

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DE CÁTIOS METÁLICOS TENDO COMO ELETRODO INDICADOR O SISTEMA Cu/Cu(II)-EDTA

Paulo H. Pereira da Silva\*, Andrea Oliveira, Eduardo Almeida Neves<sup>†</sup> e Ronaldo Censi Faria  
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 30/11/06; aceito em 13/7/07; publicado na web em 19/12/07

POTENTIOMETRIC TITRATIONS OF METAL CATIONS WITH EDTA USING THE Cu/Cu(II)-EDTA SYSTEM AS INDICATOR ELECTRODE. In potentiometric titrations of metal cations with EDTA the Hg/HgY<sup>2-</sup> system is usually used to detect the end point. However, the use of mercury has been discouraged in analytical procedures due to its toxicity. In this work the Cu/CuY<sup>2-</sup> system was used as indicator electrode for potentiometric titrations of some metal cations with EDTA. The solutions of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> were titrated with Na<sub>2</sub>EDTA solution in the presence of a small concentration of the CuY<sup>2-</sup> complex using a copper wire as indicator electrode. The potentiometric titrations with the Cu/CuY<sup>2-</sup> system showed good correlation when compared with an Hg/HgY<sup>2-</sup> system.

Keywords: potentiometry; Cu/Cu-EDTA system; EDTA titration.

INTRODUÇÃO

Schwarzenbach<sup>1-4</sup>, da Universidade de Zúrich, juntamente com seu grupo de pesquisa, foi um dos primeiros pesquisadores a estudar e trabalhar no desenvolvimento de uma classe de compostos que se denominou de complexonas. As complexonas são agentes complexométricos policoordenativos, com capacidade de formar complexos na proporção molar 1:1 com diversos cátions metálicos, apresentando potencial aplicabilidade em titulações complexométricas. Outros pesquisadores como Ringbom<sup>5</sup>, Martell<sup>6-8</sup> e Welcher<sup>9</sup> também tiveram importante papel no desenvolvimento deste setor da Química Analítica.

O ácido etilenodiaminotetracético, H<sub>4</sub>Y, bem conhecido pela sigla EDTA, é o representante mais conhecido e estudado entre as complexonas, sendo um ligante hexacoordenante, com 2 grupos amínicos e 4 grupos carboxílicos, na forma aniônica, Y<sup>4-</sup>, quando totalmente neutralizado. As formas protonadas, como H<sub>4</sub>Y ou H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>, possuem estrutura bipolar, formando um duplo zwitterion<sup>10</sup>:

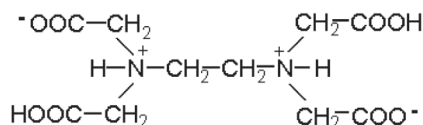


Figura 1. Estrutura bipolar da molécula de EDTA

É vasta a literatura sobre o EDTA, com vários textos especializados além dos já citados, constando numerosos procedimentos nos textos modernos de Análise Quantitativa<sup>11-13</sup>.

O procedimento típico de titulação de cátions metálicos com EDTA está fundamentado no uso de soluções tampões em diferentes valores de pH, utilizando-se indicadores metalocrômicos para detecção do ponto de equivalência. Entretanto, a detecção do ponto final pode ser feita potenciometricamente com base no uso do sistema Hg/HgY<sup>2-</sup> como eletrodo indicador, conforme inicialmente proposto por Reilly *et al.*<sup>14,15</sup>, com as vantagens de ser um método ins-

trumental, que possibilita a obtenção do volume final por algum artifício de cálculo. Além da elevada constante de estabilidade do complexo HgY<sup>2-</sup>, da ordem de 10<sup>21</sup> mol<sup>-1</sup> L, acresce o fato de que o sistema se comporta reversivelmente, possibilitando o monitoramento da atividade ou concentração dos íons Hg<sup>2+</sup> em solução, com base na mudança do potencial do eletrodo<sup>16-19</sup>, de acordo com a respectiva equação de Nernst obtida a partir do seguinte equilíbrio



porém, atualmente tem-se evitado o uso de procedimentos analíticos que envolvam compostos de mercúrio, sempre tentando substituí-los<sup>20</sup>. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma nova metodologia analítica para determinação de alguns cátions metálicos utilizando EDTA, aplicando o sistema Cu/CuY<sup>2-</sup> como eletrodo indicador em titulações potenciométricas. A utilização deste novo eletrodo indicador está fundamentada na reversibilidade do sistema e no fato de que a constante de formação do complexo é favorável, da ordem de 10<sup>18</sup> mol<sup>-1</sup> L, superior à de diversos cátions divalentes, como os de Mg, Ca, Cd, Mn, Ni, Co e Zn, permitindo ao sistema no mínimo servir para padronizar soluções contendo estes cátions.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparo de soluções

