

1 – Titulação Complexométrica com EDTA (Volumetria de Complexação com EDTA)

Considere a titulação de 25,0 mL de solução 10^{-2} M de Ca^{2+} com uma solução de EDTA 10^{-2} em pH = 12. **Dados:** $K_f = 5,0 \times 10^{10}$; $\alpha_4 = 3,5 \times 10^{-1}$.

Calcule pCa para os seguintes volumes de titulante:

- a) $V = 0,0$ mL b) $V = 12,0$ mL c) $V = 25,0$ mL d) $V = 30,0$ mL

Resolução:

A primeira coisa que deve ser calcula é o volume de equivalência (V_E):

$$V_E = \frac{25 \text{ mL} \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{10^{-2} \text{ mol/L}} = 25 \text{ mL.}$$

Este valor (25 mL) quer dizer que, após adicionar 25 mL de titulante, a quantidade de matéria (número de mols) é a mesma do titulado.

Assim, deve-se também a quantidade de matéria no titulado ($n_{\text{Ca}^{2+}}$):

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Além destes parâmetros, deve-se ter em mente a reação envolvida, que é dada por:

$\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$, cujo $K_f = 5,0 \times 10^{10}$. Contudo, o pH afeta diretamente a extensão da reação de complexação. Assim, deve-se usar a constante de formação condicional (K'_f), que é calculada da seguinte maneira:

$$K'_f = K_f \alpha_{\text{Y}^{4-}} = 5,0 \times 10^{10} \times 3,5 \times 10^{-1} = 1,75 \times 10^{10} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

Iniciando a titulação, deve-se atentar para quatro momentos do método, representados em cada alternativa:

a) $V = 0,0$ mL:

Este volume indica o início da titulação, na qual há somente Ca^{2+} .

Assim, **pCa = $-\log 10^{-2} = 2,00$.**

b) V = 12 mL:

Este volume indica um volume adicionado antes do Ponto de Equivalência (PE). Neste ponto, há um excesso da espécie Ca^{2+} . Assim, para calcular pCa, deve-se calcular a concentração deste excesso de Ca^{2+} após a reação.

Uma vez que o volume adicionado de EDTA foi de 12 mL, a quantidade de matéria adicionada foi: $n_{Y^{4-}} = 12 \times 10^{-3} L \times 10^{-2} \text{ mol } L^{-1} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Esta quantidade de titulante é completamente consumida, conforme a reação abaixo:

Assim, tem-se a seguinte situação.

	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	\rightleftharpoons	CaY^{2-}
Início	$2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$		-----		-----
Reação	$(2,5 \times 10^{-4} \text{ mol})$	-	$(1,2 \times 10^{-4} \text{ mol})$		-----
Equilíbrio	$(1,3 \times 10^{-4} \text{ mol})$		-----		$(1,2 \times 10^{-4} \text{ mol})$

Observem que há um excesso de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de Ca^{2+} . O pCa deve ser calculado a partir deste excesso. Como houve uma diluição com a adição dos 12 mL de EDTA, esta quantidade em excesso está presente em 37 mL de solução. Assim, $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}}{37 \times 10^{-3} L} = 3,51 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Assim, $\text{pCa} = -\log(3,51 \times 10^{-3}) = 2,45$.

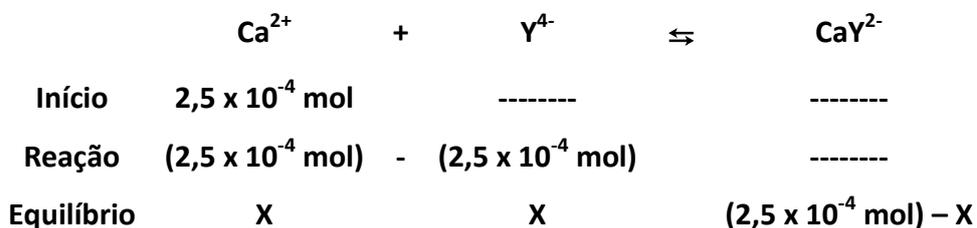
Observação 1: A reação inversa, de dissociação da espécie CaY^{2-} também contribui com a quantidade de Ca^{2+} em solução. Contudo, esta contribuição é muito pequena, devido ao elevado valor de K_f e, conseqüentemente, de K_f' .

