

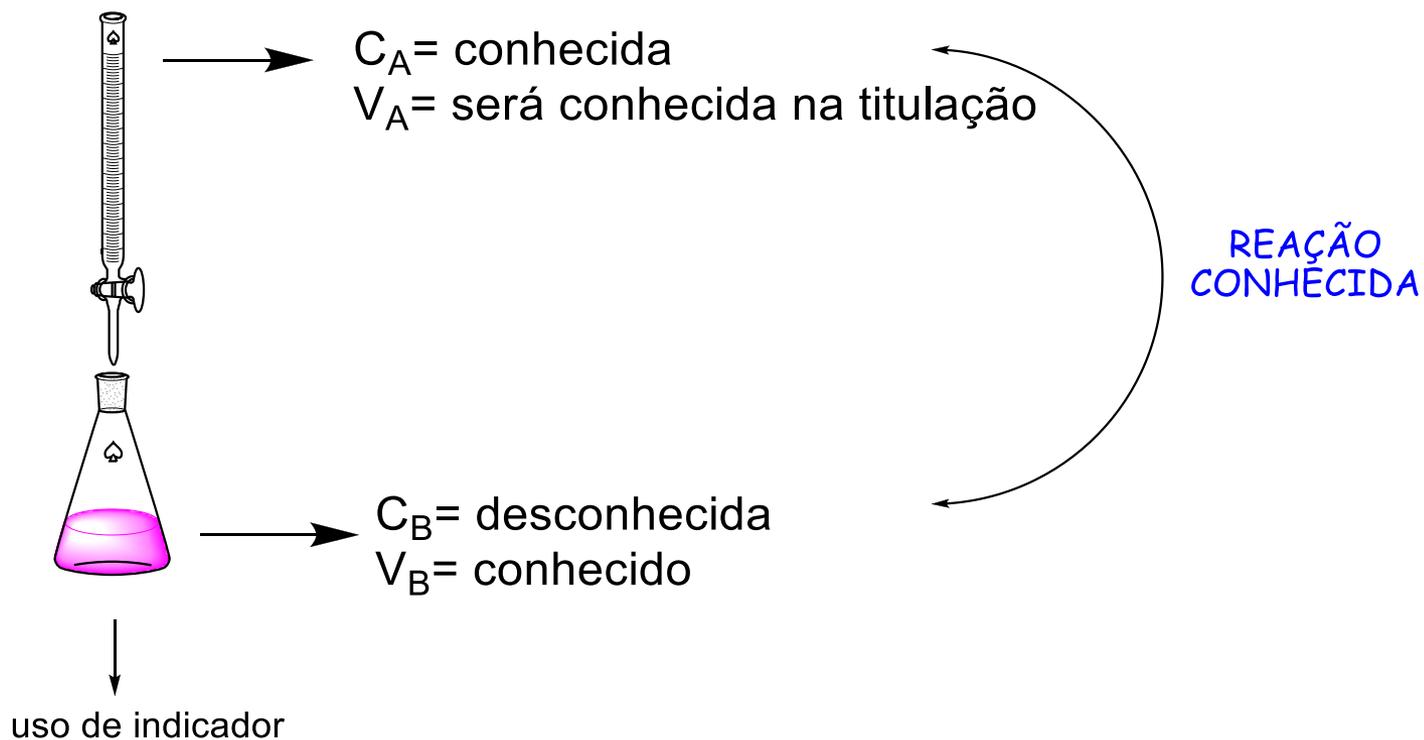
Aula 5

**Volumetria de Quelação ou
quelatometria**

VOLUMETRIA

- VOLUMETRIA: determinação de uma concentração desconhecida (através de uma medida de volume).

ESQUEMA GERAL



Aula de Hoje: Determinação do cálcio e magnésio em calcários.

- **Calcário**: obtido pela moagem de rocha calcária.
- Constituintes: carbonatos de cálcio e magnésio.
- Composição mineral: Ca~38%, Mg~0,3%, Zn~4%, Mn~13%, Cu~0,5% e Fe~60% (dependendo do tipo de rocha).
- Além de matéria orgânica, impurezas e outros.

