

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
LCE 116 – QUÍMICA ANALÍTICA INORGÂNICA PRÁTICA
AULA PRÁTICA 5 - 24/04/2023

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM CORRETIVOS DA ACIDEZ DO SOLO

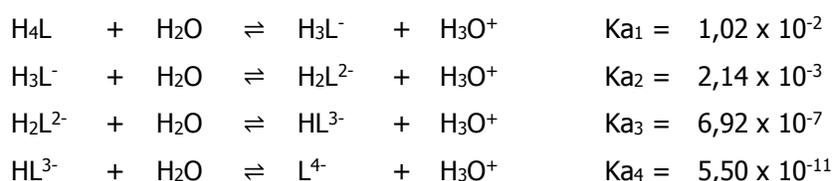
1. INTRODUÇÃO

Compostos de coordenação, também chamados de complexos ou de quelatos, são aqueles formados pelo estabelecimento de ligações covalentes dativas, também chamadas de ligações coordenadas, entre um elemento metálico e uma espécie química chamada de ligante. Segundo a teoria da ligação de valência, que consiste em uma das teorias que explicam a formação dos compostos de coordenação, a fusão de orbitais atômicos do elemento metálico possibilita que o mesmo receba um ou mais pares de elétrons provenientes de um único ou de mais de um ligante.

Quando um composto de coordenação é formado por um metal receptor M e um ou mais ligantes L que fornecem, cada um, um único par de elétrons para o receptor, o composto de coordenação formado é chamado de complexo e o(s) ligante(s) denominado(s) agente(s) complexante(s).

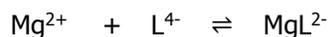
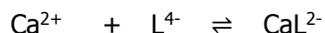
Por outro lado, quando um composto de coordenação é formado por um metal M e um único ligante L que fornece dois ou mais pares de elétrons para o receptor, o composto de coordenação formado é chamado de quelato enquanto que o ligante é denominado de agente quelante.

Na presente atividade trataremos de um agente quelante que consiste no ânion formado a partir da ionização completa do ácido etilenodiaminotetracético, também conhecido como EDTA. Sendo um ácido fraco tetraprótico, o EDTA, representado aqui por H_4L , apresenta os seguintes equilíbrios até sua completa ionização:



Devido ao princípio do deslocamento de equilíbrio de Le Chatelier, a progressiva adição de hidroxilas a uma solução que contém o ácido H_4L resulta no progressivo aumento da concentração da forma totalmente ionizada do EDTA (L^{4-}) que, por sua vez, é o principal agente quelante derivado daquele ácido.

O ânion L^{4-} forma quelatos com metais sempre na **proporção estequiométrica 1:1**. Assim, no caso dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , tem-se as seguintes reações de quelação pelo ânion L^{4-} :



As reações acima apresentam constantes de equilíbrio que, no caso das reações de complexação ou de quelação, recebem o nome de constantes de formação ou de constantes de estabilidade, as quais são representadas por K_f . Quanto maior é o valor de K_f de um composto de coordenação, maior é a afinidade entre o metal e o(s) ligante(s) que o constituem.

As reações de complexação ou de quelação como as apresentadas acima podem ser utilizadas em análises químicas realizadas por meio da chamada titulação quelatométrica.

Nessa titulação uma solução que apresenta concentração conhecida de EDTA é colocada em uma bureta e gradativamente adicionada a uma solução alcalina contida em um frasco de Erlenmeyer que contém o metal a ser quelatado. Esse tipo de titulação será utilizado na presente atividade para a determinação dos teores de cálcio e de magnésio contidos em amostras de corretivo.

A primeira etapa na determinação dos teores de cálcio e de magnésio em uma amostra de corretivo consiste em se transformar uma amostra sólida desse corretivo em uma solução, ou seja, na obtenção do extrato da amostra.