Observação 2: Na vizinhança do PE deve ser utilizada a equação quadrática, pois a quantidade de Ca^{2+} presente na solução é pequena o suficiente para que a contribuição da dissociação do CaY^{2-} seja significativa.

c) V = 25,0 mL:

Este volume indica que o PE foi atingido. Em outras palavras, a quantidade de matéria de titulante adicionada ($n_{\text{Ca}^{2+}} = 25 \times 10^{-3} L \times 10^{-2} \text{ mol } L^{-1} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$)

é igual à quantidade de matéria do titulado. Ou seja, todo Ca^{2+} presente em solução foi consumido. Assim, a concentração de Ca^{2+} será função da dissociação do complexo formado, CaY^{2-} , conforme a reação abaixo:



Como $K'_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$, deve-se calcular a $[\text{CaY}^{2-}] = \frac{2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Notem que o volume agora é de 50 mL.

Substituindo os valores na expressão $K'_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$, tem-se $1,75 \times 10^{10} = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{X^2}$ que, resolvendo, acha-se $X = 5,35 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = [\text{Ca}^{2+}]$. Assim, $\text{pCa} = -\log(5,35 \times 10^{-7}) = 6,27$.

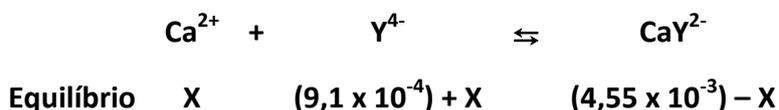
d) V = 30 mL:

Este volume indica uma quantidade de EDTA adicionada após o PE. Ou seja, há um excesso de 5,0 mL de Y^{4-} . Assim, deve-se calcular a concentração de Y^{4-} presente em excesso, lembrando que após a diluição o volume final é 55 mL. Neste sentido, tem-se

$$n_{\text{Y}^{4-}} = \frac{5 \text{ mL} \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{55 \text{ mL}} = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

Este excesso afeta o equilíbrio na reação

abaixo, onde $[\text{CaY}^{2-}] = \frac{2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}}{55 \times 10^{-3} \text{ L}} = 4,55 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$:



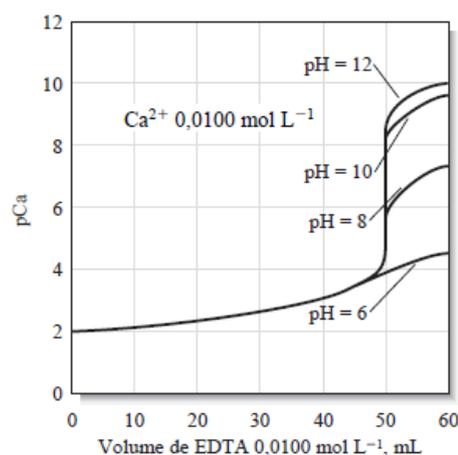
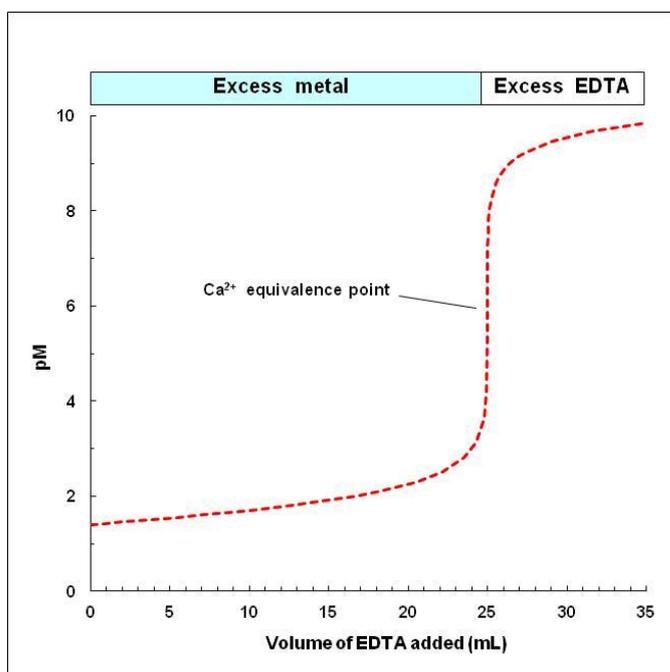
Notem que, devido ao elevado valor de K'_f , X é muito pequeno frente à $9,1 \times 10^{-4} \text{ M}$, da espécie Y^{4-} e $4,55 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ da espécie CaY^{2-} . Isto faz com que X seja desprezível frente a estes valores. Assim, substituindo os valores na expressão $K'_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$,