Aplicação Agronômica

- O **cálcio** é importante no desenvolvimento radicular, na formação da estrutura da planta e, também, no metabolismo do nitrogênio.
- O **magnésio** tem sua principal importância como componente da clorofila, e responsável pela fotossíntese, fator essencial no crescimento dos vegetais.

- **Aplicação Agronômica:** Determinação de cálcio e magnésio em calcários por:

Volumetria de formação de quelatos ou **quelatometria.**

Reação Conhecida- Complexação ou quelatometria

- QUELATOMETRIA
- “khélê, quele” (grego)- “pinças dos crustáceos” ou dos aracnídeos.
- Referindo-se a forma pela qual os íons metálicos são “aprisionados” no composto.

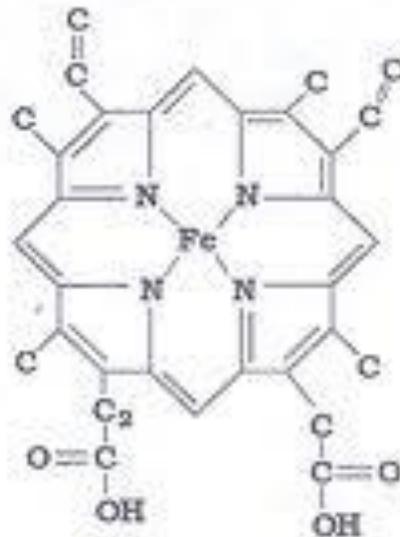


- Assim, o sentido do **termo usado em química** está ligado à ação de **pinçar, agarrar**.
- Ou seja: reação no qual o **íon metal** é “pinçado” por um **ligante** , numa ligação covalente dativa ou coordenada.

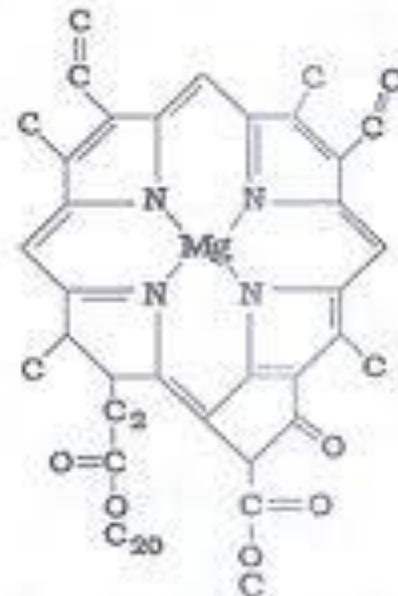
Exemplos de Quelatos/Complexos Naturais

- **Hemoglobina:** o ligante complexa com ferro.
- **Clorofila:** no centro um ligante um metal alcalino Magnésio.

HEME
(porção da hemoglobina responsável pelo transporte do oxigênio)