2. PREPARO DO EXTRATO

2.1 Pesar 1,0000 g (1000 mg) de corretivo finamente moído e transferir para béquer de 250 mL;

2.2 Acrescentar 50 mL de solução padronizada de HCl $0,5100 \text{ mol L}^{-1}$, cobrir com vidro de relógio e aguardar até cessar a reação;

2.3 Aquecer o material à ebulição durante 5 minutos;

2.4 Adicionar 30 mL de água destilada;

2.5 Filtrar para balão volumétrico de 250 mL, lavando o béquer, o funil e o vidro de relógio com água destilada;

2.6 Completar o volume do balão (250 mL) com água destilada;

2.7 Fechar o balão e homogeneizar a mistura.

COMENTÁRIO: *O preparo do extrato fez com que todo o cálcio e o magnésio que se encontravam em 1000 mg de amostra sólida de calcário passassem a ser solutos de uma solução cujo volume é de 250 mL (0,25 L).*

3. DETERMINAÇÃO ISOLADA DE CÁLCIO

3.1 Transferir uma alíquota de 5 mL do extrato para frasco de Erlenmeyer de 250 mL;

3.2 Com o auxílio de uma proveta, adicionar +/- 60 mL de água destilada;

3.3 Acrescentar pela ordem e agitar as misturas após cada adição:

- 3 mL de solução de NaOH a 20% (m/v) (5 mol L^{-1});
- 10 gotas de trietanolamina;
- 2 mL de solução de KCN a 5% (m/v);
- 6 gotas de solução do indicador quelatométrico CALCON a 0,5% (m/v).

3.4 Transferir solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (L^{4-}) para a bureta e titular a solução contida no frasco de Erlenmeyer até a cor da solução passar de rosa para azul;

3.5 Anotar o volume da solução de EDTA consumido na titulação. Repetir mais uma vez ou até que a diferença entre os volumes anterior e posterior seja igual ou menor que 0,5 mL.

3.6 Efetuar o teste em branco.

OBSERVAÇÕES

Como anteriormente mencionado, o ânion L^{4-} forma quelatos com vários elementos sempre na proporção estequiométrica 1:1. Assim, como o objetivo dessa etapa consiste na quantificação exclusiva de cálcio, torna-se necessário evitar que o ânion L^{4-} forme quelatos com outros elementos que se também se encontrem dissolvidos na solução. A adição de 3 mL de solução de NaOH a 20% (m/v) faz com que o pH da solução atinja o valor de aproximadamente 12,5, suficiente para a precipitação sob a forma de hidróxido de todo o magnésio que também se encontra dissolvido na solução.

A trietanolamina e o ânion cianeto (CN^-) são agentes complexantes e formam complexos altamente estáveis com metais como Zn, Cu, Fe, Mn que possam estar presentes na amostra de calcário e, conseqüentemente, dissolvidos no extrato. Os referidos complexos são mais estáveis que aqueles formados entre aqueles metais e o ânion L^{4-} ; desse modo, quando o ânion L^{4-} é adicionado à solução a ser titulada ele não formará quelatos com os metais supracitados.

O CALCON é um indicador chamado de metalocrômico; essa substância é um ligante capaz de complexar o cátion Ca^{2+} . A formação do complexo Ca^{2+} - CALCON faz com que a solução adquira cor rosa. O complexo Ca^{2+} - CALCON, no entanto, é menos estável que o quelato formado entre o cálcio e o ânion L^{4-} derivado do EDTA. Assim, à medida que o ânion L^{4-} é adicionado à solução contida no frasco de Erlenmeyer a seguinte reação de troca de ligantes se processa:



Na titulação todo o CALCON associado ao Ca^{2+} é trocado pelo ânion L^4 ; desse modo ele passa a estar dissolvido sob sua forma livre ou "isolada" e, por essa razão, a solução adquire cor azul. Nesse momento, todo o cálcio se torna ligado ao ânion L^4 na proporção estequiométrica 1:1.

O teste em branco consiste em uma análise feita de forma exatamente igual àquela efetuada com a amostra de calcário, excetuando-se, contudo, a adição dessa amostra. Em outras palavras, o extrato é obtido como descrito no item 2 mas sem a adição da amostra de calcário. Em seguida, esse extrato "em branco" é analisado por titulação com EDTA como descrito no item 3. Esse teste é feito para a determinação do cálcio porventura proveniente de outras fontes como, por exemplo no caso de utilização no preparo das soluções utilizadas na análise de água eventualmente contaminada com cálcio. Portanto, a quantidade de cálcio de fato proveniente da amostra de calcário será igual a diferença entre a quantidade determinada na análise do extrato da amostra subtraída da quantidade de cálcio determinada no extrato obtido sem a amostra.