Volumetria de Complexação

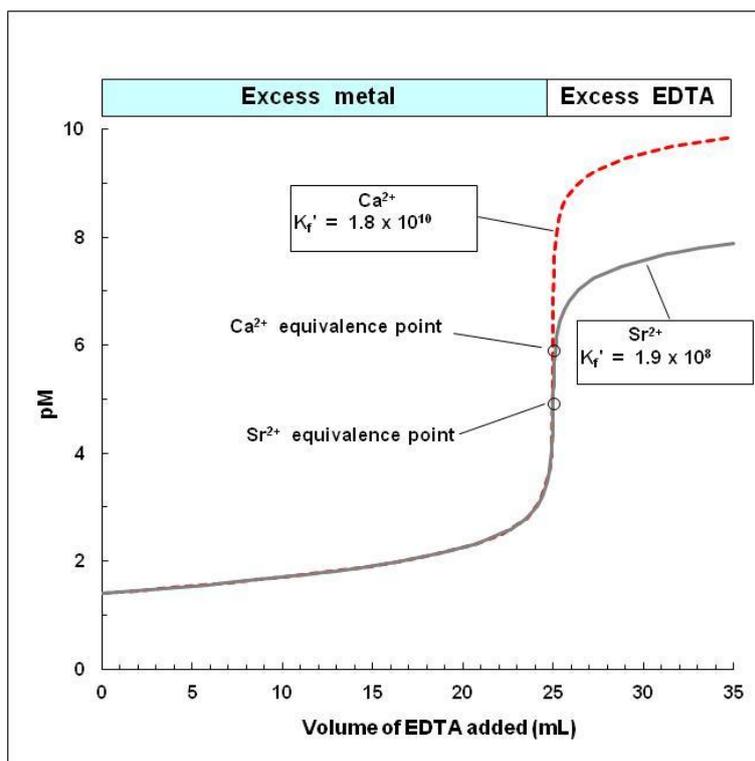
tem-se $1,75 \times 10^{10} = \frac{4,55 \times 10^{-3}}{9,1 \times 10^{-3} X}$ que, resolvendo, acha-se $X = 2,86 \times 10^{-10} \text{ mol/L} = [\text{Ca}^{2+}]$.

Assim, $\text{pCa} = -\log(2,86 \times 10^{-10}) = 9,54$.

Observem que a curva de titulação assume a forma apresentada na figura esquerda. À direita, pode-se observar a influência do pH na titulação da espécie metálica. Observa-se que em pH mais elevado há uma maior variação de pCa no PE. Isto ocorre devido à maior desprotonação da espécie H_4Y em meio básico, levando à formação de maior quantidade da espécie Y^{4-} que reage com a espécie metálica.



Finalmente, observa-se na figura baixo que para um mesmo pH, quanto maior K_f (e consequentemente, maior K_f'), maior será a variação de pM no PE.



2 - Técnicas de Titulação com EDTA

2.1) Titulação Direta

Uma amostra de efluente foi encaminhada a um laboratório para verificação da dureza da água. 100 mL da amostra foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL seguido da adição de 2 mL de tampão NH₃/NH₄Cl de pH 10 e indicador Erio-T. Esta solução foi então titulada por 6,5 mL de EDTA 0,01 mol/L. Calcule a dureza da água do efluente, expressando o resultado em mg/L de CaCO₃ (MM = 100 g/mol).