Prepararam-se por métodos convencionais soluções de concentração próxima a 0,05 mol L<sup>-1</sup> dos reagentes CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (Merck), CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (Vetec), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Synth), ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (Nuclear) e MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (Mallinckrodt) pesando-se os sais e dissolvendo-os em água destilada.

Solução padrão de EDTA, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y.1,878H<sub>2</sub>O (Merck) de concentração 0,05003 mol L<sup>-1</sup> foi preparada pesando-se o respectivo sólido padronizado e diluindo-se em água destilada. Na padronização do sólido foi utilizado o método proposto por Silva e Neves<sup>21</sup>, no qual uma porção homogeneizada do sólido é titulada com solução padrão de hidróxido de sódio, na presença de algum excesso de cloreto de bário.

<sup>†</sup> - in memoriam

\*e-mail: pauloqui@dq.ufscar.br

Preparou-se uma solução tampão de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Vetec) e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Synth) ambos em concentração de  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  na proporção molar 1:1, de pH igual a 4,8 ajustado com auxílio de um eletrodo de vidro. Solução tampão TRIS-HCl (tris-hidroximetil-amino-metano, Synth) foi preparada com pH ajustado para 8,7 com HCl.

Foi preparada ainda uma solução composta de KCl e  $\text{KNO}_3$  sendo as concentrações aproximadas de cada sal de 0,1 e  $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Todos os reagentes comerciais empregados foram de pureza analítica (P.A.) e todas as soluções preparadas com água destilada, previamente borbulhada com nitrogênio.

### Construção dos eletrodos

O eletrodo de referência desenvolvido foi de Ag/AgCl com solução interna composta de KCl e  $\text{KNO}_3$  em concentrações de 0,1 e  $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. O AgCl foi gerado eletro-quimicamente e uma gota de solução de  $\text{AgNO}_3$  de concentração  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionada à solução interna, a fim de se evitar a dissolução do AgCl depositado no fio de prata. A utilização de uma menor concentração de cloreto de potássio na solução interna do eletrodo teve como objetivo diminuir a migração de íons cloretos para a solução, evitando-se assim perda significativa na condutividade da ponte salina e sem alterar significativamente o potencial de junção. Havendo a possibilidade do desproporcionamento de íons Cu(II) a Cu(I) no sistema, o controle de íons cloretos em solução também é importante, uma vez que estes íons tendem a estabilizar os íons Cu(I) gerados.

O eletrodo indicador empregado foi um fio de cobre, condutor elétrico encapado, de diâmetro 1,76 mm. Neste caso, 15 cm de fio foram desencapados, lixados e enrolados em forma de espiral, correspondendo a uma área superficial de  $8,32 \text{ cm}^2$ . Um alto valor de área ativa foi utilizado para proporcionar uma maior estabilidade na resposta de potencial do sistema. O eletrodo foi mantido imerso em solução de EDTA, com o objetivo de manter o condicionamento, garantindo reprodutibilidade. A representação esquemática do eletrodo indicador de cobre está apresentada na Figura 2.



Figura 2. Diagrama do eletrodo indicador de cobre desenvolvido

Um eletrodo de poço de mercúrio foi construído para que fosse utilizado em comparação ao eletrodo de cobre proposto. Na construção foi utilizado um tubo de vidro com terminação em “U”, que foi preenchido com mercúrio. O contato elétrico foi realizado utilizando um fio de platina, que foi soldado a um fio de cobre para contato elétrico. A área exposta de mercúrio foi de aproximadamente  $0,2 \text{ cm}^2$ .