4. DETERMINAÇÃO CONJUNTA DE CÁLCIO E MAGNÉSIO

A segunda etapa da análise consiste na determinação conjunta de cálcio e de magnésio que se encontram dissolvidos no extrato. Para tanto, são realizados os seguintes procedimentos:

4.1 Transferir outra alíquota de 5 mL do extrato para frasco de Erlenmeyer de 250 mL;

4.2 Com o auxílio de uma proveta, adicionar +/- 60 mL de água destilada;

4.3 Acrescentar pela ordem e agitar as misturas após cada adição:

- 5 mL de solução tampão pH 10;
- 10 gotas de trietanolamina;
- 2 mL de solução de KCN a 5% (m/v);
- 4 gotas de solução do indicador quelatométrico ERIOCROMO NEGRO T a 0,5% (m/v).

4.4 Completar o volume da bureta com solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e titular até a cor da solução passar de rosa para azul;

4.5 Anotar o volume da solução de EDTA consumido na titulação. Repetir mais uma vez ou até que a diferença entre os volumes anterior e posterior seja igual ou menor que 0,5 mL.

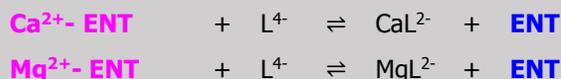
4.6 Efetuar o teste em branco.

OBSERVAÇÕES

Como anteriormente mencionado, o ânion L^{4-} forma quelatos com vários elementos sempre na proporção estequiométrica 1:1. Como o objetivo dessa etapa consiste na quantificação conjunta de cálcio e de magnésio, torna-se necessário evitar que o ânion L^{4-} forme quelatos com outros elementos que se também se encontrem dissolvidos na solução. A adição de 5 mL de solução tampão pH 10 tem como objetivo aumentar o valor de pH da solução que se encontra no frasco de Erlenmeyer de modo a favorecer a presença da forma totalmente desprotonada do EDTA, chamada aqui de L^{4-} , nessa solução. O aumento de pH é efetuado de modo a não precipitar o magnésio que se encontra dissolvido no extrato.

Exatamente como mencionado para a quantificação isolada do cálcio, a trietanolamina e o ânion cianeto (CN^-) são adicionados para formarem complexos altamente estáveis com metais como Zn, Cu, Fe, Mn que possam estar presentes na amostra de calcário e, conseqüentemente, dissolvidos no extrato. Esses complexos são mais estáveis que aqueles formados entre aqueles metais e o ânion L^{4-} ; desse modo, quando o ânion L^{4-} é adicionado à solução a ser titulada ele não formará quelatos com os metais supracitados.

O ERIOCROMO NEGRO T (ENT) é outro exemplo de indicador metalocrômico; essa substância é um ligante capaz de complexar individualmente tanto o cátion Ca^{2+} quanto o cátion Mg^{2+} . As formações dos complexos Ca^{2+} - ENT e Mg^{2+} - ENT faz com que a solução também adquira cor rosa. Os referidos complexos são menos estáveis que os quelatos formados entre o cálcio e o ânion L^{4-} e entre o magnésio e o ânion L^{4-} . Assim, à medida que o ânion L^{4-} é adicionado via titulação à solução contida no frasco de Erlenmeyer as seguintes reações de troca de ligantes irão ocorrer:



Na titulação todo o ERIOCROMO NEGRO T associado ao Ca^{2+} e ao Mg^{2+} é trocado pelo ânion L^{4-} ; desse modo, ele passa a estar dissolvido sob sua forma livre ou "isolada" e, por essa razão, a solução adquire cor azul. Nesse momento, tanto o cálcio quanto o magnésio tornam-se em suas totalidades ligados ao ânion L^{4-} sendo que, em ambos os casos, essas ligações ocorrem na proporção estequiométrica 1:1.

Como mencionado na determinação isolada de cálcio, o teste em branco consiste em uma análise feita de forma exatamente igual àquela efetuada com a amostra de calcário, excetuando-se, contudo, a adição dessa amostra. No caso da determinação conjunta de cálcio e de magnésio o referido teste visa quantificar contaminações desses elementos eventualmente ocorrentes na análise. Nesse caso, a quantidade conjunta de cálcio e de magnésio de fato proveniente da amostra de calcário será igual a diferença entre a quantidade conjunta desses elementos determinada na análise do extrato da amostra subtraída da quantidade conjunta dos mesmos determinadas no extrato obtido sem a amostra.