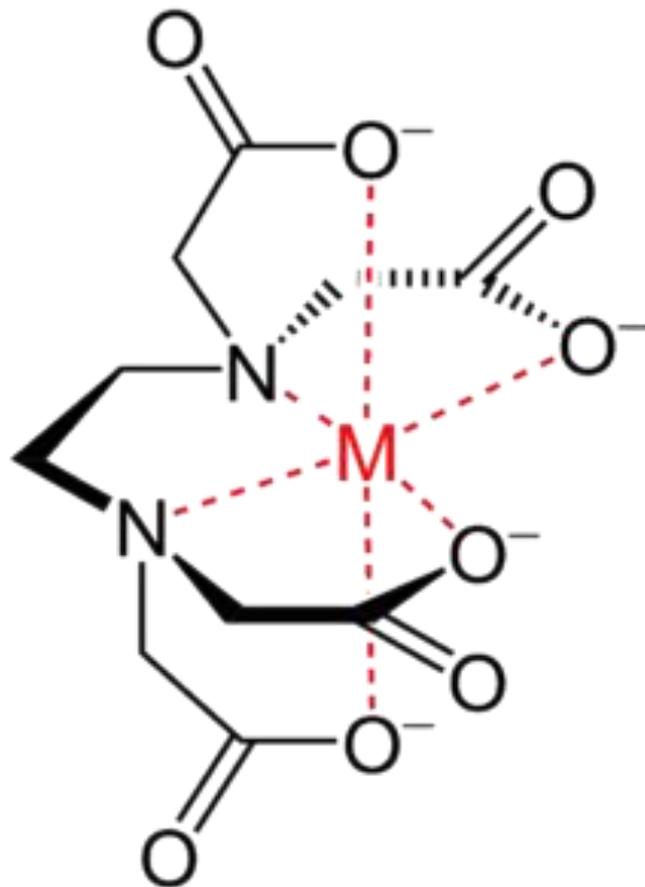


CLOROFILA



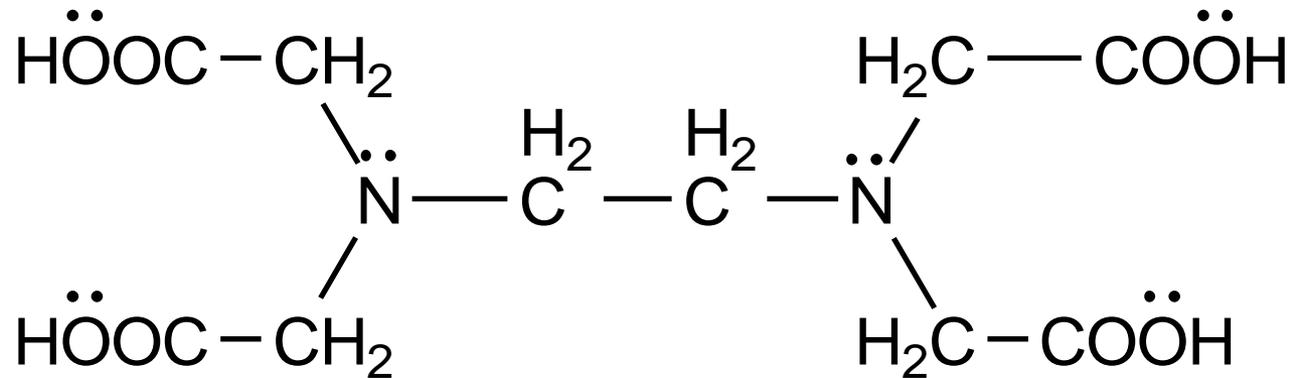
- **COMPLEXO ou QUELATOS = ÍON METÁLICO + LIGANTE**
- **Ligante:** quando tem pares de elétrons livre (procura se estabilizar), ligação coordenada dativa.
- **Exemplos de Ligantes:** compostos orgânicos com grupos funcionais: -NH_2 (amina 1^a) e COOH (carboxílicos); grande chances de complexar metais.

- **Complexos**= doa só 1 par de elétrons
- **Quelatos**= doa 2 ou + pares de elétrons