### Síntese dos complexos $\text{CuY}^{2-}$ e $\text{HgY}^{2-}$

A síntese do complexo  $\text{CuY}^{2-}$  foi realizada adicionando-se excesso de CuO em forma de pó (duas vezes o estequiométrico) em uma solução padrão de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 1,878\text{H}_2\text{O}$  de concentração  $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo-se aquecimento de aproximadamente  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  durante um tempo de 8 h, com seguidas correções de volume com água destilada. Realizaram-se medidas de pH a cada hora, no meio reacional sempre com a mistura à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Já o complexo  $\text{HgY}^{2-}$  foi sintetizado adicionando-se o sólido  $\text{HgSO}_4$  estequiometricamente a uma alíquota de 100 mL de solução padrão de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 1,878\text{H}_2\text{O}$  de concentração  $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$  e mantendo-se constante agitação até completa dissolução do sulfato mercúrico. Após a solubilização, foram adicionadas 4 gotas de hidróxido de amônio concentrado para evitar a precipitação de  $\text{H}_2\text{HgY}^3$ .

### Titulações potenciométricas

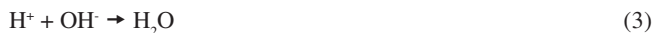
Nas respectivas titulações potenciométricas, as medidas de potenciais foram realizadas utilizando-se um potenciômetro Digmed modelo DM-20 com sensibilidade de 0,1 mV. O titulante empregado foi uma solução padrão de EDTA de concentração  $0,05003 \text{ mol L}^{-1}$ , o eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl e o eletrodo indicador um fio de cobre. Em cada caso, tomaram-se alíquotas de 9,97 mL de solução dos sais  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de concentração próxima a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionaram-se 2,0 mL de solução de  $\text{CuY}^{2-}$  ( $\sim 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 2,0 mL de tampão acetato a cada solução. O volume final a ser titulado foi completado para 30 mL com água destilada, para a total imersão do eletrodo indicador na solução do analito. A adição do titulante EDTA foi realizada utilizando-se uma bureta de  $25,00 \pm 0,02 \text{ mL}$ . Os incrementos de volume foram de 0,50 e 1,00 mL no início e no fim da titulação, respectivamente, e de 0,10 mL adicionados na vizinhança do ponto estequiométrico. Para os íons  $\text{Mn}^{2+}$  foi realizada ainda uma titulação empregando-se o sistema tampão TRIS-HCl pH 8,7 em substituição ao tampão acetato.

Foram realizadas, nas mesmas condições, titulações dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  empregando o sistema Hg/ $\text{HgY}^{2-}$  como eletrodo indicador. Nestes casos, alíquotas dos respectivos sais foram tituladas com solução padrão de EDTA na presença de 1,0 mL de solução de  $\text{HgY}^{2-}$  ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 2,0 mL de tampão acetato.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Síntese do complexo $\text{CuY}^{2-}$

De início, tentou-se realizar a síntese do complexo  $\text{CuY}^{2-}$  de modo convencional, adicionando sal de sulfato de cobre em uma solução padronizada de EDTA, sendo os íons  $\text{H}^+$  liberados titulados com solução padrão de hidróxido de sódio.



Porém, este procedimento de síntese apresentou vários problemas: a) a relação estequiométrica da reação. Qualquer diferença que fuja da relação molar 1:1 de Cu(II)/EDTA pode resultar em um ligeiro excesso do ligante ou do cobre(II), o que em meio às titulações complexométricas acarretaria erros analíticos com relação aos pontos estequiométricos; b) o excesso de íons “estranhos” em solução. Neste caso, a pureza do complexo é prejudicada e pode, em certas situações, interferir nas medidas potenciométricas do sistema Cu/ $\text{CuY}^{2-}$ . Por exemplo, na presença de íons cálcio e bário haveria a precipitação dos respectivos sulfatos destes cátions, levando a erros na determinação destes analitos.

Ressaltando que o indicador a ser utilizado deve ser um composto que demande certa pureza e que não interfira nas medidas em meio reacional, estes problemas podem ser contornados.

