soluções de hidróxidos em baixos níveis de concentração, isto é, $\leq 0,50$ mol L⁻¹ tratadas com

CaO é que estão praticamente livres de íons carbonato, devendo ser empregadas quando um maior rigor nas análises químicas é requerido.

3.2. Padronização do sal dissódico de EDTA

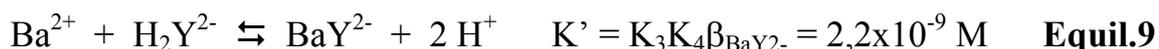
Há relatos na literatura^{11,23} de que tanto o ácido de EDTA na forma livre, H_4Y , quanto o seu sal dissódico, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ podem ser utilizados como padrões primários, pois são disponíveis comercialmente em elevado grau de pureza. O sal dissódico hidratado, bem solúvel, é a forma mais indicada, entretanto as condições para a sua obtenção como padrão primário são bastante criticáveis. Investigações realizadas por DUVAL³³ por meio de medidas termogravimétricas (TG) têm mostrado que em relação ao sal dissódico de EDTA, o ácido em sua forma livre, H_4Y , pode ser a princípio, considerado melhor padrão primário, por não possuir água de cristalização, não ser higroscópico e quando submetido a secagem suporta temperaturas elevadas, em torno de $130-145^\circ C$ ³⁴. Entretanto é pouco solúvel em água³⁵.

Já o sal dissódico de EDTA, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, sob condições normais atmosféricas, isto é, a temperatura de $25^\circ C$, contém em sua composição cerca de 0,3-0,5% de umidade, em excesso, além da água de cristalização presente na composição desse sólido³⁶. Para o preparo da solução de EDTA, o sólido deve ser seco a uma temperatura de $80^\circ C$, por um período de 2 a 3 dias, caso contrário este pode perder água de cristalização. O sólido quando seco deve ter sua composição concordante com a fórmula $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (massa molar de $372,24 \text{ g mol}^{-1}$). Entretanto, em conceituados textos de Química Analítica^{19,33} não há recomendação deste sal hidratado como padrão primário, diante da instabilidade de sua composição.

Completa desidratação do sal dissódico de EDTA, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pode ser obtida aquecendo-o a uma temperatura em torno de $130\text{-}150^\circ\text{C}$ ³³. A composição do sal anidro, obtido nestas condições, concorda exatamente com a fórmula $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Entretanto, estudos termogravimétricos^{33,37} confirmaram que o sal dissódico anidro não deve ser considerado um padrão primário, devido este ser extremamente higroscópio. Diante da inviabilidade do uso do EDTA na sua forma di-sódica anidra, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, ou mesmo na sua forma ácida, H_4Y , como padrão primário, recomenda-se sempre a padronização das soluções de EDTA.

Recentemente foi proposto por NEVES et al.³⁸ um novo procedimento de padronização de soluções do sal dissódico de EDTA, baseado na titulação alcalimétrica de íons hidrogênio liberados pelo EDTA, H_2Y^{2-} , na presença de certo excesso de íons de bário ou de cálcio³⁸.

Segundo esta metodologia, quando íons de bário (ou cálcio) são adicionados a uma solução de EDTA, H_2Y^{2-} , um complexo de [EDTA-Bário] é formado na relação estequiométrica molar 1:1, e uma pequena quantidade de íons hidrogênio é então liberada, segundo o equilíbrio 9 a seguir:



sendo K_3 e K_4 as constantes de ionização do H_2Y^{2-} e $\beta_{\text{BaY}^{2-}}$ a constante de formação do complexo do Ba^{2+} com Y^{4-} ^{38,39}.

Na titulação da solução de EDTA, H_2Y^{2-} com a solução padrão de hidróxido de sódio, íons de hidrogênio presentes nesta solução começam a ser neutralizados, e o equilíbrio acima é deslocado para a direita. Segundo NEVES et al.³⁸, neste caso, uma nova constante K_{total} de alta magnitude se define, resultante da combinação do equilíbrio 9 com o produto iônico da água, $1/K_w$ ²:



O alto valor da constante global calculada $2,2 \times 10^{19} \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3$, indica a viabilidade da titulação alcalimétrica de soluções de EDTA na sua forma di-sódica na presença de um algum excesso de íons de bário, na qual o ponto de equivalência pode ser monitorado empregando-se um indicador ácido-base, como a fenolftaleína (faixa de pH de 8,3-10) ou por método potenciométrico utilizando nesse caso, um eletrodo de vidro. A quantidade adicionada de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não é crítica, entretanto recomenda-se que a proporção molar $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ deve ser no mínimo 1:1, estendendo-se até a relação molar 3:1^{22,38}.

Contudo, há a possibilidade da titulação direta do EDTA dissódico hidratado na sua forma sólida, ao invés da solução deste reagente. Desta forma, aplicando-se alguns cálculos relativamente simples é possível determinar satisfatoriamente o grau de hidratação do sal dissódico do EDTA, como também sua massa molar média, o que o caracterizaria como um sólido padrão⁴⁰.

Na padronização do sólido homogeneizado, conforme descrito anteriormente na seção experimental, uma massa de EDTA é pesada, dissolvida em um pequeno volume de água destilada e posteriormente titulada com solução padrão de hidróxido de sódio. Esta titulação pode ser realizada com a utilização de indicadores ou pelo método potenciométrico, conforme apresentado na FIGURA 3.2.

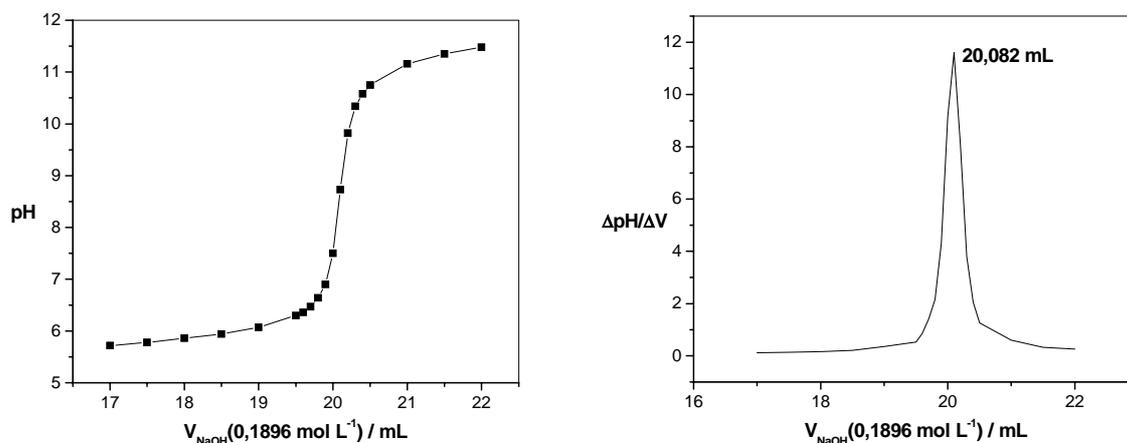


FIGURA 3.2 - Titulação potenciométrica de 0,7044g de EDTA dissódico na presença de 0,80 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Titulante – solução padrão de NaOH 0,1896 mol L^{-1} .

Na titulação de certa massa do sal dissódico, a proporção molar existente é de dois mols de OH^- por mol de H_2Y^{2-} . Para uma massa $m_{\text{EDTA}1}$, em gramas, a quantidade de matéria (número de mols) de EDTA, n_{EDTA} , é, pois, equivalente a quantidade de matéria (número de mols) do hidróxido empregado na neutralização. Assim, pelo volume de equivalência de $V_{\text{OH}^-}/\text{mL}$ consumidos do hidróxido padrão de concentração $C_{\text{OH}^-}/\text{mol L}^{-1}$, tem-se:

$$n_{\text{EDTA}} = \frac{V_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}}{2000} \quad \text{Eq.6}$$

Multiplicando a quantidade de matéria (número de mols) de EDTA, n_{EDTA} pela massa molar do sólido anidro, $W_{\text{EDTA}1}$ ($336,21 \text{ g mol}^{-1}$) obtém-se o valor da massa do sólido anidro, $m_{\text{EDTA}2}$, contido na amostra hidratada. A diferença entre as duas massas, $m_{\text{EDTA}1}$ e $m_{\text{EDTA}2}$, corresponde à massa de água de hidratação, a

qual dividida pela massa molar da água, W_{H_2O} fornece a quantidade de matéria (número de mols) de água, n_{H_2O} :

$$m_{EDTA2} = n_{EDTA} W_{EDTA1} \quad \text{Eq.7}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{EDTA1} - m_{EDTA2}}{W_{H_2O}} \quad \text{Eq.8}$$

A relação entre a quantidade de matéria (número de mols) de água, n_{H_2O} , com a quantidade de matéria (número de mols) de EDTA, n_{EDTA} , indica o número de moléculas de hidratação do sólido, n_{HIDRAT} :

$$n_{HIDRAT} = \frac{n_{H_2O}}{n_{EDTA}} \quad \text{Eq.9}$$

A massa molar média do sal parcialmente hidratado, W_{EDTA2} , resulta da seguinte equação:

$$W_{EDTA2} = W_{EDTA1} + n_{HIDRAT} W_{H_2O} \quad \text{Eq.10}$$

Obtendo-se o grau de hidratação do sólido de EDTA na sua forma disódica, n_{HIDRAT} , e também sua respectiva massa molar média, W_{EDTA2} , torna-se assim possível a utilização deste reagente como um padrão secundário para o preparo de soluções^{40,41}. A confiabilidade deste dado W_{EDTA2} reside no fato de que o ponto final detectado de forma visual ou potenciométrica é preciso, além do que o título do hidróxido padrão é obtido facilmente com 4 algarismos significativos e incerteza de $\pm 0,1\%$.

Facilita os cálculos o uso de um programa em linguagem QuickBASIC[®] desenvolvido neste grupo de pesquisa, intitulado: EDTAAQUA.BAS, proporcionando uma rápida análise dos dados experimentais obtidos. As saídas de dados do programa para um determinado cálculo típico são mostradas a seguir:

PROGRAMA EDTAAQUA
Calcula o grau de hidratação, massa molar
média e % de EDTA anidro
Titulando com base forte
Titulo da base titulante, mol/L: 0.1896
ANÁLISE FEITA:
Massa analisada em gramas: 0.7044
Volume gasto do titulante, mL: 20.08
RESULTADOS:
Moléculas de água/EDTA: 1.876
Massa molar média: 370.006
Porcentagem do EDTA anidro: 90.866

Dois tipos de sólidos, A (MERCK) e B (SYNTH), foram analisados visando à aplicação destes reagentes analíticos como padrões secundários no preparo de soluções. A TABELA 3.2 mostra os parâmetros analisados para as amostras A e B, sendo n_{HIDRAT} o número de moléculas de água de hidratação do sólido, W_{EDTA2} a massa molar média e $\% \text{EDTA}_{\text{anid}}$ a porcentagem de EDTA anidro.

TABELA 3.2 - Parâmetros obtidos para os sólidos do tipo A e B.