EDTA + Metal

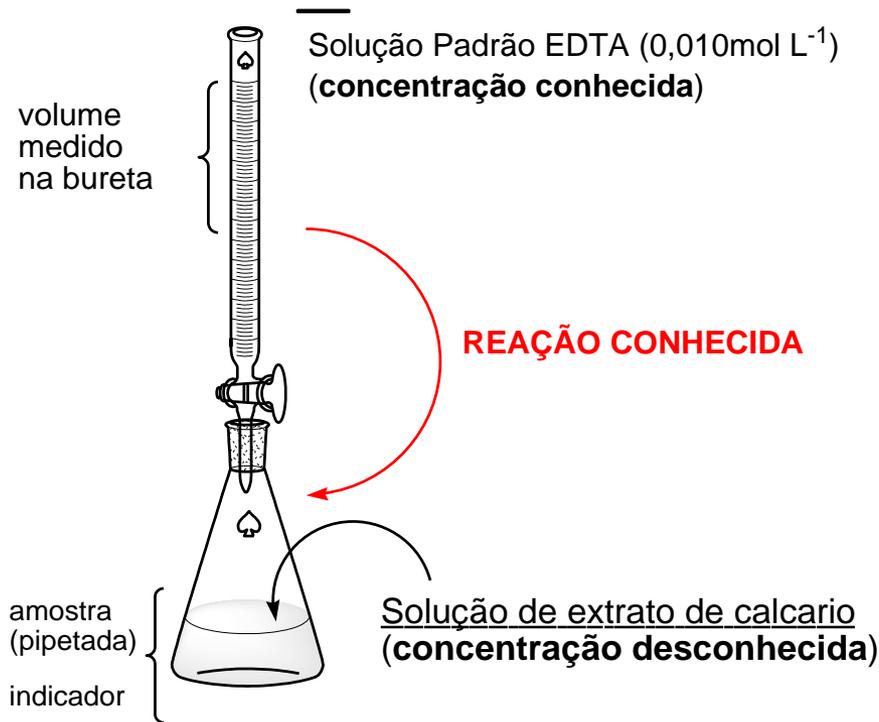
Estrutura do EDTA



- Quantas moléculas de EDTA são necessárias para quelar o metal?
- **R:** 1, porque tem 6 posições ligantes (6 pares de elétrons livres do N e O).

- N° de coordenações: n° de pontos que o metal oferece para receber o ligante.
- Nem sempre é 6 depende do ligante.

VOLUMETRIA de Formação de Quelatos



REAÇÃO CONHECIDA



- **EDTA:** muito utilizado (aula de hoje será feita uma titulação com metais-DETERMINAÇÃO de cálcio e magnésio).
- **EDTA:** forma quelatos estáveis na proporção 1:1 com cátions metálicos.

EDTA

- Complexa com muitos metais não sendo específico para a espécie química de interesse.
- Exemplos do uso de EDTA: shampu, maionese etc.
- Casos de intoxicação; casos odontológicos, etc.

- **Determinação de Cálcio e Magnésio**



- Íon metálico + ligante = quelato



- Íon metálico + ligante = quelato

- No entanto, temos **3 problemas:**
- **1º)** O EDTA não é seletivo (ou seja, vai formar quelatos com todos os íons metálicos presentes na amostra- e no caso não temos só Ca e Mg)
- Como resolver ?

- Utilizando outros agentes complexantes (ou quelantes) como trietanolamina e cianeto de potássio (KCN).
- Assim, deixamos disponível só **Ca e Mg** na nossa amostra.

- 2º) Os quelatos [Ca EDTA] e [Mg EDTA] são incolores, como visualizar na titulação?
- Como resolver ?

- Então, utilizamos um **indicador** que nesse caso não terá função sinalizadora ácido/base, mas irá complexar.
- No entanto, quando o **EDTA** entrar em contato preferencialmente o metal deixará de complexar/quelar com o indicador e formará um quelato com o EDTA.

- 3º) Como determinar cálcio e magnésio separadamente no calcário ?

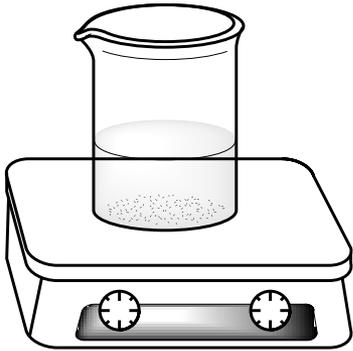
...se ambos tem praticamente a mesma afinidade pelo EDTA.

- $K_{ps} \text{ (Ca (OH)2)} = 6,5 \times 10^{-6}$
- $K_{ps} \text{ (Mg (OH)2)} = 7,1 \times 10^{-12}$
- As constantes de solubilidade-precipitação são diferentes.
- Ou seja, o Mg é menos solúvel do que o Ca;
- 1 milhão de vezes mais fácil precipitar o Mg do que o Ca.

