

Titulante EDTA Autotamponante: Um novo conceito em titulações complexométricas

Paulo Henrique Pereira da Silva^{1*} (PG), Andrea Oliveira¹ (PG), Eduardo Almeida Neves¹ (PQ)

¹Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química, Caixa Postal 676, 13565-905, São Carlos – S.P.

*e-mail: paulo.pereira@bol.com.br

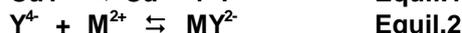
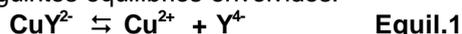
Palavras Chave: complexometria, autotamponante

Introdução

Em titulações complexométricas de cátions metálicos, soluções aquosas do sal dissódico de EDTA, Na₂H₂Y.2H₂O, é o agente titulante usual empregado junto ao uso de diferentes tampões, usando indicadores metalocrômicos para detecção do ponto final¹. Porém, detecção do ponto final pode ser feita potenciometricamente baseado no sistema Hg/HgY²⁻ como eletrodo indicador diante da estabilidade do complexo HgY²⁻, da ordem de 10²¹ molL⁻¹ e ainda o sistema comportar-se reversivelmente em situação de equilíbrio². A fim de evitar o uso de mercúrio considerou-se a possibilidade da utilização como eletrodo indicador o sistema Cu/CuY²⁻ visto que a constante de formação do complexo CuY²⁻ é favorável, da ordem de 10¹⁸ molL⁻¹. Estudou-se a utilização de soluções de EDTA, Na₂H₂Y.2H₂O, sendo parcialmente neutralizadas a partir de H₂Y²⁻, para aumentar a participação das espécies HY³⁻ e Y⁴⁻. Com estas espécies ou mistura delas há uma menor liberação de íons H⁺ durante a titulação de cátions, diminuindo a necessidade de concentrações mais elevadas de tampões. Sabe-se que os tampões são competidores com o EDTA, por também por formar complexos, embora mais fracos, com os cátions a serem titulados. Daí ter-se testado colocar nas soluções parcialmente neutralizadas os componentes básicos do tampão adequado, como íons acetato, entre outros. Assim caracteriza-se usar um sistema autotamponante.

Resultados e Discussão

A definição da curva potenciométrica para cátions divalentes com indicação pelo sistema CuY²⁻/Cu se baseia nos seguintes equilíbrios envolvidos:



A soma destes 2 equilíbrios leva ao seguinte equilíbrio combinado:



A constante deste equilíbrio de troca, K_T, depende da relação b_{MY²⁻}/ b_{CuY²⁻} :

$$K_T = (b_{\text{MY}^{2-}} / b_{\text{CuY}^{2-}}) = [\text{MY}^{2-}] [\text{Cu}^{2+}] / [\text{CuY}^{2-}] [\text{M}^{2+}]$$

A equação de Nernst para o eletrodo indicador válida para cada ponto experimental da titulação de M²⁺ com EDTA é dada por:

$$E = E^{\circ} + 0,02958 \log K_T + 0,02958 \log [C_{\text{CuY}} / C_{\text{MY}}] + 0,02958 \log [M^{2+}]$$

Em titulações complexométricas de cátions metálicos onde as condições ótimas de pH estão em uma faixa de pH de 4 a 6, coube o estudo da utilização como titulante de soluções de EDTA 0, 25, 50 e 75% neutralizadas, constituindo um sistema tampão do tipo H₂Y²⁻/HY³⁻ e HY³⁻/Y⁴⁻. Nesta faixa o sistema tampão acetato/ácido acético deve ser usado. Portanto o titulante EDTA parcialmente neutralizado deve conter, para funcionar como sistema autotamponante, acetato de sódio equivalente ao dobro do teor de HY³⁻. Desta maneira o tampão se forma continuamente em baixa concentração e na proporção correta a cada volume do titulante usado na titulação. A **Figura 1** a seguir mostram as curvas potenciométricas para o cátion metálico Cu²⁺ do sistema empregando como titulante soluções 0, 25, 50 e 75% neutralizadas todas autotamponantes em acetato de sódio.

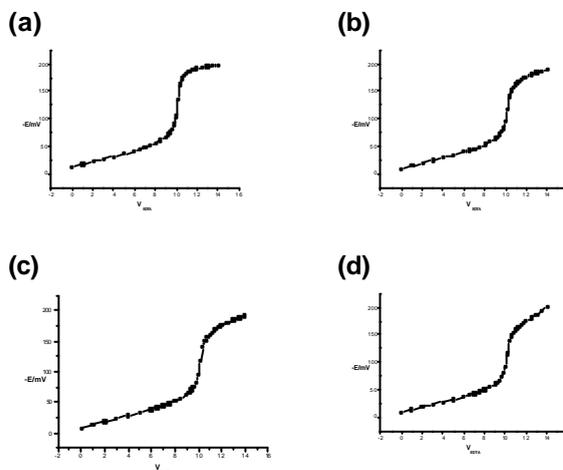


Figura 1: Curvas potenciométricas de titulação de cobre(II) com titulante EDTA autotamponante em acetato de sódio, com diferentes porcentagens de neutralização: (a) 0% neutralizado; (b) 25% neutralizado; (c) 50% neutralizado e (d) 75% neutralizado.

Conclusões

A utilização de soluções de EDTA parcialmente neutralizadas e autotamponantes se mostraram uma boa alternativa em titulações complexométricas com EDTA para cátions metálicos.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Suporte financeiro CNPq, CAPES e FAPESP.

¹Reilly C.N., Schmid R.W. & Lamson D.W., *Anal. Chem.* **1958**, 30, 953.

²Schwarzenbach G., *Analyst*, **1955**, 80, 955.