AMOSTRA	$n_{\text{HIDRAT}} /(\text{mol})$	$W_{\text{EDTA2}} /(\text{g mol}^{-1})$	$\% \text{EDTA}_{\text{anid}} /(\%)$
Sólido A			
(MERCK)	$1,877 \pm 0,005$	$370,02 \pm 0,09$	$90,86 \pm 0,02$
Sólido B			
(SYNTH)	$1,256 \pm 0,006$	$358,83 \pm 0,11$	$93,69 \pm 0,03$

As medidas foram realizadas em triplicata e os dados foram analisados para um nível de confiança de 95%. Analisando a TABELA 3.2, verifica-se uma considerável diferença nos valores de hidratação, n_{HIDRAT} , para as amostras dos sólidos dos tipos A e B, afetando a massa molar média, W_{EDTA2} que diferem do valor nominal do reagente di-hidratado, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nesse caso, não havendo uma análise prévia, seria totalmente inviável a utilização de qualquer um desses tipos de reagentes no preparo de suas respectivas soluções padrão, visto os erros relativos que poderiam surgir nos valores de concentração das soluções devido à instabilidade da composição desses reagentes analíticos. Por exemplo, no preparo de uma solução do sólido do tipo A de concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, considerando esse sólido como sendo di-hidratado, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, levaria a um desvio no valor da concentração da ordem de 0,60% sendo que para o sólido B este desvio seria elevado para cerca de 3,70%.

Cabe ressaltar que o sólido empregado no preparo das soluções de EDTA utilizadas no decorrer do trabalho foi um sólido da marca MERCK, de fórmula molecular $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 1,878\text{H}_2\text{O}$.

3.3. Síntese do complexo CuY^{2-}

De início, tentou-se realizar a síntese do complexo CuY^{2-} de modo convencional, isto é, adicionando-se sal de sulfato de cobre em uma solução padronizada de EDTA, na qual os íons H^+ liberados foram titulados com solução padrão de hidróxido de sódio.



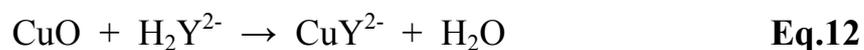
Porém, este procedimento de síntese apresentou vários problemas, pois:

- **a relação estequiométrica da reação.** Qualquer diferença que não seja na relação molar 1:1 de Cu(II)/EDTA pode resultar em um ligeiro excesso do ligante ou do cobre(II), o que em meio as titulações complexométricas acarretaria erros analíticos com relação aos pontos estequiométricos.

- o **excesso de íons “estranhos” em solução.** Nesse caso a pureza do complexo é prejudicada e pode, em certas situações, interferir nas medidas potenciométricas do sistema Cu/ CuY^{2-} . Por exemplo, na presença de íons cálcio e bário haveria a precipitação de seus respectivos sulfatos, levando a erros na determinação desses analitos. Ressaltando que o indicador a ser utilizado deve ser um composto que demanda certa pureza e que não interfira nas medidas em meio reacional, esses problemas podem ser contornados.

Diante disso, imaginou-se que uma reação quantitativa entre CuO e uma solução padrão H_2Y^{2-} poderia levar a uma solução rigorosamente dentro da estequiometria molar 1:1, sem introduzir ânions “supérfluos”, restando apenas íons sódio que acompanham o reagente $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Assim, foi realizada a síntese do

complexo CuY^{2-} valendo-se da reação de um excesso de óxido de cobre(II), até o dobro do estequiométrico, com uma solução padrão de EDTA^{42,43}.



Essa reação não apresenta problemas de estequiometria e de íons “estranhos” em solução e a formação do complexo pode ser monitorada pela medida do pH do meio reacional. Porém, a reação se procede de forma lenta, sendo esse o único problema encontrado. Assim, empregando uma temperatura de 25°C, e mantendo-se uma agitação constante dessa mistura reacional, o tempo de reação estimado foi de aproximadamente 96 h (4 dias). Otimizando esse processo de síntese do CuY^{2-} , manteve-se o sistema com aquecimento constante a uma temperatura de 85°C, e o tempo de reação foi então reduzido para 8 h.

Cálculos teóricos foram realizados a fim de se obter uma estimativa do valor de pH da solução ao término da reação. Nos cálculos dessas estimativas desconsideraram-se, como aproximação, as variações na força iônica do meio. Desta forma, pôde-se então calcular a concentração do ligante livre no equilíbrio, $[\text{Y}^{4-}]$, a partir do inverso da constante de estabilidade, $1/\beta_{\text{CuY}^{2-}}$, do complexo de EDTA e cobre, considerando o efeito do íon comum devido à liberação de íons Cu^{2+} no seguinte equilíbrio de dissociação:



Considerando-se que ao final da reação, as concentrações das espécies envolvidas, Cu^{2+} e Y^{4-} são equimolares e que toda espécie H_2Y^{2-} reagiu formando CuY^{2-} ($\text{CuY}^{2-} = \text{H}_2\text{Y}^{2-} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$), então a concentração do ligante livre pode ser estimada pela seguinte relação:

$$\frac{1}{\beta_{\text{CuY}^{2-}}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CuY}^{2-}]} \quad \text{Eq.13}$$

$$[\text{Y}^{4-}]^2 = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{\beta_{\text{CuY}^{2-}}} \quad \text{Eq.14}$$

Por meio da equação 14 obtém-se o valor de $8,90 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ para a concentração do ligante $[\text{Y}^{4-}]$ livre no sistema. Essa concentração calculada permite obter o valor de acidez no sistema ao final da reação, o que irá depender da hidrólise do ligante Y^{4-} . Com base na sua constante de hidrólise, K_{H} , e das relações propostas abaixo é possível estimar qual será a concentração hidrogeniônica do meio.



$$K_{\text{H}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_4} \quad \text{Eq.14}$$

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{HY}^{3-}][\text{OH}^-]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Y}^{4-}]} \quad \text{Eq.15}$$

$$[\text{OH}^-] = ([\text{Y}^{4-}]K_{\text{H}})^{1/2} \quad \text{Eq.16}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{Eq.17}$$

Uma vez que o valor de K_H é de $1,80 \times 10^{-4}$ obtém-se ao final da reação entre óxido cúprico, CuO e EDTA, H_2Y^{2-} um valor de pH igual a 7,10⁴³.

Cabe ressaltar que o valor calculado é apenas uma estimativa, já que não se levou em conta a força iônica do meio que irá afetar os coeficientes de atividade em especial aquele referente ao íon Y^{4-} , de carga elevada, em concordância com a lei de Debye-Hückel. No entanto, um valor de pH próximo a 7 é um indicativo de que o sistema entrou em equilíbrio sendo utilizado como parâmetro para determinar o término da reação.

3.4. Princípio da resposta potenciométrica para cátions metálicos pelo novo sistema indicador proposto Cu/CuY²⁻

A definição da curva potenciométrica para cátions divalentes por meio do sistema Cu/CuY²⁻ se baseia nos seguintes equilíbrios envolvidos:



A soma dos equilíbrios 13 e 15 resulta no seguinte equilíbrio combinado:



A constante deste equilíbrio de troca, K_T , depende da relação $\beta_{MY^{2-}} / \beta_{CuY^{2-}}$:

$$K_T = \left(\frac{\beta_{MY^{2-}}}{\beta_{CuY^{2-}}} \right) = \frac{[MY^{2-}][Cu^{2+}]}{[CuY^{2-}][M^{2+}]} \quad \text{Eq.18}$$

O que ocorre nesse caso é que a adição de EDTA irá diminuir a concentração do cátion metálico M^{2+} deslocando a reação no sentido dos produtos, alterando assim as concentrações das espécies no equilíbrio e, portanto deslocando a reação de dissociação do indicador CuY^{2-} . Esse deslocamento causa um aumento na concentração de íons Cu^{2+} no equilíbrio, alterando então o potencial do eletrodo indicador. Nesse sentido, o valor de $\beta_{MY^{2-}}$ deve ser menor que $\beta_{CuY^{2-}}$ para que a variação na concentração de íons cobre (II) no equilíbrio combinado não seja quantitativa. A substituição da $[Cu^{2+}]$ na equação de Nernst do sistema Cu/Cu^{2+} em função das concentrações representadas em K_T , leva à seguinte equação de Nernst para o eletrodo indicador, válida para cada ponto experimental da titulação de M^{2+} com EDTA:

$$E = E^{\circ'} + 0,02958 \log K_T + 0,02958 \log \left(\frac{C_{CuY^{2-}}}{C_{MY^{2-}}} \right) + 0,02958 \log [M^{2+}] \quad \text{Eq.19}$$

Sendo $E^{\circ'}$ o potencial condicional (formal) do sistema Cu^{2+}/Cu na força iônica do meio e $C_{CuY^{2-}}/C_{MY^{2-}}$ a relação entre a concentração do complexo indicador CuY^{2-} e a concentração total do complexo MY^{2-} , à medida que o titulante EDTA é adicionado a solução. Como pode ser verificado na equação 19, o potencial E , do eletrodo indicador está, portanto, diretamente relacionado com o valor da concentração da espécie M^{2+} no equilíbrio, em cada ponto da titulação^{42,43}.

No caso da titulação de íons Cu^{2+} pelo sistema Cu/CuY^{2-} a resposta potenciométrica é mais simples, já que o eletrodo de cobre funciona como um eletrodo de primeiro tipo, ou seja, um eletrodo de metal respondendo ao respectivo

cátion metálico em solução, de acordo com a seguinte equação de Nernst, válida para cada ponto experimental da titulação de Cu^{2+} com EDTA:

$$E = E^{\circ'} + 0,02958 \log[\text{Cu}^{2+}] \quad \text{Eq.20}$$

Sendo $E^{\circ'}$ o potencial condicional (formal) do sistema Cu^{2+}/Cu na força iônica do meio.

3.5. Titulações potenciométricas para íons Cu^{2+}

Para as titulações potenciométricas de íons Cu^{2+} , a solução do respectivo sal foi titulada com solução padrão de EDTA em meio de tampão acetato em pH igual a 4,80; no qual o potencial do sistema indicador $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ foi medido em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, KNO_3 $0,9 \text{ mol L}^{-1}$).

O tampão acetato foi escolhido, uma vez que os cátions Cu^{2+} não formam complexos estáveis com os íons acetato, não acarretando assim desvios nos valores de potencial no decorrer dessas titulações. A proporção 1:1 entre ácido acético/acetato foi utilizada obtendo-se um valor de pH de aproximadamente 4,80 com o intuito de se obter maiores valores para as constantes condicionais de formação desse complexo durante as titulações. Na TABELA 1.2 estão apresentados os valores mínimos de pHs mínimos necessários para a titulação de cátions com EDTA, já que íons H^+ funcionam como íons competidores.