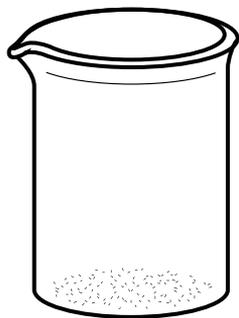
- Utilizamos um artifício:
- Em pH= 12 ocorre a precipitação do Magnésio na forma de hidróxido de magnésio Mg(OH)_2

- Ou seja, faremos **duas** titulações:
- 1º) em pH = 10 , onde formará quelatos na amostra tanto com Ca como o Mg (utilizamos solução Tampão)- Determinação do Ca + Mg
- 2º) em pH= 12, onde precipitamos o Mg (na forma de hidróxido) –Determinação somente do Ca.

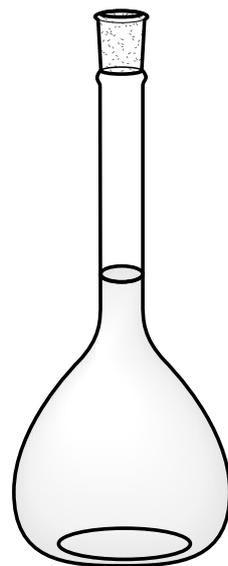
Método Utilizado



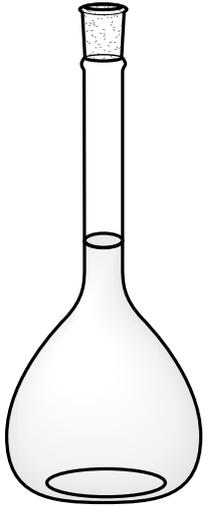
- 0,500 g de calcário
- 10 mL de ácido HCl (1+1)
- Aquecimento por 5 minutos