Resolução:

Do enunciado, temos que a quantidade necessária para a titular a amostra foi de 6,5 mL de EDTA 0,01 mol/L. Assim, a quantidade de matéria de EDTA ($n_{Y^{4-}}$) gasta na titulação foi: $n_{Y^{4-}} = 6,5 \times 10^{-3} L \times 0,01 mol L^{-1} = 6,5 \times 10^{-5} mol$. Esta quantidade de EDTA utilizada na titulação é igual à quantidade de Ca²⁺ presente na

solução. Assim, $n_{Y^{4-}} = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol} = n_{Ca^{2+}} = n_{CaCO_3}$. Esta quantidade de matéria está presente em uma alíquota de 100 mL de solução. Assim, a dureza da água expressa em termos de mg/L $CaCO_3$ é: $C_{CaCO_3} = \frac{6,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 100 \text{ g/mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,065 \text{ g/L}$ que, multiplicando por 1000 para transformar gramas em miligramas, obtêm-se **65 mg/L** de $CaCO_3$.

2.2) Titulação de Retorno

Uma solução contendo 25 mL de Ni^{2+} em HCl diluído é tratada com 25 mL de uma solução de Na_2EDTA 0,050 M. A solução é neutralizada com NaOH, e o pH é ajustado para 5,5 com tampão de acetato. A solução torna-se amarela quando algumas gotas de indicador alaranjado de xilenol são adicionados. A titulação com uma titulação de Zn^{2+} 0,020 M consumiu 17,5 mL de Zn^{2+} para atingir a coloração vermelha no PF. Qual é a molaridade do Ni^{2+} na solução desconhecida?

Resolução:

Do enunciado, observa-se que houve a adição de uma quantidade conhecida de EDTA na solução contendo a espécie metálica. Esta quantidade conhecida é calculada da seguinte maneira: $n_{Y^{4-}total} = 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,050 \text{ mol L}^{-1} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Parte desta quantidade reagiu com o Ni^{2+} , levando à formação de NiY^{2-} , enquanto o excesso (que não reagiu com a espécie metálica) foi titulado por 17,5 mL de Zn^{2+} 0,020 mol/L. Assim, $n_{Zn^{2+}} = n_{Y^{4-}excesso} = 17,5 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,020 \text{ mol L}^{-1} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Uma vez que temos a quantidade de EDTA total ($n_{Y^{4-}total}$) e a quantidade de EDTA em excesso ($n_{Y^{4-}excesso}$), por diferença é possível calcular a quantidade de EDTA que reagiu com Ni^{2+} ($n_{NiY^{2-}}$): $n_{NiY^{2-}} = n_{Y^{4-}total} - n_{Y^{4-}excesso}$. Substituindo os valores, temos $n_{NiY^{2-}} = (1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}) - (3,5 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 9,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Assim, a concentração de Ni^{2+} presente na solução problema é dada por: $[Ni^{2+}] = \frac{9,0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{25 \times 10^{-3} \text{ L}} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 0,036 \text{ mol/L}$.

2.3) Titulação de Deslocamento e Titulação Indireta

25 mL de uma amostra desconhecida contendo os íons Fe^{3+} e Cu^{2+} , foi titulada, até o PF, com 16,25 mL de EDTA 0,0520 M. Uma alíquota de 50 mL dessa mesma amostra foi tratada com NH_4F para proteger o Fe^{3+} . O Cu^{2+} presente foi então reduzido e mascarado pela adição da tiuréia. Na adição de 25 mL de solução de EDTA 0,0520 M, o Fe^{3+} foi liberado de seu complexo com EDTA. O excesso de EDTA consumiu 25 mL de uma solução de Pb^{2+} 0,020 M até atingir o PF, utilizando-se alaranjado de xilenol como indicador. Determine a concentração de Cu^{2+} e Fe^{3+} na amostra desconhecida.

Resolução:

Do enunciado, observa-se que 25 mL de uma solução contendo as espécies metálicas Fe^{3+} e Cu^{2+} foi titulada por 16,25 mL de solução de EDTA 0,052 mol/L. Assim, a quantidade de matéria de EDTA equivale à quantidade de matéria das duas espécies, Fe^{3+} e Cu^{2+} . Temos então que $n_{Y^{4-}total\ 1} = 16,25 \times 10^{-3}L \times 0,052\ mol\ L^{-1} = 8,45 \times 10^{-4}mol = n_{Fe^{3+}} + n_{Cu^{2+}}$.