A FIGURA 3.5 apresenta a curva potenciométrica, como também a curva derivativa para uma titulação de íons Cu^{2+} com EDTA, aplicando-se o sistema indicador $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

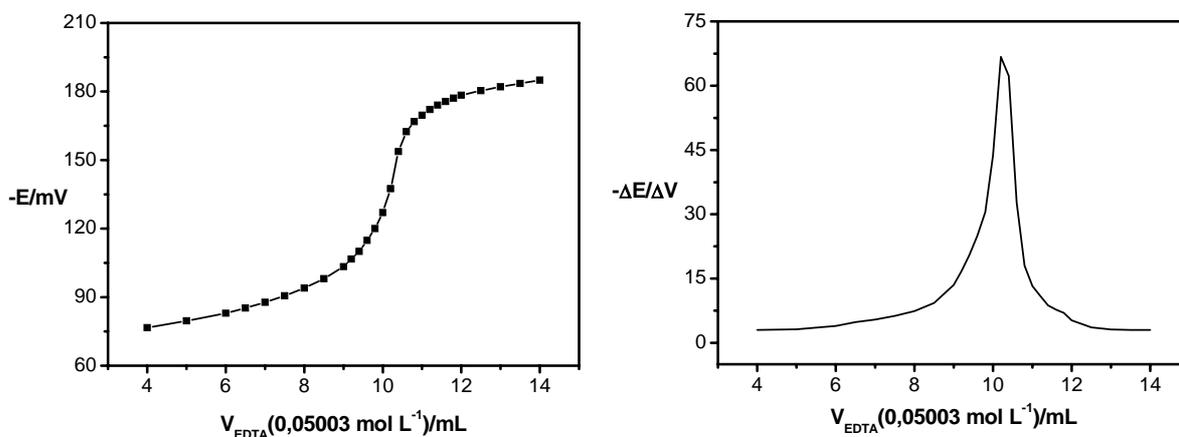


FIGURA 3.5 - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,80; utilizando o sistema indicador de $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

Como pode ser observado na FIGURA 3.5, a curva potenciométrica obtida não é totalmente simétrica, entretanto é bem definida em relação ao salto potenciométrico apresentando uma boa variação no ponto estequiométrico, com $-\Delta E/\Delta V$ maior do que 60 mV/mL . O volume obtido no ponto de equivalência foi de $10,29 \pm 0,05 \text{ mL}$. As titulações foram realizadas em triplicata e o sistema se mostrou bem estável e com ótima repetibilidade, sendo os desvios para os valores de volume de equivalência obtidos menores que 0,50%.

3.7. Titulações potenciométricas para os íons Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}

Para as titulações potenciométricas dos íons Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , soluções de seus respectivos sais foram tituladas com solução padrão de EDTA em meio de tampão acetato em pH igual a 4,80; no qual o potencial do sistema

indicador $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ foi medido em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{KNO}_3 \text{ } 0,9 \text{ mol L}^{-1}$).

O tampão acetato também foi escolhido nestes casos, uma vez que os cátions metálicos Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , similarmente ao cobre, não formam complexos altamente estáveis com íons acetato. A proporção de 1:1 entre ácido acético/acetato, como já aplicada para o Cu^{2+} também foi utilizada, obtendo-se um valor de pH de aproximadamente 4,80; afim de se obter maiores valores de constantes condicionais de formação para os complexos durante as titulações.

3.6.1. Titulações dos íons Cd^{2+}

Na FIGURA 3.6.1 são apresentadas a curva potenciométrica bem como a respectiva curva derivativa para uma titulação de íons Cd^{2+} com EDTA, aplicando-se o sistema indicador $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

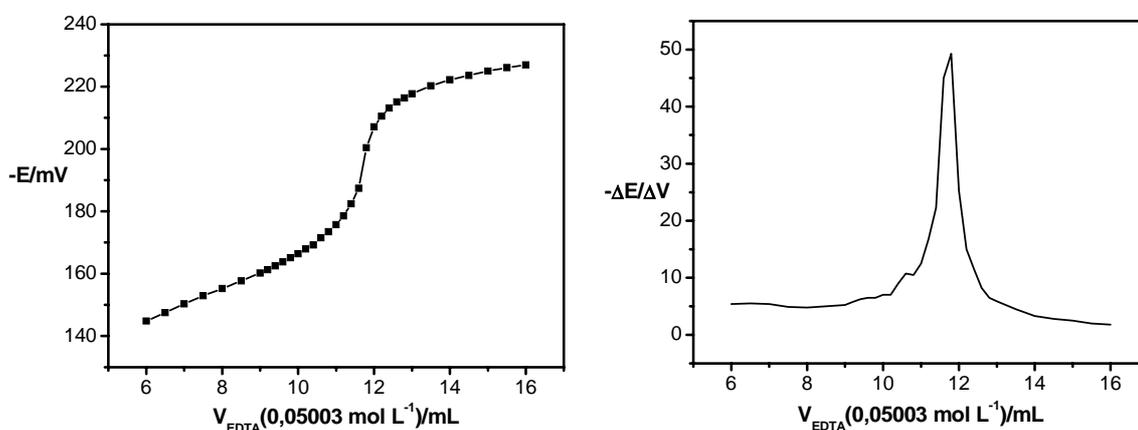


FIGURA 3.6.1 - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de $\text{CuY}^{2-} \text{ } 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,80; utilizando o sistema indicador de $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

O equilíbrio global envolvido na resposta potenciométrica dos íons cádmio pelo novo sistema Cu/CuY²⁻ é obtido através da combinação entre o equilíbrio de dissociação do complexo de cobre com EDTA com o equilíbrio de formação do complexo de Cd²⁺ com EDTA:



O valor da constante global $K_{\text{T}(\text{CdY}^{2-})}$ resultante da combinação dos equilíbrios 13 e 17 está diretamente relacionada com o deslocamento de Cu²⁺ do complexo CuY²⁻ pelo cátion metálico Cd²⁺. Nesse caso, quanto maior o valor da constante global, maior será o deslocamento de íons Cu²⁺, prejudicando a resposta do sistema. Para os íons Cd²⁺, esse deslocamento parcial não prejudica efetivamente na resposta do sistema, obtendo-se, como pode ser observado na FIGURA 3.6.1 uma curva potenciométrica não totalmente simétrica, mas bem definida em relação ao salto potenciométrico. Nesse caso, houve uma boa variação de potencial, com $-\Delta E / \Delta V$ de aproximadamente 50 mV/mL e o volume do ponto final obtido foi de $11,71 \pm 0,05$ mL. As titulações foram realizadas em triplicata e o sistema se mostrou bem estável e com ótima repetibilidade, sendo os desvios no volume de equivalência menores do que 0,5%.

3.6.2. Titulações dos íons Co^{2+}

Na FIGURA 3.6.2 são apresentadas a curva potenciométrica e a respectiva curva derivativa para uma titulação de íons Co^{2+} com EDTA, aplicando-se o sistema indicador $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

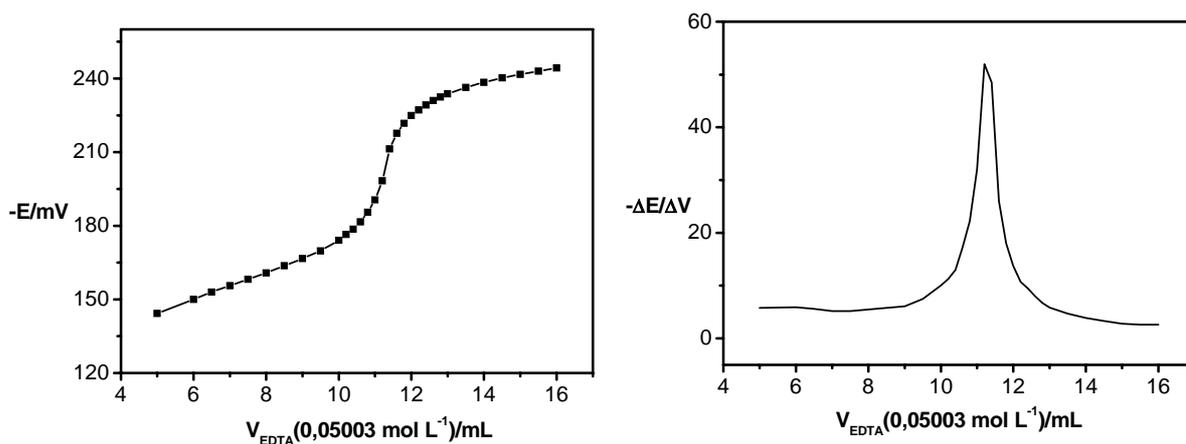


FIGURA 3.6.2 - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,80; utilizando-se o sistema indicador de $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

O equilíbrio global envolvido na resposta potenciométrica dos íons cobalto pelo novo sistema $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ é obtido pela combinação entre o equilíbrio de dissociação do complexo de cobre com EDTA com o equilíbrio de formação do complexo de Co^{2+} com EDTA:



O valor da constante global $K_{\text{T}(\text{CoY}^{2-})}$ resultante da combinação dos equilíbrios 13 e 19 está diretamente relacionada com o deslocamento de Cu^{2+} do complexo CuY^{2-} pelo cátion metálico Co^{2+} . Cabe reforçar que, quanto maior o valor da constante global, maior será o deslocamento de íons Cu^{2+} , prejudicando assim a resposta do sistema. Para os íons Co^{2+} , similar ao observado para o cádmio, o deslocamento parcial de Cu^{2+} não prejudica efetivamente a resposta do sistema, obtendo-se, conforme pode ser observado na FIGURA 3.6.2 uma curva potenciométrica com boa simetria e bem definida em relação ao salto potenciométrico. Nessas titulações houve boa variação de potencial, sendo observado um $-\Delta E / \Delta V$ de aproximadamente 50 mV/mL e o volume do ponto final obtido foi de $10,19 \pm 0,05$ mL. As titulações foram realizadas em triplicata e o sistema se mostrou bem estável e com ótima repetibilidade, sendo que os desvios de volume de equivalência foram menores que 0,5%.

3.6.3. Titulações dos íons Zn^{2+}

Na FIGURA 3.6.3 são apresentadas a curva potenciométrica e a respectiva curva derivativa para uma titulação de íons Zn^{2+} com EDTA, aplicando-se o sistema indicador $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

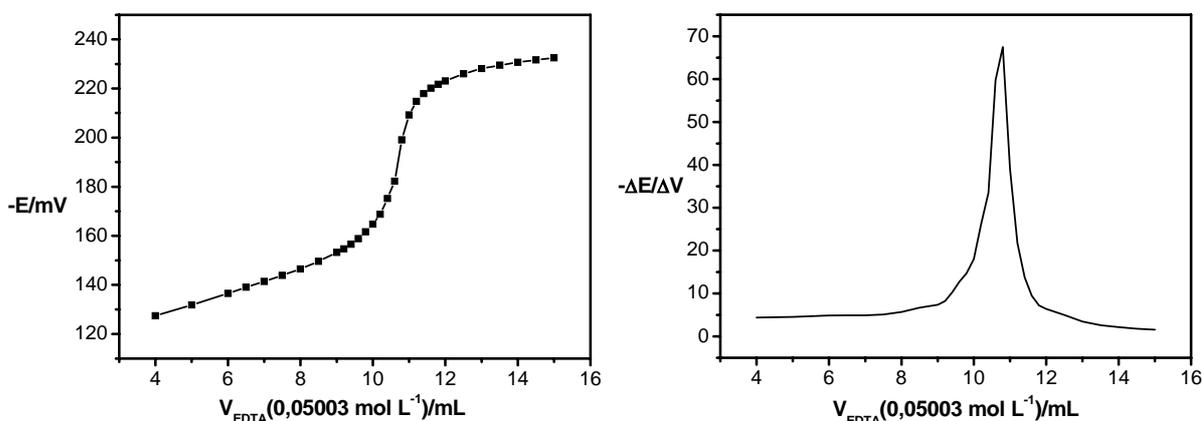
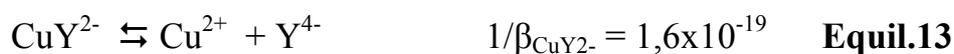


FIGURA 3.6.3 - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,8, utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} .