Filtrou-se e
Transferiu-se
para Balão Vol.
250 mL



Balão volumétrico de 250 mL



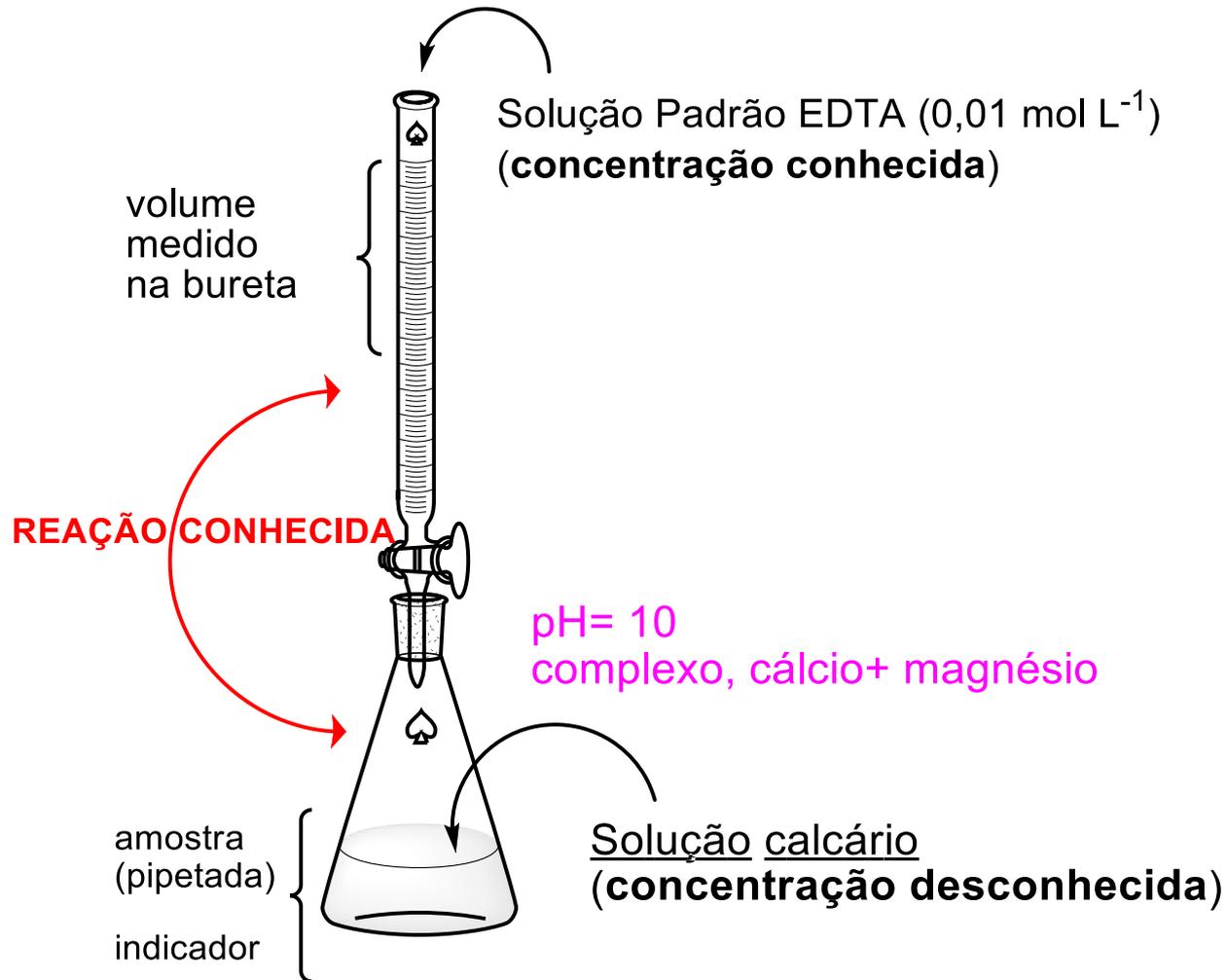
Extrato de calcário
0,500g em 250 mL

Transferir alíquota
de 10 mL

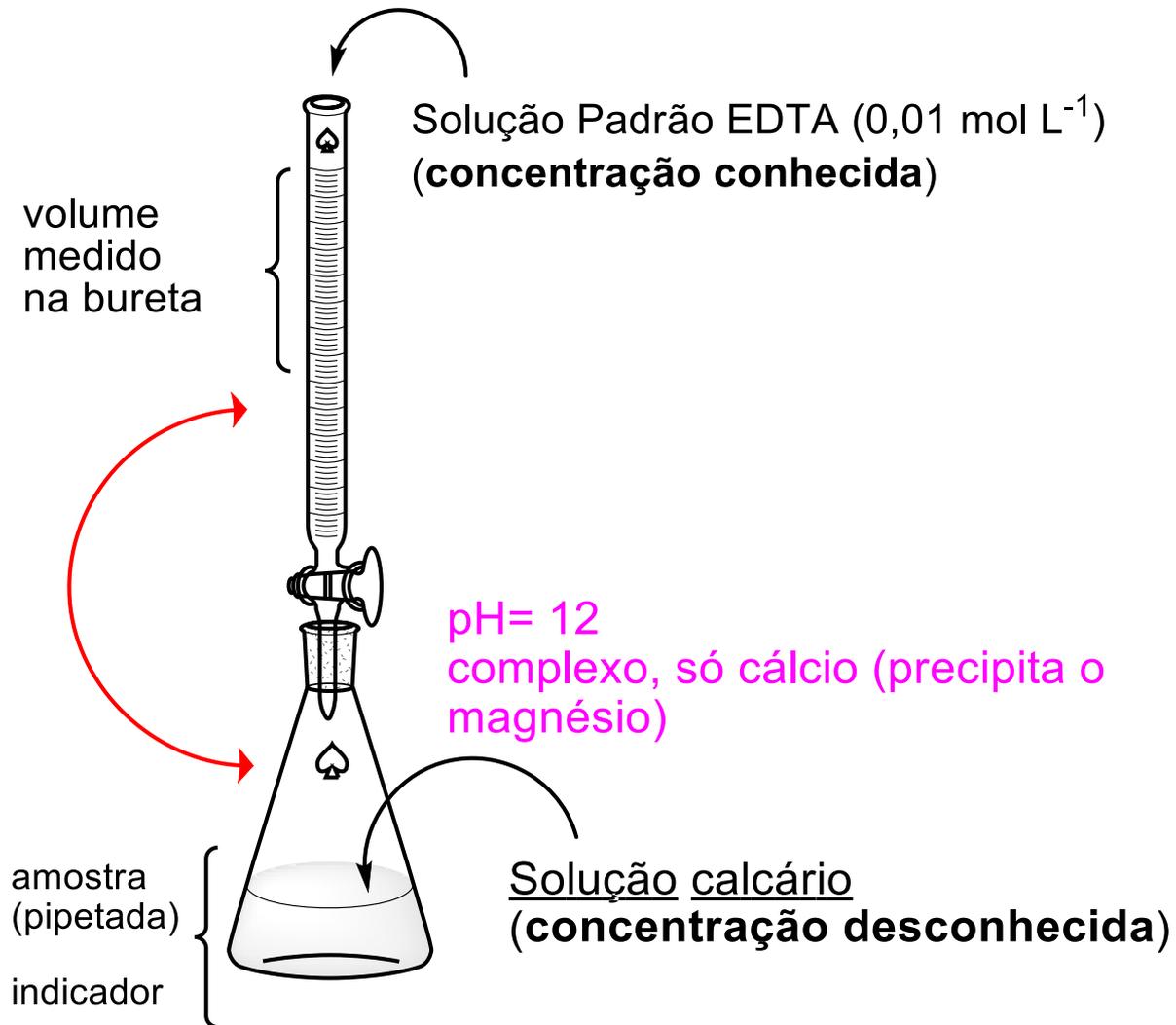


Adicionar:
Reagentes, indicadores
e água destilada

VOLUMETRIA COMPLEXAÇÃO



VOLUMETRIA COMPLEXAÇÃO



Prova em Branco/ Branco Analítico

- Foi realizado uma prova em Branco:
- Volume utilizado para titular Ca= 3,0 mL
- Volume utilizado para Ca + Mg= 3,2 mL
- *Descontar estes valores logo após as titulações.

Aula nº 5

- **Título:** Determinação do cálcio e do magnésio em calcário por quelatometria.

- **Procedimento (etapa já realizada):**
 - **1.1.** Transferir 0,500 g de calcário para béquer de 250 mL.
 - **1.2.** Adicionar 50 mL de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio e aquecer por 5 minutos em chapa, **deixar esfriar.**
 - **1.3.** Transferir a suspensão para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume, homogeneizar e decantar a solução.

- **2. Determinação do cálcio (pH= 12~13).**
- **2.1.** Transferir uma alíquota de **10 mL** da solução de EXTRATO DE CALCÁRIO para Erlenmeyer de 250 mL e adicionar 60 mL (proveta) de água destilada.
- **2.3.** Acrescentar, pela ordem, e seguida de agitação, os seguintes reativos:
 - 3 mL de solução de NaOH a 20%,
 - 10 gotas de trietanolamina (“incolor/ou amarelado”),
 - 2 mL de solução de KCN a 5% (**CAUIDADO, VENENO!!!**) e 6 gotas de solução de Calcon a 0,5% (azul escuro) (a solução adquire cor rósea-violeta).
- **2.4.** Transferir uma solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹ para a bureta e titular a solução contida no Erlenmeyer, até obtenção da cor azul puro estável. Anotar o volume da solução de EDTA consumido (V_1).