Diante disso, imaginou-se que uma reação quantitativa entre CuO e uma solução padrão  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  poderia levar a uma solução rigorosamente dentro da tal estequiometria molar 1:1, sem introduzir

ânions supérfluos, restando apenas íons sódio que acompanham o reagente  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Assim, foi realizada a síntese do complexo  $\text{CuY}^{2-}$  valendo-se da reação de um excesso de óxido de cobre(II), até o dobro do estequiométrico, com uma solução padrão de EDTA.



Esta reação não apresenta problemas de estequiometria e de íons “estranhos” em solução e a formação do complexo pode ser monitorada pela medida da acidez do meio. Porém, a reação é lenta, sendo este o único problema encontrado. À temperatura de 25 °C, mantendo-se agitação constante da mistura, o tempo de reação estimado foi de aproximadamente 96 h (4 dias). Entretanto, mantendo com aquecimento a uma temperatura de 85 °C, o tempo de reação caiu para 8 h, otimizando o processo de síntese.

Cálculos teóricos foram realizados, a fim de se obter uma estimativa de qual o valor do pH da solução ao final da reação. Nos cálculos das estimativas desconsideraram-se, como aproximação, as variações na força iônica do meio. Desta forma, pôde-se calcular a concentração do ligante livre no equilíbrio,  $[\text{Y}^{4-}]$ , a partir do inverso da constante de estabilidade,  $1/\beta_{\text{CuY}^{2-}}$ , do complexo de EDTA, levando em conta o efeito do íon comum devido ao  $\text{Cu}^{2+}$  no seguinte equilíbrio de dissociação:



Considerando que ao final da reação as concentrações das espécies envolvidas,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Y}^{4-}$ , são equimolares e que toda espécie  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  reagiu formando  $\text{CuY}^{2-}$  ( $\text{CuY}^{2-} = \text{H}_2\text{Y}^{2-} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), a concentração do ligante livre pode ser estimada pela seguinte relação:

$$\frac{1}{\beta_{\text{CuY}^{2-}}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CuY}^{2-}]} \quad (6)$$

$$[\text{Y}^{4-}]^2 = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{\beta_{\text{CuY}^{2-}}} \quad (7)$$

Por meio da Equação 7 obtém-se o valor de  $8,9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$  para a concentração do ligante livre no sistema. Esta concentração calculada permite obter o valor da acidez do sistema ao final da reação, que irá depender da hidrólise do ligante  $\text{Y}^{4-}$ . Com base na sua constante de hidrólise,  $K_{\text{H}}$ , e das relações abaixo é possível estimar qual será a concentração hidrogeniônica do meio.



$$K_{\text{H}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_4} \quad (9)$$

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{HY}^{3-}][\text{OH}^-]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Y}^{4-}]} \quad (10)$$

$$[\text{OH}^-] = ([\text{Y}^{4-}]K_{\text{H}})^{1/2} \quad (11)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (12)$$

Uma vez que o valor de  $K_{\text{H}}$  é de  $1,8 \times 10^{-4}$ , obtém-se ao final da reação entre óxido cúprico,  $\text{CuO}$  e EDTA,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  um valor de pH igual ou próximo a 7,1.

Cabe ressaltar que o valor assim calculado é apenas uma estimativa, já que não se levou em conta a força iônica do meio que irá

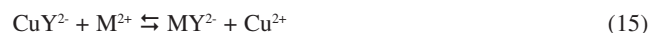
afetar os coeficientes de atividade, em especial aquele referente ao íon  $\text{Y}^{4-}$ , de carga elevada, em concordância com a lei de Debye-Hückel. No entanto, um valor de pH próximo a 7 é um indicativo de que o sistema entrou em equilíbrio sendo utilizado como parâmetro para determinar o término da reação.