O equilíbrio global envolvido na resposta potenciométrica dos íons zinco pelo novo sistema Cu/CuY^{2-} é obtido pela combinação entre o equilíbrio de dissociação do complexo de cobre com EDTA com o equilíbrio de formação do complexo de Zn^{2+} com EDTA:



O valor da constante global $K_{T(ZnY^{2-})}$ resultante da combinação dos equilíbrios 13 e 21 está diretamente relacionada com o deslocamento de Cu^{2+} do

complexo CuY^{2-} pelo cátion metálico Zn^{2+} . Conforme pode ser observado na FIGURA 3.6.3, obteve-se na titulação de íons Zn^{2+} , uma curva potenciométrica de boa simetria e bem definida em relação ao salto potenciométrico apresentando também boa variação de potencial, sendo observado um $-\Delta E / \Delta V$ de aproximadamente 65 mV/mL. O volume do ponto final obtido foi de $10,71 \pm 0,05$ mL. As titulações foram realizadas em triplicata e o sistema se mostrou bem estável e com ótima repetibilidade, sendo os desvios de volume de equivalência menores que 0,5%.

Como pode ser observado, a resposta potenciométrica do sistema $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ para os íons Cd^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} foram bem similares. Essa similaridade reflete os valores das constantes de troca globais calculados em cada caso, valores na mesma ordem de grandeza, o que conseqüentemente leva a um comportamento bastante semelhante.

3.6.4. Titulações dos íons Mn^{2+}

Na FIGURA 3.6.4(i) são apresentadas a curva potenciométrica e a respectiva curva derivativa para uma titulação de íons Mn^{2+} com EDTA, aplicando-se o sistema indicador $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

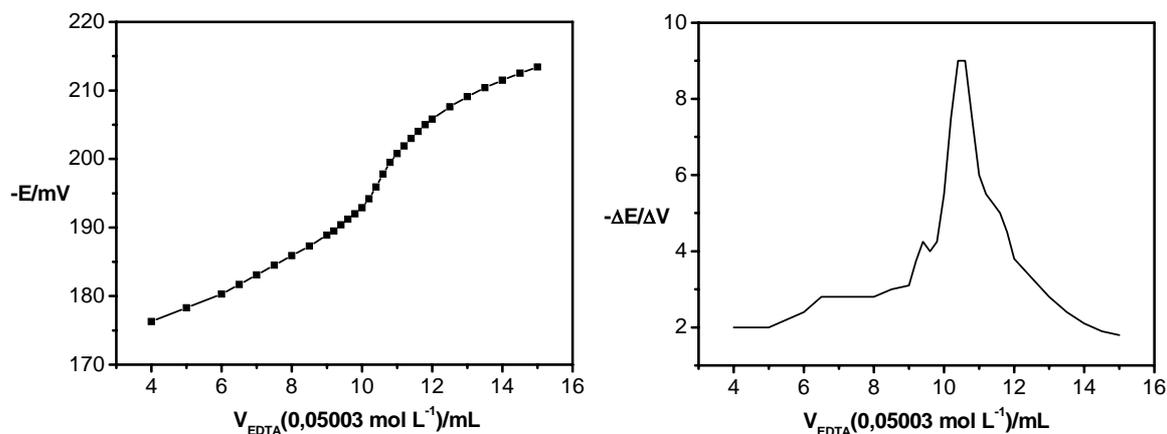


FIGURA 3.6.4(i) - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão acetato de pH 4,80; utilizando o sistema indicador de $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

O equilíbrio global envolvido na resposta potenciométrica dos íons manganês pelo novo sistema $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ é obtido pela combinação entre o equilíbrio de dissociação do complexo de cobre com EDTA com o equilíbrio de formação do complexo de Mn^{2+} com EDTA:



O valor da constante global $K_{\text{T}(\text{MnY}^{2-})}$ resultante da combinação dos equilíbrios 13 e 23 está diretamente relacionada com o deslocamento de Cu^{2+} do

complexo CuY^{2-} pelo cátion metálico Mn^{2+} . Apesar do pequeno valor da constante calculada representar um baixo deslocamento dos íons Cu^{2+} do complexo CuY^{2-} , conforme observado na FIGURA 3.6.4(i), não se obteve na titulação dos íons Mn^{2+} uma resposta potenciométrica significativa. Nesse caso, a análise deve ser realizada considerando-se o valor da constante de formação do complexo de manganês com EDTA, $\beta_{\text{MnY}^{2-}} = 6,2 \times 10^{13}$. Dentre os cátions metálicos analisados, o manganês é o que apresenta o menor valor de constante de formação, obtendo-se, portanto uma baixa constante de formação condicional no pH estudado, isto é, 4,80. Entretanto esse problema pode ser contornado com a utilização de um sistema tamponante mais alcalino, com o intuito de aumentar a magnitude da constante de formação condicional. O tampão utilizado foi o TRIS-HCl com pH em torno de 8,90.

Na FIGURA 3.6.4(ii) são apresentadas a curva potenciométrica e a respectiva curva derivativa para uma titulação de íons Mn^{2+} com EDTA, aplicando-se o sistema indicador $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ em meio de tampão TRIS-HCl.

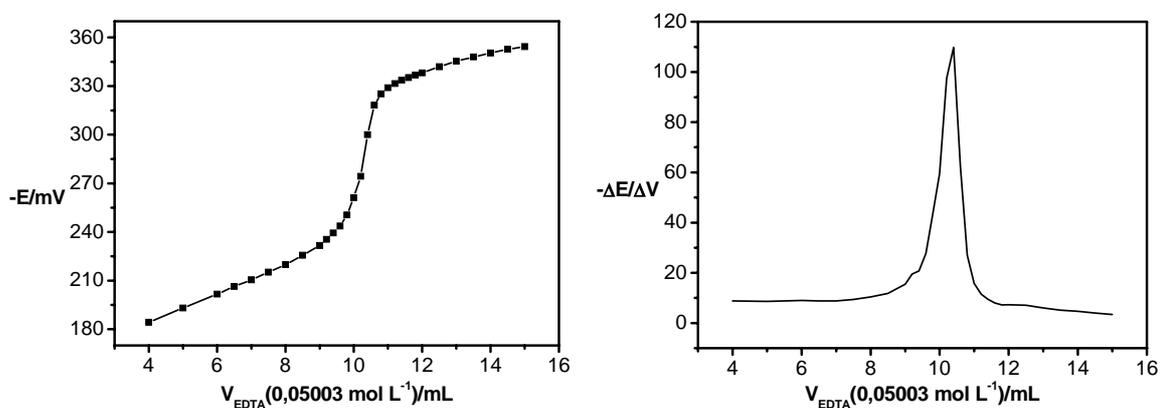


FIGURA 3.6.4(ii) - Curvas potenciométrica e derivativa referentes a titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com solução padrão de EDTA de concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e 2,00 mL de tampão TRIS-HCl de pH 8,90; utilizando o sistema indicador de $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

Como pode ser observado na FIGURA 3.6.4(ii), quando realizada a titulação com o meio tamponado em pH mais elevado, a curva potenciométrica apresentou boa definição e simetria sendo obtida uma ótima variação de potencial e $-\Delta E / \Delta V$ de aproximadamente 100 mV/mL. As titulações foram realizadas em triplicata e o sistema se mostrou bem estável e com ótima repetibilidade, sendo os desvios de volume de equivalência menores que 0,5%. Nesse caso, ficou evidente que a deficiência da resposta potenciométrica obtida anteriormente estava relacionada com a baixa constante de formação condicional do complexo MnY^{2-} em meio de tampão acetato.

3.7. Comparação entre os sistemas Hg/HgY^{2-} e Cu/CuY^{2-}

A título de comparação, foram realizadas titulações potenciométricas dos íons cobre, zinco e cádmio utilizando o sistema indicador Hg/HgY^{2-} . Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 3.7.

TABELA 3.7 - Estudo comparativo entre o novo sistema Cu/CuY^{2-} e o sistema Hg/HgY^{2-} em titulações potenciométricas de diferentes cátions metálicos.

Cátion	Cu/CuY^{2-}		Hg/HgY^{2-}		Variação
	V_{eq}/ mL	$-\Delta E / \Delta V$	V_{eq}/ mL	$-\Delta E / \Delta V$	$Er_{(V_{eq})}/\%$
Cu^{2+}	10,29	~ 60	10,28	~ 200	0,09
Cd^{2+}	11,71	~ 50	11,71	~ 150	0,00
Zn^{2+}	10,68	~ 60	10,71	~ 160	0,28

Os resultados para o volume de equivalência nas titulações dos cátions Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , utilizando o sistema Hg/HgY^{2-} , foram similares as obtidas pelo sistema Cu/CuY^{2-} , apresentando diferenças entre os resultados menores que 0,3%.

Por outro lado, ficou evidente que a magnitude da resposta potenciométrica para o sistema Hg/HgY²⁻ é maior que para o sistema Cu/CuY²⁻. Porém, essa observação já era esperada, uma vez que a constante de formação do complexo HgY²⁻ é maior que a constante do CuY²⁻, obtendo-se assim constantes de equilíbrio de troca, K_T maiores para os analitos estudados, resultando em respostas com saltos de potenciais maiores^{15,43}.

Contudo, apesar da menor magnitude de resposta do sistema Cu/CuY²⁻, em todos os casos analisados os saltos potenciométricos são bem nítidos possibilitando a obtenção do volume de equivalência por testes de primeira e/ou segunda derivada.

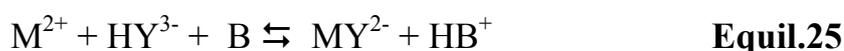
Deve-se considerar que, apesar de apresentar bom desempenho para alguns cátions metálicos tituláveis em tampão fracamente ácido, o eletrodo de cobre apresenta algumas limitações em pH mais baixo, por exemplo, nas titulações de Bi³⁺ e Fe³⁺, como se pode observar na TABELA 1.2. Nesses valores de pH ocorre a oxidação da área ativa do eletrodo, interferindo, desta forma na determinação de um analito em específico.

3.8. Titulantes autotamponantes: Um novo conceito em titulações potenciométricas com EDTA

Em titulações complexométricas com EDTA, a reação do ligante com os cátions metálicos se torna mais efetiva quando há uma maior concentração de equilíbrio da espécie tetra-neutralizada, Y⁴⁻ em solução²⁰⁻²¹. Partindo deste princípio, foram preparadas soluções titulantes de EDTA parcialmente neutralizadas a partir da forma H₂Y²⁻, objetivando aumentar a participação das espécies HY³⁻/Y⁴⁻. Desta forma, a proporção das espécies HY³⁻/Y⁴⁻ foram variadas conforme a porcentagem de neutralização das soluções^{44,45}. É evidente que a parcial neutralização da espécie

H_2Y^{2-} aumenta a concentração da espécie reativa, Y^{4-} e diminui a necessidade de altas concentrações de tampão, já que a liberação de íons H^+ durante a titulação é menor.

Contudo, imaginou-se que a adição de uma espécie tampão no ato do preparo da solução seria capaz de reagir com os íons H^+ não neutralizados, conforme pode ser visualizado no equilíbrio 25.



