

DETERMINAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM CALCÁRIO

Elene Marisa Pippi

Departamento de Química. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM. Santa Maria, RS.

RESUMO

Neste estudo propõe-se um método analítico que permite a determinação simultânea de cálcio e magnésio em calcário. Estes metais alcalino terrosos formam complexos muito estáveis com o sal sódico do ácido etilenodiaminotetraacético ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$). Uma vez controlado o pH verifica-se a seletividade na complexação. Usa-se como indicador da titulação do magnésio, o negro de eriocromo T e para a titulação do cálcio, o calcon.

SUMMARY

PIPPI, E.M., 1982. Complexometric titrations of calcium and magnesium in limestone. *Ciência e Natura* (4):67-70.

The calcium and magnesium amounts are determined in limestone. This alkaline earths are stable complexes, with sodium salt of the ethylenediaminetetraacetic acid. If the pH is controlled, there is selectivity in the complexation and separation of such elements. The indicators used are the black eriochrom T for magnesium, and the calcon for calcium.

INTRODUÇÃO

A análise complexométrica iniciou em 1945, quando SCHWARZENBACH (3) descreveu o fundamento dos métodos analíticos baseados na complexação de metais, por compostos poliaminocarboxílicos. A complexometria é largamente empregada em química analítica quantitativa em substituição aos métodos volumétricos clássicos.

A determinação quantitativa de cálcio e magnésio requer um método que permita a determinação individual de cada um destes metais sem que haja interferência de um na determinação de outro, o que torna o trabalho do analista bem mais complexo.

GUENTHER (1) propõe a técnica de determinação de cálcio e magnésio por complexometria usando o $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ e como indicadores, o negro de eriocromo T e o calcon. Neste trabalho, propõe-se a aplicação deste método com algumas modificações para a determinação de cálcio e magnésio em calcário, simultaneamente, sem operações prévias de separação, em soluções tamponadas no pH 10 e 12, respectivamente. Para esta finalidade usa-se tampões de hidróxido de amônio-cloreto de amônio.

MATERIAL E MÉTODO

Foram utilizadas amostras de calcário procedentes de Caça-pava do Sul, RS. As amostras foram coletadas a uma profundidade média de 5m e em distância horizontal não superior a 6m.

O método proposto por GUENTHER (1) é o seguinte: Secar a amostra a 110°C e pesar cerca de 0,8g de dolomito; aquecer com 10 ml de HCl 1M para dissolver a amostra e ferver para remover o excesso de CO_2 . Ignorar a sílica, mas fazer o teste para a completa dissolução, adicionando 1 ml a mais de HCl durante o aquecimento, após haver cessado a efervescência. Esfriar e diluir quantitativamente num frasco volumétrico de 250 ml.

Cálcio + Magnésio total: pipetar 25ml da solução, juntar igual volume de água e cerca de 100mg de ácido ascórbico; agite durante 1 minuto e juntar 1 ml de NaOH 6M, com cerca de 50mg de KCN; aquecer a $40^{\circ} - 50^{\circ}\text{C}$ e esperar redissolver qualquer precipitado. Juntar 5ml de tampão pH 10, 3 gotas de indicador (calmagita ou erio T) e titular, enquanto estiver aquecendo, com EDTA padrão 0,22M até nítida coloração azul. Calcular a soma do número de Ca + Mg presentes.

Cálcio: repetir o procedimento utilizado na primeira parte com alíquotas recentes de 25ml, substituindo 4ml de NaOH (sem tampão) e com indicador calcon. Neste pH (12 e 13) precipita o hidróxido de magnésio que não é titulado. Deve-se aproximar do ponto final lentamente, para que o carbonato de cálcio que possa ter se formado redissolva-se e reaja. O ácido ascórbico e o KCN são usados somente na primeira parte. Calcular o número de nmol de Ca^{2+} e Mg^{2+} e a percentagem de carbonato de cálcio e de magnésio da amostra original.

