

TRABALHO PRÁTICO

Titulação de cálcio e magnésio no leite com EDTA

Ilustrar: Titulação por retorno
Titulação complexométrica, com EDTA

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimento para determinação do teor de cálcio mais magnésio

Num matraz de 100 mL introduzir

5,00 mL de leite (pipeta volumétrica)

+ 10,00 mL de solução padrão de EDTA $\sim 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ (pipeta volumétrica)

Agitar vigorosamente

+ 2 mL de tampão de pH 10,0 (proveta)

+ indicador negro de eriocromo-T (mistura sólida) – (retirar uma pitada com a ponta da espátula e ir adicionando até se ver bem a cor azul)

A solução fica azul

Titular com solução padrão de $\text{MgCl}_2 \sim 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ até mudança de cor do indicador para arroxeadado

Seja V_{Mg} o volume gasto (em mL)

Procedimento para determinação apenas do teor do cálcio

Num matraz introduzir:

5,00 mL de leite (pipeta volumétrica)

+ 10,00 mL de solução padrão de EDTA $\sim 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ (pipeta volumétrica)

Agitar vigorosamente

+ 15 mL de NaOH $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ (proveta)
para ajustar pH 13, de forma a precipitar o Mg^{2+} , sob a forma de hidróxido de magnésio

+ indicador calcon (mistura sólida)

Pode usar-se azul de hidroxinaftol em vez de calcon

A solução fica azul

Titular com solução padrão de cálcio $\sim 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ até mudança de cor do indicador para rosa

Seja V_{Ca} o volume gasto (em mL)

Reagentes para a realização do trabalho

Sal dissódico de EDTA de qualidade analítica, também conhecido por Titriplex III, (M = 372,24 g/mol)

Cloreto de magnésio hexahidratado, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (M = 203,30 g/mol)

Carbonato de cálcio anidro, $CaCO_3$ (M = 109,09)

Cloreto de amônio, NH_4Cl (M = 53,49 g/mol)

Solução de amoníaco concentrada (25%)

Negro de eriocromo-T (indicador para titulação de metais)

Calcon ((indicador para titulação de metais)

Preparação de soluções e do indicador para a realização do trabalho:

- 1) Solução padrão de EDTA $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$
dissolver 14,89 g (pesar com rigor e registrar a massa) em H_2O , num copo, transferir quantitativamente para um balão de 1,0000 L e perfazer o volume com água destilada
- 2) Solução de $MgCl_2$ $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$
(2,5 g em 1,0 L)
- 3) Solução tampão de pH 10,0
Num copo de 200 mL introduzir 17,5 g de NH_4Cl , adicionar 142 mL de amônia concentrada (proveta), transferir para balão volumétrico de 250,0 mL e diluir até ao traço com água destilada
- 4) Solução padrão de $CaCO_3$ $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$
Dissolver $\sim 2,5$ g de reagente previamente seco (pesar com rigor e registrar a massa) na mínima quantidade de HCl 6 mol dm^{-3} (cerca de 3 mL) e diluir a 1,000 L, num balão volumétrico
- 5) Mistura do indicador negro de eriocromo-T com $NaCl^*$
Pesar 0,20 g de indicador negro de eriocromo-T e 50 g de $NaCl$ (ou KCl) seco
Para um almofariz, transferir o indicador e uma pequena porção do $NaCl$ e moer bem. Ir adicionando o $NaCl$ aos poucos e moendo, até ter misturado o indicador com todo o $NaCl$. Transferir para um frasco e rolar bem.
- 6) Mistura de indicador calcon com $NaCl^*$

Triturar num almofariz 0,20 g de indicador com 100 g de NaCl seco. Seguir procedimento idêntico ao indicado para a preparação do negro de eriocromo-T (Pode usar-se azul de hidroxinaftol em vez de calcon. Prepara-se do mesmo modo)

*Vantagem da utilização destas misturas sólidas em vez de soluções de indicador: a mistura sólida não se estraga desde que guardada bem fechada e protegida da humidade (dura anos)

Padronização da solução de MgCl₂

O cloreto de magnésio não é um padrão primário, pelo que a solução preparada não tem uma concentração conhecida com rigor. Precisa, por isso, de ser aferida. Para isso, pode seguir-se o seguinte procedimento

Num matraz de 100 mL:

10,00 mL de solução de EDTA (pipeta volumétrica)
+ 5 mL de H₂O
+ 2 mL de tampão de pH 10
+ indicador negro de eriocromo-T (~0,2 g)

Titular com solução de MgCl₂

Seja V₁ o volume gasto (em mL)

TRATAMENTO DE RESULTADOS

Cálculo da concentração rigorosa da solução de EDTA

Para trabalho não demasiado rigoroso, o sal dissódico de EDTA pode ser considerado padrão primário e portanto a concentração da solução é calculada a partir da massa pesada (m_{EDTA})

$$C_{EDTA} = \frac{m_{EDTA}/M}{V} = \frac{m_{EDTA}/372,24}{1,000} \text{ mol dm}^{-3}$$

Cálculo da concentração rigorosa da solução de CaCO₃, (concentração C_{Ca})

O CaCO₃ é um padrão primário, logo a sua concentração calcula-se a partir da massa que foi pesada com rigor para preparar a solução (de forma idêntica à da solução de EDTA)

Cálculo da concentração rigorosa da solução de MgCl₂ (concentração C_{Mg})