Desta forma, durante o preparo das soluções de EDTA considerou-se a adição de uma base junto ao EDTA parcialmente neutralizado, caracterizando-se assim um titulante autotamponante.

As porcentagens de neutralização a partir da espécie H_2Y^{2-} foram de 0, 25, 50 e 75% e o componente básico adicionado foi acetato. Em todos os casos, a adição de acetato foi realizada sempre na quantidade duplicada em relação a quantidade de matéria (número de mols) de íons H^+ não neutralizados.

O objetivo de aplicar esses titulantes nas respectivas titulações potenciométricas foi o de aumentar efetivamente a espécie tetraneutralizada do titulante melhorando desta forma o desempenho da reação de complexação entre o cátion metálico e o EDTA.

Além disso, por se tratar de um titulante autotamponante, a adição do tampão é realizada na medida exata a cada incremento de volume. Isto é importante do ponto de vista da reação, uma vez que os elementos do tampão tendem a competir com o ligante no sistema de complexação. As características de cada titulante preparado encontram-se na TABELA 3.8. As medidas de pH foram realizadas logo após o preparo dos titulantes e a composição de cada uma das

soluções foi estimada a partir do diagrama de distribuição das espécies H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} em função do pH, representado na FIGURA 1.3.

TABELA 3.8 - Características das soluções titulantes preparadas a partir da espécie H_2Y^{2-} .

Titulante	pH	% H_2Y^{2-}	% HY^{3-}	% Y^{4-}
0% Neutralizada e Autotamponante em acetato	5,64	85,32	14,49	0,00
25% Neutralizada e Autotamponante em acetato	6,06	52,86	47,11	0,00
50% Neutralizada e Autotamponante em acetato	7,65	2,80	96,95	0,25
75% Neutralizada e Autotamponante em acetato	9,33	0,05	89,00	10,95

Analisando a TABELA 3.8, observa-se claramente a heterogeneidade das soluções em relação às porcentagens das espécies envolvidas em cada caso. Para as soluções com porcentagens de neutralização mais baixas, 0 e 25%, a espécie Y^{4-} é inexistente, sendo o titulante composto principalmente pelas espécies H_2Y^{2-} e HY^{3-} . Com o aumento das porcentagens de neutralização, acima de 50%, a espécie Y^{4-} passa a figurar entre a composição da solução, chegando a aproximadamente 11% em neutralização de 75%.

É fato, que o aumento da participação das espécies HY^{3-} e Y^{4-} aumenta a capacidade de complexação do ligante. Por outro lado, o valor do pH desses titulantes é mais elevado, o que pode prejudicar o sistema em alguns casos. O

comportamento descrito pelo pH durante uma titulação de íons Cu^{2+} com titulante autotamponante em alta porcentagem de neutralização está representado na FIGURA 3.8 a seguir:

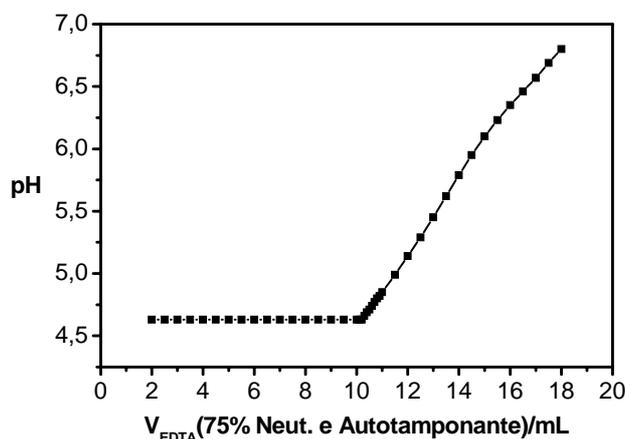


FIGURA 3.8 - Curva potenciométrica (pH) em função do volume de solução de EDTA 75% neutralizado e autotamponante, referentes à titulação potenciométrica de 9,97 mL de solução de Cu^{2+} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de 2,00 mL de solução $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de CuY^{2-} .

Como pode ser observado na FIGURA 3.8, até o ponto de equivalência, o pH da mistura reacional é determinado pelo tampão acetato do titulado (faixa entre 4,6-4,7), já que o ligante reagiu. Porém, após o ponto de equivalência não há mais reação com o ligante, obtendo-se um aumento no valores de pH, que passa a ser determinado pela relação $\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}$ do titulante .

É importante considerar que um aumento nos valores de pH na região pós-ponto de equivalência deva ocorrer na aplicação de todos os titulantes aqui estudados. Porém, a magnitude desse aumento deve ser menos pronunciada para os titulantes em menores porcentagens de neutralização, uma vez que os valores de pH das soluções são mais baixos.

3.9. Emprego de titulantes autotamponantes nas titulações potenciométricas para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} , utilizando o sistema indicador $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$

3.9.1. Titulantes autotamponantes na titulação de íons Cu^{2+}

As respostas potenciométricas para os íons Cu^{2+} empregando-se titulantes autotamponantes estão representadas na FIGURA 3.9.1 a seguir:

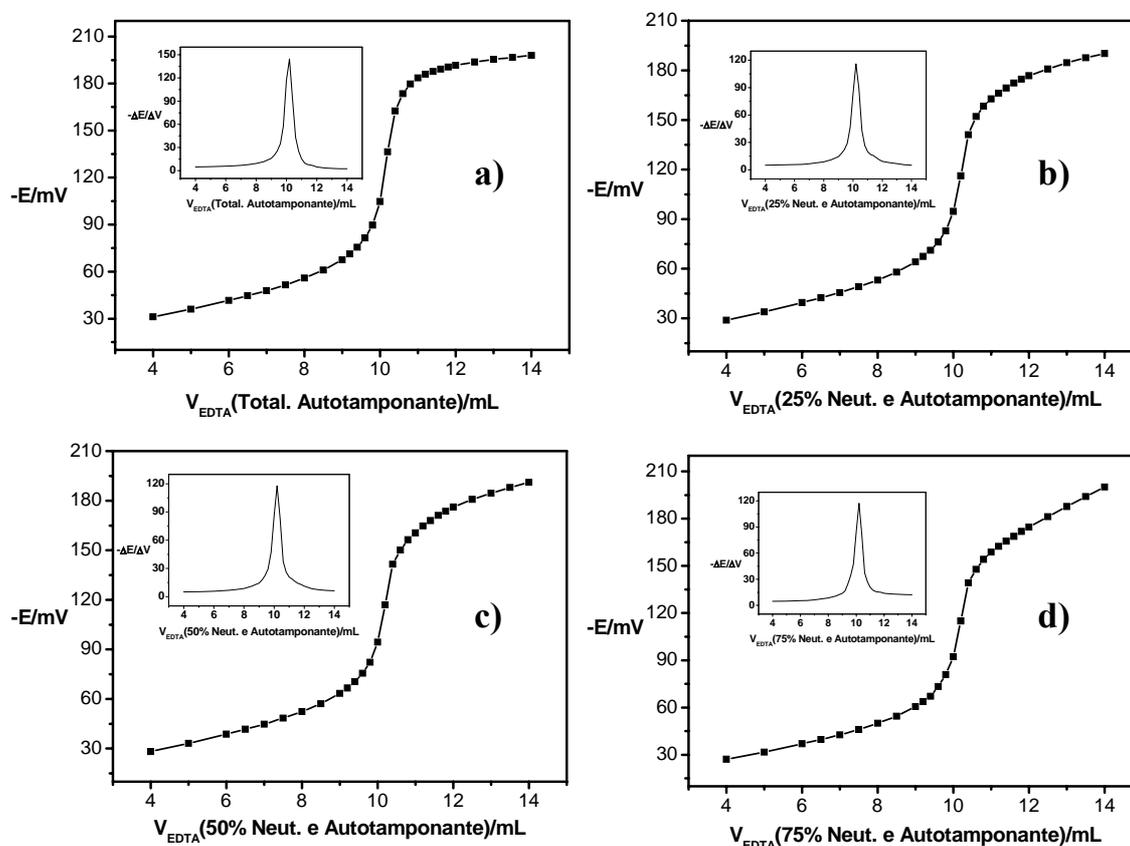


FIGURA 3.9.1 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

Analisando-se a FIGURA 3.9.1, observa-se que em todos os casos, na utilização dos titulantes autotamponantes houve uma melhora significativa na magnitude da resposta potenciométrica, obtendo-se boas variações de potencial, com valores de $-\Delta E / \Delta V$ acima de 100 mV/mL. Porém, aplicando-se o titulante em alta porcentagem de neutralização, 75%, tem-se uma contínua diminuição nos valores de potencial na região pós-ponto de equivalência. Isto poder ser atribuído ao fato de que nesta região da titulação o pH mais elevado do titulante passa a perturbar o sistema, contribuindo para essa diminuição de potencial a cada incremento adicionado. Contudo, as curvas resultantes mostraram saltos potenciométricos bem definidos, permitindo, em todos os casos, a obtenção do volume de equivalência por primeira e/ou segunda derivada.

3.9.2. Titulantes autotamponantes na titulação de íons Cd^{2+}

As respostas potenciométricas para os íons Cd^{2+} empregando-se os titulantes autotamponantes estão representadas na FIGURA 3.9.2 a seguir:

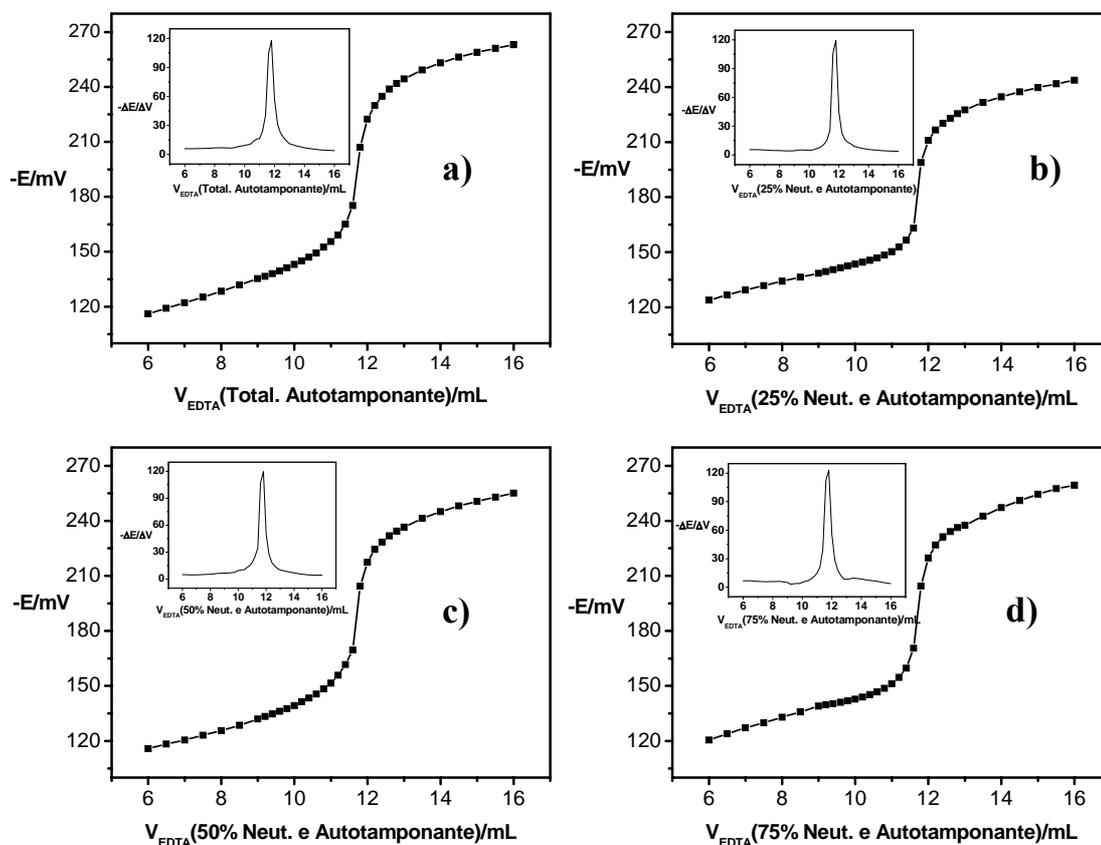


FIGURA 3.9.2 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} .