- **3. Determinação do cálcio + magnésio (pH= 10)**
- **3.1.** Transferir outra alíquota de 10 mL de solução de EXTRATO DE CALCÁRIO para frasco de Erlenmeyer de 250 mL.
- **3.2.** Adicionar 60 mL (proveta) de água destilada.
- **3.3.** Acrescentar, pela ordem, e seguidos de agitação: 5 mL de solução tampão pH 10, 10 gotas de trietanolamina, 2 mL de solução de KCN a 5% (**CUIDADO, VENENO !!!**), 4 gotas de solução de Eriocromo negro T a 0,5% (a solução adquire cor rósea-violeta).
- **3.4.** Titular com a solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹, que está na bureta, até a obtenção da cor azul puro estável.
- **Anotar o volume da solução de EDTA consumido (V2).**

- Volumes obtidos para usar de exemplo:
- Prova em Branco Ca gastou-se **0,3 mL**
- Prova em Branco Ca+ Mg gastou-se **0,4 mL**
- Volume na titulação para Determinação do cálcio (pH= 12~13), gastou-se $V_1 =$ **10,4 mL**
- Volume na titulação para Determinação do cálcio + magnésio (pH= 10), gastou-se **14,7 mL**

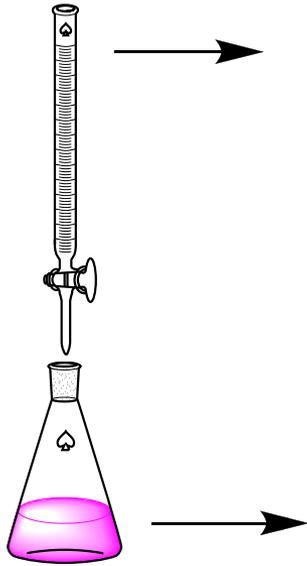
- **Resultados**

- Calcular as porcentagens de Ca, Mg, CaO, MgO, CaCO₃, MgCO₃ no calcário analisado.
- Tabela os dados

Amostra	Volume gasto para Ca + Mg (mL)	Volume gasto para Ca (mL)	Volume gasto para Mg (mL)

Amostra	Ca(%)	CaO(%)	CaCO ₃ (%)	Mg(%)	MgO (%)	MgCO ₃ (%)

Exemplo de cálculo



Solução padrão
EDTA ($0,010 \text{ mol L}^{-1}$)

Relação Estequiométrica:
1 Ligante: 1 metal

1º) Titulação pH= 12 só Ca.....V1= 10,1 mL

2º) Titulação pH=10 Ca+ Mg.....V2= 14,3 mL

Exemplo de cálculo

Relação Estequiométrica:

1 : 1



Solução padrão
EDTA (0,01 mol L⁻¹)

Para Ca

Exemplo:

Gastou **10,1 mL** na titulação
Quantos mols de EDTA foi
gasto?

No mols = 0,0101 L x 0,01 =
0,000101 mols de EDTA

Ou seja,
Quantos mols de Ca?
0,000101 mols de Ca

Exemplo de cálculo

Relação Estequiométrica:

1 : 1



Solução padrão
EDTA (0,01 mol L⁻¹)

Para Ca+Mg

Exemplo:

Gastou **14,3 mL** na titulação
Quantos mols de EDTA foi
gasto?

No mols = 0,0143 L x 0,01 =
0,000143 mols de EDTA

Ou seja,
Quantos mols de Ca+ Mg?
0,000143 mols de Ca +Mg

Ou seja, só para Mg

0,000143 mols (Ca+Mg) - 0,000101 mols (de Ca) = 4,2 x10⁻⁵ só de Mg

0,500 g de calcário em 250 mL
X -----10 mL

X= 0,02 g na alíquota de calcário

% Ca = ???

Massa Molar= Ca (40g /mol)

40g ----1 mol

X ---- 0,000101 mol

X = 0,00404 g

0,02 g de calcário ----100 %

0,00404 g de Ca --- Y

Y = 20,2 %

0,500 g de calcário em 250 mL
X -----10 mL

X= 0,02 g na alíquota de calcário

% Mg = ???

Massa Molar= Mg (24g /mol)

24g ----1 mol
X ---- 0,00042 mol

X = 0,0010 g

0,02 g de calcário ----100 %
0,0010 g de Mg --- Y

Y = 5 %

- **ATENÇÃO:**
- Para calcular Ca (CaO , CaCO_3) usar os mols referentes ao Ca;
- Para calcular Mg (MgO , MgCO_3) usar os mols referentes ao Mg;