Em seguida, adicionou-se NH_4F a 50 mL da mesma amostra para proteger o Fe^{3+} devido a formação do complexo $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Depois da formação deste complexo de ferro, o cobre foi mascarado pela adição da tiuréia. Aqui deve ser observado que há em solução, o Fe^{3+} (na forma de um complexo – $[\text{FeF}_6]^{3-}$) que está disponível para reagir com o EDTA, bem como o cobre que não pode mais reagir com o EDTA, pois foi mascarado após a redução com a tiuréia. **Lembrem-se que um “Agente de Mascaramento” é um reagente que protege uma das espécies metálicas da reação com o EDTA.**

Após o mascaramento do Cu^{2+} , adicionou-se uma quantidade em excesso conhecida de EDTA na solução. Esta quantidade em excesso conhecida ($n_{Y^{4-}total\ 2}$) é calculada da seguinte maneira: $n_{Y^{4-}total\ 2} = 25 \times 10^{-3}L \times 0,052\ mol\ L^{-1} = 1,3 \times 10^{-3}mol$.

Parte desta quantidade reagiu com o Fe^{3+} , levando à formação de FeY^- , enquanto o excesso (que não reagiu com a espécie metálica) foi titulado por 16,5 mL de Pb^{2+} 0,020 mol/L. Assim, $n_{\text{Pb}^{2+}} = n_{\text{Y}^{4-}\text{excesso}} = 16,5 \times 10^{-3} \text{L} \times 0,020 \text{mol L}^{-1} = 3,3 \times 10^{-4} \text{mol}$.

Após o mascaramento e a titulação com o Pb^{2+} , temos a quantidade de EDTA total ($n_{\text{Y}^{4-}\text{total } 2}$) e a quantidade de EDTA em excesso ($n_{\text{Y}^{4-}\text{excesso}}$). Assim, por diferença é possível calcular a quantidade de EDTA que reagiu com Fe^{3+} (n_{FeY^-}): $n_{\text{FeY}^-} = n_{\text{Y}^{4-}\text{total } 2} - n_{\text{Y}^{4-}\text{excesso}}$. Substituindo os valores, temos $n_{\text{FeY}^-} = (1,3 \times 10^{-3} \text{mol}) - (3,3 \times 10^{-4} \text{mol}) = 9,7 \times 10^{-4} \text{mol}$. Esta quantidade de matéria está presente em uma alíquota de 50 mL. Assim, a concentração de Fe^{3+} presente na solução problema é dada por: $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{9,7 \times 10^{-4} \text{mol}}{50 \times 10^{-3} \text{L}} = 0,0194 \text{mol/L}$.

Uma vez que temos a quantidade de EDTA total do início do enunciado ($n_{\text{Y}^{4-}\text{total } 1}$) que é igual a $n_{\text{Fe}^{3+}} + n_{\text{Cu}^{2+}}$, e a quantidade de Fe^{3+} (n_{FeY^-}), por diferença é possível calcular a quantidade de Cu^{2+} : $n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Y}^{4-}\text{total } 1} - n_{\text{FeY}^-}$. Deve-se observar entretanto que, a quantidade de Fe^{3+} calculada acima ($9,7 \times 10^{-4} \text{mol}$) é para uma alíquota de 50 mL. Assim, em uma alíquota de 25 mL, a quantidade de Fe^{3+} é a metade do valor, ou seja, $9,7 \times 10^{-4} \text{mol} \div 2 = 4,85 \times 10^{-4} \text{mol}$. Substituindo os valores, temos $n_{\text{Cu}^{2+}} = (8,45 \times 10^{-4} \text{mol}) - (4,85 \times 10^{-4} \text{mol}) = 3,6 \times 10^{-4} \text{mol}$. Como esta quantidade de matéria está presente em uma alíquota de 25 mL, a concentração de Cu^{2+} presente na solução problema é dada por: $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{3,67 \times 10^{-4} \text{mol}}{25 \times 10^{-3} \text{L}} = 0,0144 \text{mol/L}$.