Conforme pode ser observado na FIGURA 3.9.2, o emprego dos titulantes autotamponantes levou a uma melhora significativa na magnitude da resposta potenciométrica para os íons Cd^{2+} pelo sistema Cu/CuY^{2-} , obtendo-se boas variações de potencial, com valores de $-\Delta E/\Delta V$ acima de 100 mV/mL . Porém, como já havia sido observado para os íons Cu^{2+} , ao aplicar o titulante em alta

porcentagem de neutralização, 75%, tem-se também uma contínua diminuição nos valores de potencial na região pós-ponto de equivalência. Como já citado anteriormente, esta diminuição nos valores de potencial nesta região específica da curva pode ser atribuída a perturbação do sistema pela adição de um titulante com um valor mais elevado de pH. As curvas resultantes mostraram saltos potenciométricos bem definidos, permitindo a obtenção do volume de equivalência por meio da primeira e segunda derivada.

3.9.3. Titulantes autotamponantes na titulação de íons Co^{2+}

As respostas potenciométricas para os íons Co^{2+} empregando-se titulantes autotamponantes estão representadas na FIGURA 3.9.3 a seguir:

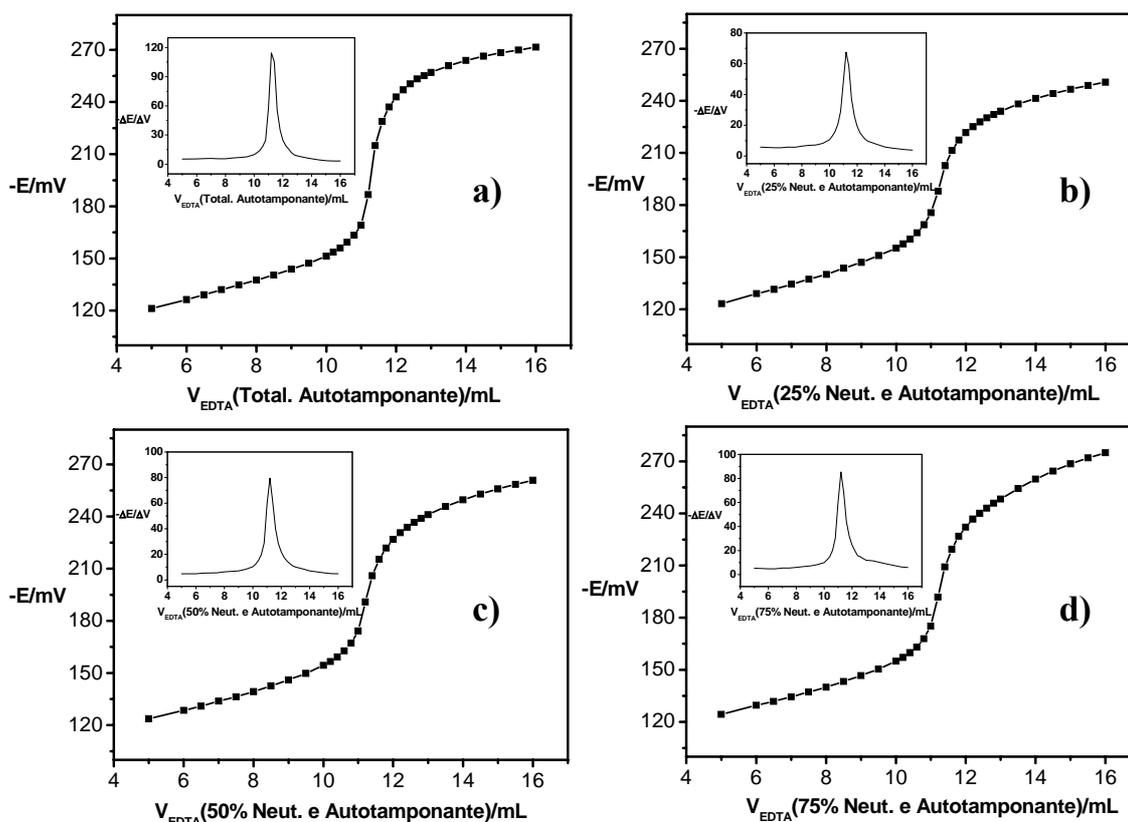


FIGURA 3.9.3 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$.

Analisando-se a FIGURA 3.9.3, observa-se uma ligeira melhora na resposta potenciométrica para os íons Co^{2+} pelo sistema $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ quando aplicado os titulantes autotamponantes, obtendo-se significativas uma variação significativa no potencial, com valores de $-\Delta E/\Delta V$ acima de 65 mV/mL . Mais uma vez tem-se uma contínua diminuição nos valores de potencial na região pós-ponto de equivalência ao aplicar o titulante em alta porcentagem de neutralização, 75%.

Entretanto, as quedas de potencial são suaves e as curvas resultantes mostraram saltos potenciométricos bem definidos, permitindo, em todos os casos a obtenção do volume de equivalência por meio da primeira e segunda derivada.

3.9.4. Titulantes autotamponantes na titulação de íons Zn^{2+}

As respostas potenciométricas para os íons Zn^{2+} empregando-se titulantes autotamponantes estão representadas na FIGURA 3.9.4 a seguir:

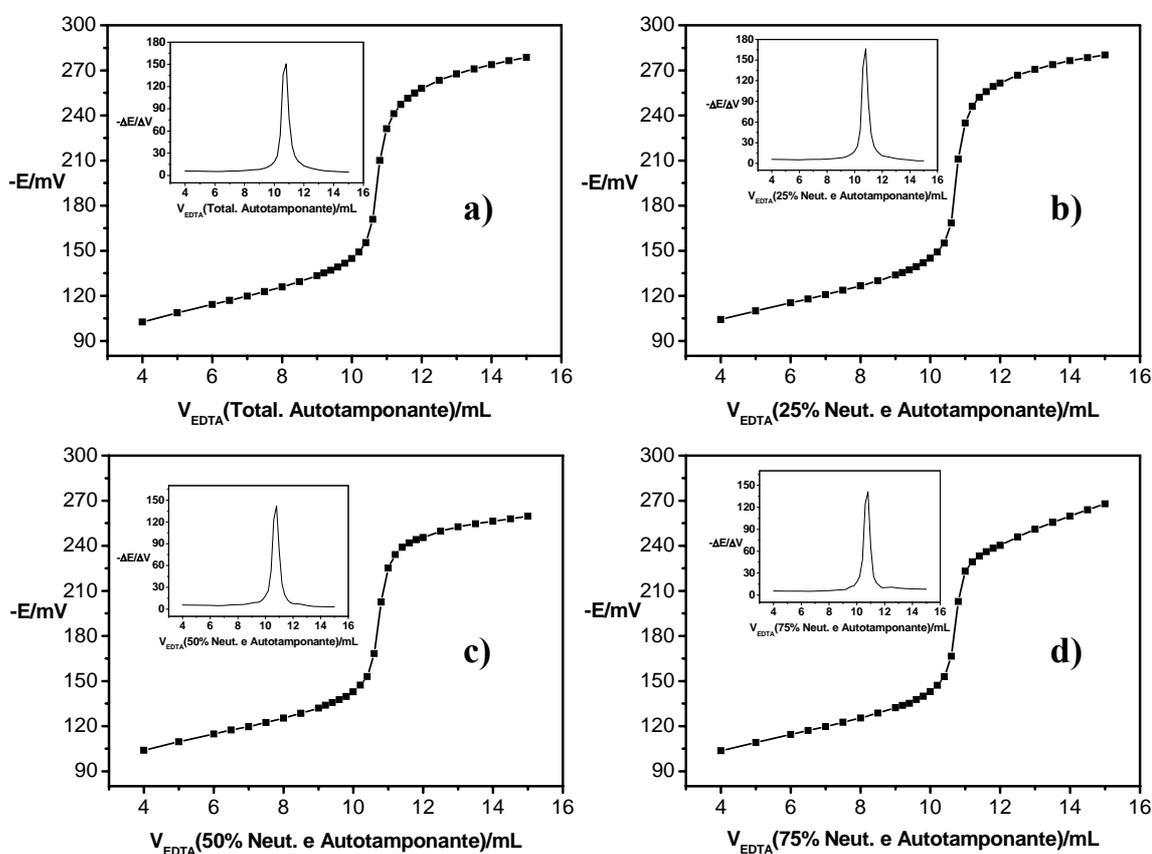


FIGURA 3.9.4 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} .

Analisando-se a FIGURA 3.9.4, similarmente ao ocorrido para o cobre e cádmio, observa-se uma melhora significativa na magnitude da resposta potenciométrica para os íons Zn^{2+} pelo sistema Cu/CuY^{2-} quando aplicado titulantes autotamponantes, obtendo-se ótimas variações de potencial, observando-se valores de $-\Delta E / \Delta V$ acima de 120 mV/mL. A utilização de titulante em alta porcentagem de neutralização, 75%, também proporcionou nesse caso uma diminuição contínua nos valores de potencial na região pós-ponto de equivalência, conforme havia sido observado para as outras espécies analisadas. As curvas apresentaram saltos potenciométricos bem definidos, possibilitando a obtenção do volume de equivalência por meio da primeira e segunda derivada.