5. CÁLCULOS

5.1 DADOS

Considere-se os seguintes dados e volumes de titulação fictícios para exemplificação:

- massa analisada de calcário: 1,0 g ou 1000 mg
- volume do extrato da amostra: 250 mL ou 0,25 L
- alíquota do extrato utilizada para a determinação isolada de cálcio: 5 mL
- EDTA 0,01 mol L⁻¹ utilizado na titulação do cálcio: 11,8 mL
- EDTA 0,01 mol L⁻¹ utilizado na titulação do teste em branco para cálcio: 0,3 mL
- alíquota do extrato utilizada para a determinação conjunta de cálcio e magnésio: 5 mL
- EDTA 0,01 mol L⁻¹ utilizado na titulação conjunta de cálcio e magnésio: 18,3 mL
- EDTA 0,01 mol L⁻¹ utilizado na titulação do teste em branco para cálcio e magnésio: 0,5 mL

5.1 TEOR DE CÁLCIO DA AMOSTRA

Na titulação da solução contida no frasco de Erlenmeyer tem-se a seguinte reação:



Desse modo, 1 mmol da forma L⁴⁻ do EDTA reage completamente com 1 mmol de Ca²⁺ que se encontra ligado ao CALCON.

Na titulação isolada do cálcio houve o consumo de 11,8 mL de solução de EDTA 0,01 mmol mL⁻¹ e na titulação da prova em branco houve o consumo de 0,3 mL da solução de EDTA 0,01 mmol mL⁻¹. Logo, na titulação do cálcio exclusivamente proveniente da amostra, seriam consumidos 11,8 mL – 0,3 mL = 11,5 mL de solução de EDTA 0,01 mmol mL⁻¹.

Lembrando que a concentração molar corresponde à relação entre o número de mmols do soluto dividido pelo volume da solução em mL, tem-se que a quantidade absoluta de EDTA utilizada na titulação exclusiva do cálcio corresponderá ao produto 11,5 mL x 0,01 mmol mL⁻¹ ou seja a 0,115 mmol de EDTA.

Como a proporção estequiométrica é de 1:1, tem-se, portanto, que havia 0,115 mmol de Ca²⁺ na alíquota analisada do extrato (**10 mL**).

Como o volume do extrato era igual a 250 mL, a quantidade de cálcio no mesmo será 250 mL / **5 mL** = 50 vezes maior do que na alíquota que foi analisada. Logo, no extrato havia 50 x 0,115 mmol = 5,75 mmols de cálcio.

Como a massa molar do cálcio é igual a 40 mg mmol⁻¹, em 5,75 mmols do elemento ter-se-á 5,75 mmol x 40 mg mmol⁻¹ = 230 mg de cálcio.

Finalmente, se 1000 mg da amostra correspondem a 100% de sua massa, 230 mg de cálcio corresponderão a 23 % da mesma. Logo, o teor de Ca²⁺ da amostra será igual a 23 % (m/m).

O teor de Ca²⁺ pode ser convertido para teores equivalentes de CaO e de CaCO₃.

Conversão para CaO

Em 1 mol de CaO há 1 mol de Ca; como a massa molar do CaO é igual a 56 g e a do Ca é igual a 40 g, tem-se que em 56 g de CaO há 40 g de Ca, logo a relação de massas CaO/Ca será igual a 56/40. Se nessa relação substituímos o Ca pelo valor 17% teremos: CaO/23 = 56/40. Assim, CaO = 32,2% (m/m).

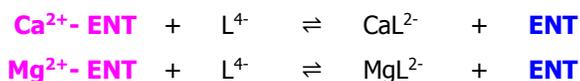
Conversão para CaCO₃

Em 1 mol de CaCO₃ há 1 mol de Ca; como a massa molar do CaCO₃ é igual a 100 g e a do Ca é igual a 40 g, tem-se que em 100 g de CaCO₃ há 40 g de Ca, logo a relação de massas CaCO₃/Ca será igual a 100/40. Se nessa relação substituímos o Ca pelo valor 17% teremos: CaCO₃/23 = 100/40. Assim, CaCO₃ = 57,5% (m/m).

Em resumo, a amostra apresenta 23 % (m/m) de Ca²⁺ que corresponde aos teores equivalentes de 32,2% (m/m) de CaO e de 57,5% (m/m) de CaCO₃.

5.2 TEOR DE MAGNÉSIO DA AMOSTRA

Na titulação da solução contida no frasco de Erlenmeyer tem-se as seguintes reações:



Em ambas as reações, a proporção estequiométrica da reação entre o metal (Ca²⁺ ou Mg²⁺) e o ligante (L⁴⁻) é igual a 1:1.