Seja V₁ o volume (em mL) de solução de MgCl₂ gasto no ensaio de padronização da mesma

$$C_{Mg} = \frac{10,00 \times C_{EDTA}}{V_1}$$

Cálculo da quantidade total de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

Quantidade total de EDTA adicionado ao leite (mol)

$$n_{\text{total}} = 10,00 \times 10^{-3} \times C_{\text{EDTA}}$$

Quantidade de Mg^{2+} gasto na titulação do EDTA que sobrou (mol)

$$n_{\text{Mg}} = (V_{\text{Mg}} \times 10^{-3}) \times C_{\text{Mg}}$$

Quantidade de EDTA que sobrou = n_{Mg}

Quantidade de EDTA que reagiu com Ca^{2+} e Mg^{2+} no leite (mol)

$$\begin{aligned} n_{\text{EDTA}} &= n_{\text{total}} - n_{\text{Mg}} \\ n_{\text{EDTA}} &= (10,00 \times 10^{-3}) \times C_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Mg}} \times 10^{-3}) \times C_{\text{Mg}} \end{aligned}$$

Quantidade (mol) de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ em 5,00 mL de leite = n_{EDTA}

Quantidade (mol) de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ em 100 mL de leite = $n_{\text{EDTA}} \times 100/5,00 = n_{\text{EDTA}} \times 20,0$

Logo, em 100 mL de leite

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de } \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} &= (10,00 \times 10^{-3} \times C_{\text{EDTA}} - V_{\text{Mg}} \times 10^{-3} \times C_{\text{Mg}}) \times 20,0 \text{ mol} \\ &= 0,0200 \times (10,00 \times C_{\text{EDTA}} - V_{\text{Mg}} \times C_{\text{Mg}}) \text{ mol} \end{aligned}$$

Cálculo da quantidade de Ca^{2+} no leite

Quantidade total de EDTA adicionado ao leite (mol)

$$n_{\text{total}} = 10,00 \times 10^{-3} \times C_{\text{EDTA}}$$

Quantidade de Ca^{2+} gasto na titulação do EDTA que sobrou (mol)

$$n_{\text{Ca}} = (V_{\text{Ca}} \times 10^{-3}) \times C_{\text{Ca}}$$

Quantidade de EDTA que sobrou = n_{Ca}

Quantidade de EDTA que reagiu com Ca^{2+} no leite (mol)

$$\begin{aligned} n_{\text{EDTA}} &= n_{\text{total}} - n_{\text{Ca}} \\ n_{\text{EDTA}} &= (10,00 \times 10^{-3}) \times C_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Ca}} \times 10^{-3}) \times C_{\text{Ca}} \end{aligned}$$

Quantidade (mol) de Ca^{2+} em 5,00 mL de leite = n_{EDTA}

Quantidade (mol) de Ca^{2+} em 100 mL de leite = $n_{\text{EDTA}} \times 100/5,00 = n_{\text{EDTA}} \times 20,0$

Logo, em 100 mL de leite

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de } \text{Ca}^{2+} &= (10,00 \times 10^{-3} \times C_{\text{EDTA}} - V_{\text{Ca}} \times 10^{-3} \times C_{\text{Ca}}) \times 20,0 \text{ mol} \\ &= 0,0200 \times (10,00 \times C_{\text{EDTA}} - V_{\text{Ca}} \times C_{\text{Ca}}) \end{aligned}$$

Cálculo da quantidade de Mg^{2+} em 100 mL de leite

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de } \text{Mg}^{2+} &= \text{Quantidade de } (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{Quantidade de } \text{Ca}^{2+} \\ &= (C_{\text{Ca}} \times V_{\text{Ca}} - C_{\text{Mg}} \times V_{\text{Mg}}) \times 0,0200 \end{aligned}$$

Cálculo dos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} no leite expressos em g/100mL

Basta multiplicar os teores anteriormente calculados (expressos em mol por 100 mL) pelas massas molares do Ca e Mg

$$\text{Ca: } \begin{aligned} & (10,00 \times C_{\text{EDTA}} - V_{\text{Ca}} \times C_{\text{Ca}}) \times 0,0200 \times 40,078 \text{ g/100 mL} \\ & (10,00 \times C_{\text{EDTA}} - V_{\text{Ca}} \times C_{\text{Ca}}) \times 0,8016 \text{ g/100 mL}^* \end{aligned}$$

$$\text{Mg: } \begin{aligned} & (C_{\text{Ca}} \times V_{\text{Ca}} - C_{\text{Mg}} \times V_{\text{Mg}}) \times 0,0200 \times 24,305 \text{ g/100 mL} \\ & (C_{\text{Ca}} \times V_{\text{Ca}} - C_{\text{Mg}} \times V_{\text{Mg}}) \times 0,4861 \text{ g/100 mL} \end{aligned}$$

*há um engano nesta fórmula no livro 12 Q.

NOTA: recomenda-se que os cálculos sejam efectuados e compreendidos passo por passo, não recorrendo à utilização de uma fórmula de cálculo

Valores típicos de concentração de cálcio e magnésio no leite

A concentração de cálcio no leite vem indicada no rótulo da maioria dos pacotes de leite e ronda os 120 mg em 100 mL de leite o que corresponde a uma concentração de cerca de $0,030 \text{ mol dm}^{-3}$. A concentração de magnésio é bastante mais baixa e ronda os $0,004 \text{ mol dm}^{-3}$.