3.9.5. Titulantes autotamponantes na titulação de íons Mn^{2+}

As respostas potenciométricas para os íons Mn^{2+} empregando-se titulantes autotamponantes estão representadas na FIGURA 3.9.5 a seguir:

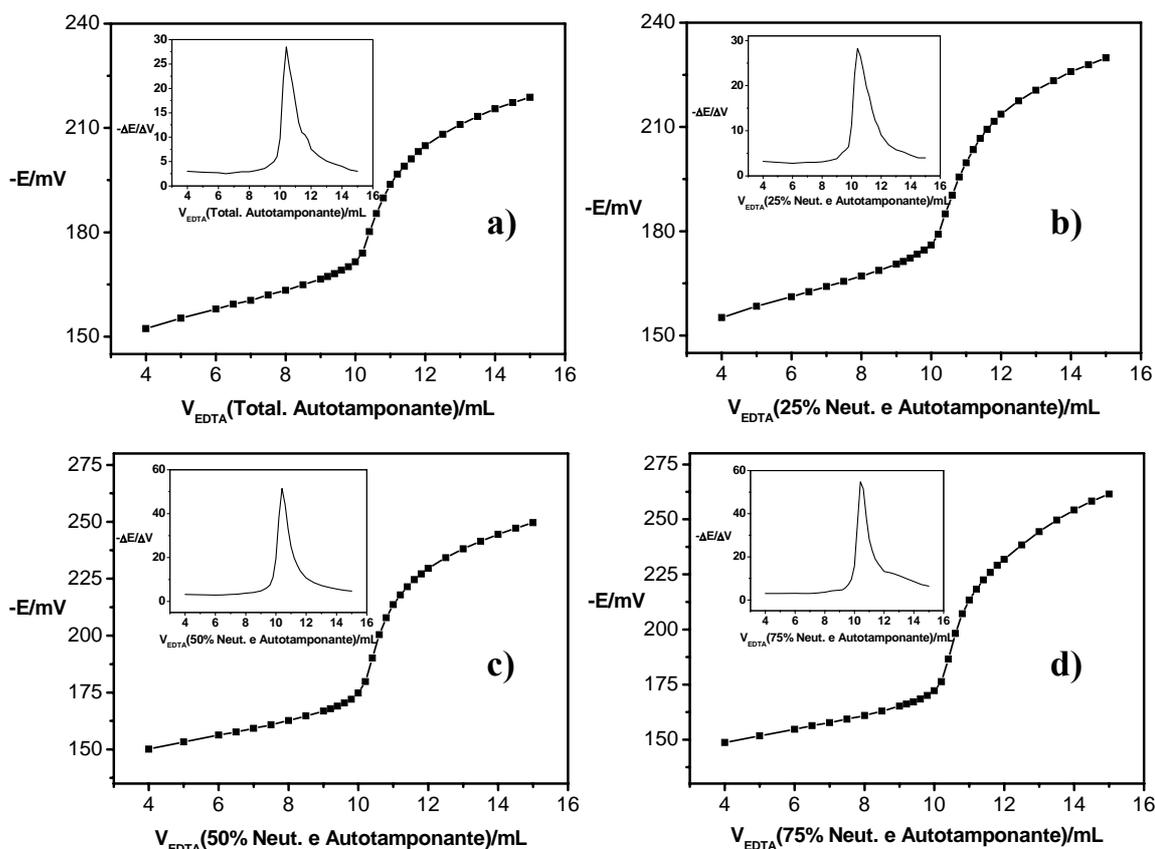


FIGURA 3.9.5 - Curvas potenciométricas referentes às titulações potenciométricas de alíquotas de 9,97 mL de solução de $MnSO_4 \cdot H_2O$ na presença de 2,00 mL de CuY^{2-} $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os titulantes soluções de EDTA: **a)** 0% neutralizada; **b)** 25% neutralizada; **c)** 50% neutralizada; **d)** 75% neutralizada, todas em concentração $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ e autotamponantes em acetato; utilizando o sistema indicador de Cu/CuY^{2-} .

Como pode ser observado na FIGURA 3.9.5, aplicando-se titulantes autotamponantes nas titulações dos cátions Mn^{2+} o sistema Cu/CuY^{2-} passa a responder, apesar dos titulantes apresentarem acetato em sua composição que determina o pH durante a titulação. Porém, as curvas não apresentaram boa simetria e a resposta potenciométrica, com relação à variação de potencial, foi baixa.

3.10. Efeito da concentração do complexo CuY^{2-} nas titulações potenciométricas utilizando o sistema $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$

Com o intuito de verificar o efeito da concentração do complexo CuY^{2-} em meio às titulações dos cátions metálicos, foram realizadas titulações nas quais esse complexo indicador foi adicionado em diferentes proporções molares em relação ao cátion metálico. As proporções molares entre cátion metálico e complexo, $n\text{M}^{2+}/n\text{CuY}^{2-}$ variaram de 20 a 2,5. A FIGURA 3.10 apresenta as curvas potenciométricas dos cátions metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} em diferentes proporções molares entre M^{2+} e CuY^{2-} .

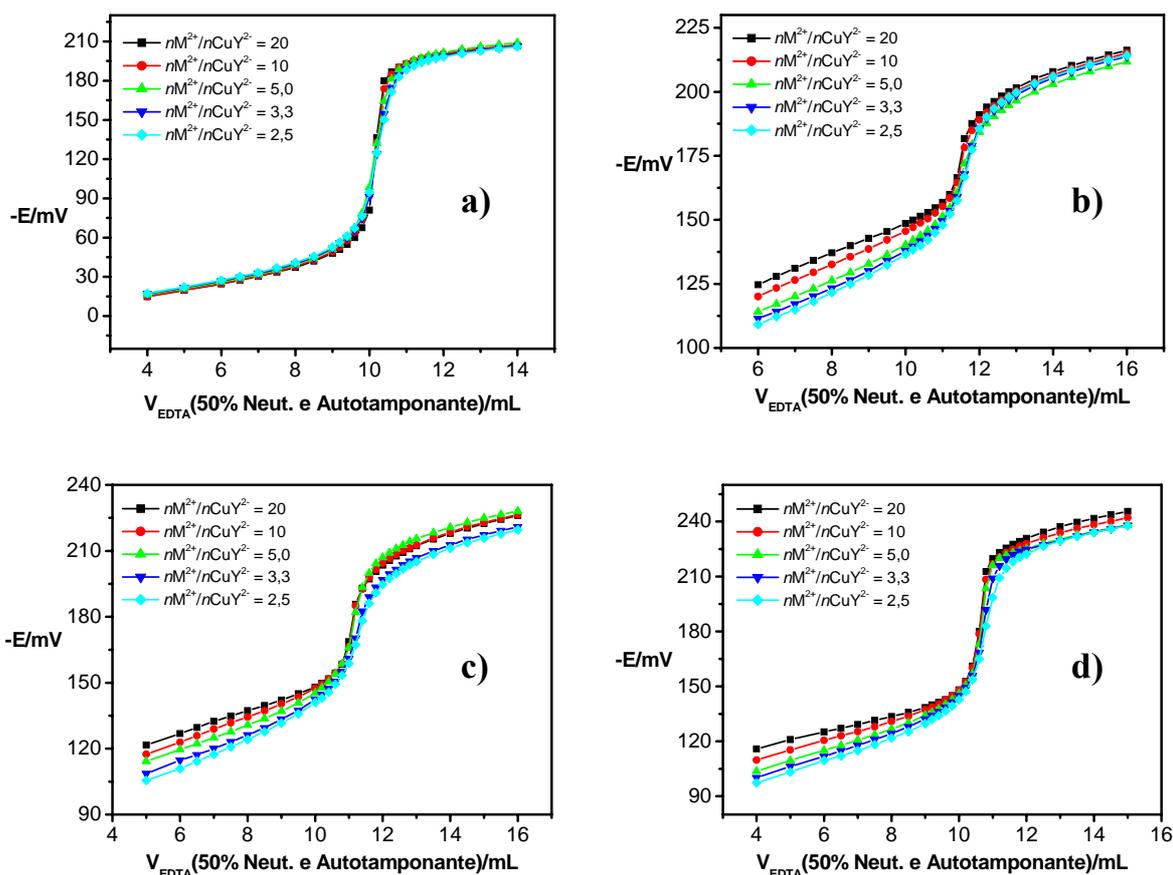


FIGURA 3.10 - Curvas potenciométricas dos cátions: a) Cu^{2+} ; b) Cd^{2+} ; c) Co^{2+} e d) Zn^{2+} ; em diferentes proporções molares entre M^{2+} e CuY^{2-} ($n\text{M}^{2+}/n\text{CuY}^{2-}$).

Os valores de volume de equivalência encontrados nas titulações potenciométricas para os cátions metálicos em diferentes quantidades do complexo indicador CuY^{2-} estão apresentados na TABELA 3.10 a seguir:

TABELA 3.10 - Volumes de Equivalência das titulações dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , em diferentes proporções molares de M^{2+} e CuY^{2-} .

$n\text{M}^{2+}/n\text{CuY}^{2-}$	Volume de Equivalência/mL			
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}
20	10,26	11,67	11,18	10,67
10	10,30	11,67	11,20	10,67
<u>5,0</u>	<u>10,28</u>	<u>11,69</u>	<u>11,23</u>	<u>10,69</u>
3,3	10,28	11,82	11,30	10,73
2,5	10,25	11,82	11,33	10,75

Analisando-se a TABELA 3.10, observa-se que a diminuição da relação $n\text{M}^{2+}/n\text{CuY}^{2-}$, principalmente para os íons Cd^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , acarreta em um aumento no volume de equivalência, chegando a ultrapassar os valores limites dos erros experimentais associados às titulações no caso do Cd^{2+} e Co^{2+} . Nestes casos, acredita-se que uma maior quantidade de complexo adicionado desloque o equilíbrio 16 no sentido da liberação de íons Cu^{2+} provenientes do complexo CuY^{2-} , uma vez que a concentração inicial do cátion metálico, M^{2+} não se altera.



Assim, essa pequena liberação de íons Cu^{2+} possivelmente é responsável pelo ligeiro aumento nos valores de volume de equivalência quando uma maior quantidade de complexo indicador CuY^{2-} é empregada.

No entanto, para relações $nM^{2+}/nCuY^{2-}$ maiores do que ou igual a 5,0 os valores obtidos foram coerentes, sendo esta uma condição a ser aplicada no caso das titulações dos respectivos cátions metálicos analisados. Cabe ressaltar ainda que a relação molar $nM^{2+}/nCuY^{2-}$ utilizada em todo o trabalho foi normalizada em 5,0.

4 - CONCLUSÕES

Em titulações potenciométricas de cátions metálicos com EDTA, o procedimento usual é baseado no emprego do sistema Hg/HgY²⁻ como eletrodo indicador. Entretanto, atualmente tem-se evitado o uso de procedimentos analíticos com base no emprego de compostos de mercúrio, sempre tentando substituí-los por substâncias menos nocivas à saúde e ao meio ambiente. Dentro deste contexto, neste trabalho de pesquisa desenvolvemos um sistema potenciométrico de Cu/CuY²⁻ a ser aplicado na determinação de alguns cátions metálicos com EDTA em substituição ao eletrodo de mercúrio, obtendo-se as seguintes principais conclusões neste trabalho de mestrado:

1) A reação de H₂Y²⁻ com excesso de CuO, embora lenta, se mostrou o melhor procedimento para se preparar o complexo CuY²⁻ em concentração conhecida, livre de contaminantes e com estequiometria bem definida. Observou-se que a reação torna-se mais rápida mantendo-se um aquecimento de 85°C por cerca de 8 h, e pode ser monitorada por medidas de acidez, sendo que a reação se completa nas imediações do pH 7.

2) O sistema Cu/CuY²⁻, quando aplicados nas titulações potenciométricas dos íons Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ e Zn²⁺ apresentou boa resposta, obtendo em todos os casos valores de $-\Delta E / \Delta V$ em torno de 50 mV/mL, utilizando tampão acetato em pH 4,80. No caso do Mn²⁺ a resposta do sistema utilizando tampão acetato não foi satisfatória. Uma boa resposta potenciométrica para os íons Mn²⁺ só foi obtida com a utilização de um tampão mais alcalino de TRIS-HCl de pH 8,90, apresentando um $-\Delta E / \Delta V$ de aproximadamente 100 mV/mL.