O método aplicado neste trabalho, baseado nos princípios do método de GUENTHER (1), com modificações é o seguinte:

Secar o calcário triturado a 110°C durante 1 hora; pesar cerca de 0,7g de amostra. Dissolver a amostra com 20ml de HCl (1:10) e ferver; filtrar para retirar a sílica insolúvel e diluir quantitativamente a 250ml.

Pipetar 25ml de amostra, igual volume de água destilada e agitar. Acrescentar 1ml de NaOH 6M. Aquecer entre $40 - 50^{\circ}\text{C}$ até dissolver o precipitado inicialmente formado. Juntar 5ml do tampão pH 10 e 5mg de negro de eriocromo T. Titular a quente, com $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 0,22M até nítida coloração azul. O número de ml gastos nesta titulação corresponde ao total de cálcio e magnésio na amostra.

Determinação de cálcio: aos 25ml de amostra adicionar 4ml de NaOH 6M e 5mg de calcon. Observar o pH que deverá estar entre 12 e 13. Titular lentamente com $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 0,22M até coloração azul. O número de ml gastos nesta titulação corresponde ao cálcio contido na amostra. Por diferença, entre a titulação da primeira parte e da se

gunda parte, têm-se a correspondência para o magnésio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados expostos na Tabela I correspondem aos valores médios de no mínimo 4 aberturas de cada amostra. Os resultados apresentados para cada amostra é a média encontrada por 4 titulações.

TABELA I. RESULTADOS OBTIDOS NAS DETERMINAÇÕES DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM AMOSTRA DE CALCÁRIO ANALISADAS.

AMOSTRA Nº	CÁLCIO	% MAGNÉSIO
1	23,92	5,30
2	23,92	5,30
3	23,90	5,40
4	23,29	5,36
5	23,92	5,30
6	22,67	5,34
7	23,92	5,30
MÉDIA	23,64	5,34

$S(\Delta)$ para o cálcio = $\pm 0,45$

$S(\Delta)$ para o magnésio = $\pm 0,036$

A determinação complexométrica de cálcio em presença de magnésio tem na prática uma grande importância. Segundo MERCK (2) é conveniente usar indicadores específicos para o cálcio como o calcon ou o ácido calconcarboxílico. Também é possível utilizar a murexida ou a calceína.

MERCK (2) salienta muito a importância das determinações complexométricas de cálcio e magnésio para a análise da dureza da água.

A titulação complexométrica de cálcio e magnésio através do método proposto, apresenta facilidade de execução e resultados concordantes entre si, desde que sejam rigorosamente observadas as condições da técnica. A exatidão e a precisão de resultados se interligam mais diretamente com o controle adequado do pH e da temperatura das titulações.

O aquecimento é necessário a fim de acelerar a velocidade de reação entre o complexo Mg-eriocromo T e o Na_2EDTA .

O complexo Mg-EDTA só é estável em pH 10. Ocorre inicialmente a reação Ca-EDTA, pois em pH 12 somente o cálcio reage com o Na_2EDTA e o magnésio forma hidróxido de magnésio, não sendo completado nestas condições de pH (12 a 13).

Este controle, portanto, deve ser rigoroso sob pena de pre

judicar todos os resultados obtidos. Os indicadores foram usados na forma sólida da substância p.a, devido a pequena estabilidade de suas soluções.

CONCLUSÕES

A determinação de cálcio e magnésio em calcário, através do método proposto, é possível porque esses elementos formam complexos estáveis com o sal sódico do ácido etilenodiaminotetraacético. Na titulação do magnésio usa-se o negro de eriocromo T e na de cálcio, o calcon.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GUENTHER, W.B., *Química Quantitativa, Medições e Equilíbrios*, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1972, pp. 384.
2. MERCK, E., *Métodos complexométricos de titulação com titriplex*, Darmstadt, Alemanha, 2^a ed, 1964, pp. 21,33,34,47.
3. SCHWARZENBACH, G., *Analytica Chem. Acta.*, 7, 141 (1952).

Recebido em dezembro, 1982; aceito em dezembro, 1982.