Na titulação conjunta de cálcio e de magnésio houve o consumo de 25,6 mL de solução de EDTA 0,01 mmol mL⁻¹ e na titulação da prova em branco houve o consumo de 0,8 mL da solução de EDTA 0,01 mmol mL⁻¹.

Para o cálculo do volume de EDTA que seria utilizado na titulação exclusiva de magnésio devemos subtrair o volume utilizado na titulação conjunta de cálcio e magnésio do volume utilizado na titulação exclusiva de cálcio. Contudo, em ambos os casos se deve primeiramente descontar os respectivos volumes consumidos nas titulações dos testes em branco.

Assim:

EDTA para a titulação conjunta de Ca²⁺ e Mg²⁺ = 18,3 mL – volume do branco para (Ca²⁺ + Mg²⁺)

EDTA para a titulação conjunta de Ca²⁺ e Mg²⁺ = 18,3 mL – 0,5 mL

EDTA para a titulação conjunta de Ca²⁺ e Mg²⁺ = **17,8 mL**

Repetindo o cálculo feito anteriormente para o cálcio, tem-se que:

EDTA para a titulação isolada de Ca²⁺ = 11,8 mL – volume do branco para Ca²⁺

EDTA para a titulação isolada de Ca²⁺ = 11,8 mL – 0,3 mL

EDTA para a titulação isolada de Ca²⁺ = **11,5 mL**

Finalmente:

EDTA para titulação isolada do Mg²⁺ = EDTA para (Ca²⁺ + Mg²⁺) – EDTA para Ca²⁺

EDTA para titulação isolada do Mg²⁺ = 17,8 mL – 11,5 mL

EDTA para titulação isolada do Mg²⁺ = **6,3 mL**

Lembrando que a concentração molar corresponde à relação entre o número de mmols do soluto dividido pelo volume da solução em mL, tem-se que a quantidade absoluta de EDTA utilizada na titulação isolada do magnésio corresponderá ao produto 6,3 mL x 0,01 mmol mL⁻¹ ou seja a 0,063 mmol de EDTA.

Como a proporção estequiométrica é de 1:1, tem-se, portanto, que havia 0,063 mmol de Mg²⁺ na alíquota analisada do extrato (**10 mL**).

Como o volume do extrato era igual a 250 mL, a quantidade de magnésio no mesmo será 250 mL / **5 mL** = 50 vezes maior do que na alíquota que foi analisada. Logo, no extrato havia $50 \times 0,063 \text{ mmol} = 3,15 \text{ mmol}$ de magnésio.

Como a massa molar do magnésio é igual a 24 mg mmol^{-1} , em $3,15 \text{ mmol}$ do elemento ter-se-á $3,15 \text{ mmol} \times 24 \text{ mg mmol}^{-1} = 75,6 \text{ mg}$ de magnésio.

Finalmente, se 1000 mg da amostra correspondem a 100% de sua massa, 75,6 mg de magnésio corresponderão a 7,56 % da mesma. Logo, o teor de Mg^{2+} da amostra será igual a 7,56 % (m/m).

O teor de Mg^{2+} pode ser convertido para teores equivalentes de MgO e de MgCO_3 .

Conversão para MgO

Em 1 mol de MgO há 1 mol de Mg; como a massa molar do MgO é igual a 40 g e a do Mg é igual a 24 g, tem-se que em 40 g de MgO há 24 g de Mg; logo a relação de massas MgO/Mg será igual a 40/24. Se nessa relação substituirmos o Mg pelo valor 4,7% teremos: $\text{MgO}/7,56 = 40/24$. Assim, $\text{MgO} = \underline{12,6\% \text{ (m/m)}}$.

Conversão para MgCO₃

Em 1 mol de MgCO_3 há 1 mol de Mg; como a massa molar do MgCO_3 é igual a 84 g e a do Mg é igual a 24 g, tem-se que em 84 g de MgCO_3 há 24 g de Mg, logo a relação de massas MgCO_3/Mg será igual a 84/24. Se nessa relação substituirmos o Mg pelo valor 4,7% teremos: $\text{MgCO}_3/7,56 = 84/24$. Assim, $\text{MgCO}_3 = \underline{26,46\% \text{ (m/m)}}$.

Em resumo, a amostra apresenta 7,6% (m/m) de Mg^{2+} que corresponde aos teores equivalentes de 12,6% (m/m) de MgO e de 26,5% (m/m) de MgCO_3 .