3) Quando comparados os sistemas Cu/CuY²⁻ e Hg/HgY²⁻, foi observado que os resultados para o volume de equivalência nas titulações dos

cátions Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , utilizando o sistema $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$, foram similares aos obtidos pelo sistema $\text{Hg}/\text{HgY}^{2-}$, apresentando diferenças entre os resultados menores que 0,5% para um intervalo de confiança de 95%. Por outro lado, os resultados mostraram que a magnitude da resposta potenciométrica para o sistema $\text{Hg}/\text{HgY}^{2-}$ é maior que para o sistema $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$. Esta diferença na magnitude de resposta foi atribuída a maior constante de formação do complexo HgY^{2-} em relação ao CuY^{2-} , o que resulta em constantes de equilíbrio de troca, K_T maiores.

4) A utilização de soluções titulantes de EDTA, a partir do sal dissódico $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ parcialmente neutralizado e autotamponante tende a aumentar a resposta potenciométrica do sistema $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$, quando aplicados nas titulações dos cátions metálicos analisados. Para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} foram obtidos valores de $-\Delta E/\Delta V$ acima de 100 mV/mL sendo de aproximadamente 65 mV/mL para o Co^{2+} . No caso do Mn^{2+} , há um princípio de resposta do sistema, porém, as curvas não apresentaram boa simetria e a resposta potenciométrica foi baixa.

5) Observou-se também que o emprego de titulantes autotamponantes em porcentagens de neutralização mais elevadas provocaram imperfeições na região pós-ponto de equivalência nas curvas potenciométricas, resultando em uma ligeira diminuição nos valores de potencial. Essa diminuição foi atribuída ao aumento nos valores de pH da solução do titulado, diante da adição de um titulante de pH mais elevado determinado pela relação $\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}$.

6) No estudo da influência da concentração de complexo CuY^{2-} em meio as titulações, observou-se que a quantidade a ser adicionada no sistema é crítica, e a relação $n\text{M}^{2+}/n\text{CuY}^{2-}$ deve ser maior ou igual a 5,0.

7) A padronização do sal dissódico de EDTA foi realizada valendo-se de titulações alcalimétricas de pequenas massas do sólido homogeneizado dissolvidas em alíquotas de água na presença de íons bário. Desta forma, por meio de alguns cálculos simples foi possível determinar o grau de hidratação bem como a massa molar média do sólido, e assim utilizá-lo como padrão secundário no preparo imediato de soluções.

8) O contaminante carbonato presente nas soluções de hidróxidos de sódio ou potássio foi eficientemente removido com suspensão de hidróxido de cálcio, agindo esse como trocador iônico, substituindo os íons carbonato por íons hidróxido. Como verificado, a eficiência da troca iônica diminui com a concentração de íons OH^- , devido à dependência do fator quadrático $[\text{OH}^-]^2$. Desta forma, a concentração máxima de hidróxido a ser tratado não deve ser superior a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WHEELWRIGHT, J. E.; SPEDDING, H. F. & SCHWARZENBACH, G. "The Stability of the Rare Earth Complexes with Ethylenediaminetetraacetic Acid". *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**: 17, 1953.
2. RINGBOM, A. "Complexation in Analytical Chemistry, A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods based on Complexation Reactions". Interscience, New York, 1963.
3. MARTELL, E. A. & CALVIN, M. "Chemistry of the Metal Chelate Compounds". Prentice-Hall, New York, 1953.
4. CHABEREK, S. & MARTELL, E. A. "Organic Sequestering Agents". Wiley, London, 1959.
5. SCHWARZENBACH, G. & FLASCHKA, H. A. *Complexometric Titrations*. 2^a ed. Londres, Methuen and Co., 1969.
6. SCHWARZENBACH, G. & MOSER, P., *Ibid.*, **36**: 581, 1953.
7. SCHWARZENBACH, G. "The Complexones and their Analytical Application". *Analyst*, **80**: 955, 1955.
8. ACKERMANN, H.; PRUE, J. E. & SCHWARZENBACH, G., *Nature*, **163**: 723, 1949.
9. BJERRUM, J., thesis, Copenhagen, 1941.

10. BJERRUM, J.; NIELSEN, N., unpublished results (comunicação pessoal Prof. Eduardo F. A. Neves).
11. FLASCHKA, H. A. EDTA Titrations. 2^a ed. Londres, Pergamon Press, 1964.
12. WELCHER, F. J. The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid. New York, Van Nostrand, 1957.
13. ROSSI, M. V. & SUÁREZ-IHA, M. E. V. “Métodos volumétricos aplicados à determinação de cálcio e magnésio”. *Anais Assoc. Bras. Quím.*, **46**:196-212, 1997.
14. MARTELL, A. E. & CHABEREK, S. “Use of Chelating Agents as Reagents in Titrimetric Analysis”. *Anal. Chem.*, **26**: 1692, 1954.
15. REILLEY, C. N.; SCHMID, R. W. & LAMSON, D. W. “Chelometric Titrations of Metal Ions with Potentiometric End Point Detection”. *Anal. Chem.*, **30**: 953, 1958.
16. REILLEY, C. N.; SCHMID, R. W. & SADEK, F. S. “Chelon Approach to Analysis (I) Survey of Theory and Application”. *J. Chem. Educ.*, **36**: 555, 1959.
17. CHAPMAN, D. “The Infrared Spectra of Ethylenediaminetetraacetic Acid and its Di – and Tetra-sodium salts”. *J. Chem. Soc.*, 1766, 1955.

18. SCHWARZENBACH, G. *Complexometric Titrations*, p. 8. London: Chapman and Hall, 1957.
19. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, K. J. M. “VOGEL: Análise Química Quantitativa”. 6ª ed. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2002.
20. SARAN, L. M. *Alguns Aspectos das Titulações Complexométricas com EDTA “Tetraneutralizado” Desenvolvimento de Métodos e Estudos de Equilíbrio Químico*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1997. Tese de Doutorado.
21. ROSSI, M. V. *Aspectos Teóricos e Experimentais do Uso do EDTA “Tetraneutralizado” como Titulante em Determinações Complexométricas*. São Paulo, Instituto de Química – USP, 1992. Tese de Doutorado.
22. OLIVEIRA, A. P. *Padronização Alcalimétrica de Soluções de EDTA*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Dissertação de Mestrado.
23. SKOOG, D. A.; WEST, D. M. & HOLLER, F. J. “Complex-Formation Titrations”. In: *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7ª ed. New York, Saunders College Publishing, 1996.
24. BUDESINSKÝ, B. “Komplexometrische Titrationem (Chelatometrie). XIV. Dipyrizinzhodanid als Urtitersubstanz in der Komplexometrie. Coll. Czech. Chem. Commun., **21**: 255, 1956.

25. FRITZ, J. S.; SICKAFOOSE, J. P. & SCHIMITT, M. A. "Determination of Total Hardness in Water Employing Visual and Spectrophotometric Titration Procedures". *Anal. Chem.*, **41**: 14, 1969.
26. BLAEDEL, W. J.; LAESSIG, R. H. "Continuous titrations with a tubular mercury-EDTA electrode". *Anal. Chem.* **37**: 332, 1965.
27. BLAEDEL, W. J.; LAESSIG, R. H. "Continuous EDTA titrations with a dropping mercury electrode". *Anal. Chem.* **37**: 1255, 1965
28. BLAEDEL, W. J.; LAESSIG, R. H. "Continuous EDTA titrations at low concentrations". *Anal. Chem.* **38**: 186, 1966.
29. HANNEMA, U.; VAN ROSSUN, G. J.; DEN BOEF, G. "On the use of the mercury electrode in chelatometric potentiometric titrations". *Fresenius. J. Anal. Chem.* **250**: 302, 1970.
30. CUNHA, F.; FAMBRINI, A. S.; MAMERI, C. P. & OLIVEIRA J., N. C. de *Matemática Aplicada*. São Paulo, Atlas, 1990.
31. LEE, J. D. "Química Inorgânica Não Tão Concisa" 5^a ed. Trad. Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha. São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1999.
32. KOLTHOFF, I. M. & SANDELL, E. B. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis". The MacMillan, New York, 1952.

- 33.** DUVAL, C. “Sur la stabilité thermique des étalons analytiques”. *Anal. Chim. Acta*, **16**: 545, 1957.
- 34.** FIORUCCI, A. R.; SARAN, L. M.; CAVALHEIRO, E. T. G. & NEVES, E. A. “Thermal stability and bonding in the silver complexes of ethylenediaminetetraacetic acid”. *Thermochim. Acta*, **356**: 71-78, 2000.
- 35.** FIORUCCI, A. R.; dePAULA, L.; NEVES E. A. & CAVALHEIRO, E. T. G. “Solubility of alkali and alkali earth salts of dihydrogen ethylenediaminetetraacetate in aqueous solutions”. *J. Chem. Eng. Data*, **47**: 1510-1513, 2002.
- 36.** CLULEY, H. J. “The rapid determination of lime and magnesia in sodalime glasses”. *Analyst*, **79**: 567, 1954.
- 37.** WENDLANDT, W. W. “Thermogravimetric and differential thermal analysis of EDTA and its derivatives”. *Anal. Chem.*, **32**: 848, 1960.
- 38.** NEVES, E. A., OLIVEIRA, A. P.; NÓBREGA, J. A.; “Standardization of EDTA Solutions By Alkalimetric Method. Didactic Aspects”. *The Chem. Educator*, **10**:5, 2005
- 39.** VALADÃO, D. M. S. *Preparação e Estudo Térmico de Quelatos no Estado Sólido, do Ácido Etilenodiaminotetraacético com Metais Alcalinos Terrosos (exceto Berílio e Rádio) e alguns Metais de Transição*. Araraquara, Instituto de Química – UNESP, 1997. Tese de Doutorado.

40. SILVA, P. H. P.; OLIVEIRA, A. P.; MEDEIROS, L. S.; NEVES, E. A. “Emprego do sal di-sódico de EDTA como padrão no preparo de soluções”. *Quim. Nova.* **03**: 574-576, 2007.
41. SILVA, P. H. P.; OLIVEIRA, A. P.; NEVES, E. A. *Uso do sal di-sódico de EDTA como padrão secundário no preparo de soluções*, II Congresso de Pós-Graduação da UFSCar (CoPG): São Carlos – SP, 2005.
42. SILVA, P. H. P.; NEVES, E. A. *Titulações potenciométricas de cátions metálicos tendo como eletrodo indicador o sistema Cu/Cu(II)-EDTA*, XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE): Londrina – PR, 2005.
43. SILVA, P. H. P.; OLIVEIRA, A. P.; NEVES, E. A.; FARIA, R. C. “Titulações Potenciométricas de Cátions Metálicos tendo como Eletrodo Indicador o Sistema Cu/CuY²⁻”. *Quim. Nova* – **Aceito para publicação**.
44. SILVA, P. H. P.; OLIVEIRA, A. P.; NEVES, E. A. *Titulante EDTA autotamponante: Um novo conceito em titulações complexométricas com EDTA*, 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ): Águas de Lindóia – SP, 2006.
45. SILVA, P. H. P.; NEVES, E. A.; FARIA, R. C. *Aplicação de titulantes autotamponantes em titulações complexométricas de alguns cátions metálicos com EDTA*, XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica: Águas de Lindóia – SP, 2007.