### Princípio da resposta potenciométrica para cátions metálicos pelo novo sistema indicador proposto $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$

A definição da curva potenciométrica para cátions divalentes por meio do sistema  $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$  baseia-se nos seguintes equilíbrios envolvidos:



A soma dos equilíbrios 13 e 14 resulta no seguinte equilíbrio combinado:



A constante deste equilíbrio de troca,  $K_{\text{T}}$ , depende da relação  $\beta_{\text{MY}^{2-}}/\beta_{\text{CuY}^{2-}}$ :

$$K_{\text{T}} = \left( \frac{\beta_{\text{MY}^{2-}}}{\beta_{\text{CuY}^{2-}}} \right) = \frac{[\text{MY}^{2-}][\text{Cu}^{2+}]}{[\text{CuY}^{2-}][\text{M}^{2+}]} \quad (16)$$

O que ocorre neste caso é que a adição de EDTA irá diminuir a concentração do cátion metálico  $\text{M}^{2+}$ , deslocando a reação no sentido dos produtos, alterando as concentrações das espécies no equilíbrio e, portanto, deslocando a reação de dissociação do indicador  $\text{CuY}^{2-}$  levando a um aumento na concentração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  no equilíbrio, alterando, o potencial do eletrodo indicador. Neste sentido, o valor de  $\beta_{\text{MY}^{2-}}$  deve ser menor que  $\beta_{\text{CuY}^{2-}}$  para que a variação na concentração dos íons cobre (II) no equilíbrio combinado não seja quantitativa. A substituição de  $[\text{Cu}^{2+}]$  na equação de Nernst, em função das concentrações representadas em  $K_{\text{T}}$ , leva à seguinte equação para o eletrodo indicador, válida para cada ponto experimental da titulação de  $\text{M}^{2+}$  com EDTA:

$$E = E^{\circ} + 0,02958 \log K_{\text{T}} + 0,02958 \log \left( \frac{C_{\text{CuY}^{2-}}}{C_{\text{MY}^{2-}}} \right) + 0,02958 \log [\text{M}^{2+}] \quad (17)$$

sendo  $E^{\circ}$  o potencial condicional (formal) do sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  na força iônica do meio e  $C_{\text{CuY}^{2-}}/C_{\text{MY}^{2-}}$  a relação entre a concentração do complexo indicador  $\text{CuY}^{2-}$  com e a concentração total do complexo  $\text{MY}^{2-}$ , à medida que o titulante EDTA é adicionado a solução. O potencial,  $E$ , do eletrodo indicador está, portanto, diretamente relacionado com o valor da concentração da espécie  $\text{M}^{2+}$  no equilíbrio, em cada ponto da titulação.

### Respostas potenciométricas para os cátions metálicos $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Mn}^{2+}$

Nas titulações potenciométricas, soluções dos sais dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  foram tituladas com solução padrão de EDTA em meio de tampão acetato em pH igual a 4,8, sendo o potencial do sistema indicador  $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$  medido com relação ao eletrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{KNO}_3$   $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ ).

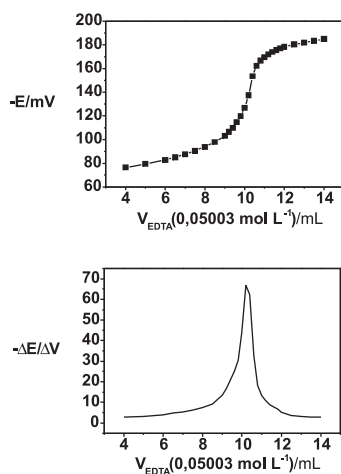
O tampão acetato foi escolhido, uma vez que os cátions metálicos estudados não formam complexos muito estáveis com íons acetato, não acarretando desvios nos volumes no ponto de equivalência. A proporção de 1:1 entre ácido acético/acetato foi utilizada obtendo-se um valor de pH de aproximadamente 4,8, permitindo-se alcançar maiores valores de constantes condicionais de formação dos complexos durante as titulações. A Tabela 1 apresenta os valores mínimos de pH para a existência de complexos entre EDTA e certos metais, já que os íons  $H^+$  funcionam como íons competidores.

**Tabela 1.** Titulabilidade de alguns cátions com EDTA em relação ao pH do meio<sup>4,11</sup>

pH mínimo em que o complexo existe	Metais Selecionados
1-3	Zr <sup>4+</sup> , Hf <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
4-6	Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup>
8-10	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>

A Figura 3 apresenta a curva potenciométrica e a respectiva curva derivativa para uma titulação de íons cobre com EDTA.

Observa-se uma curva potenciométrica não totalmente simétrica, mas bem definida com relação ao salto potenciométrico apresentando uma variação de potencial de aproximadamente 60 mV e volume do ponto de equivalência de  $10,29 \pm 0,05$  mL.

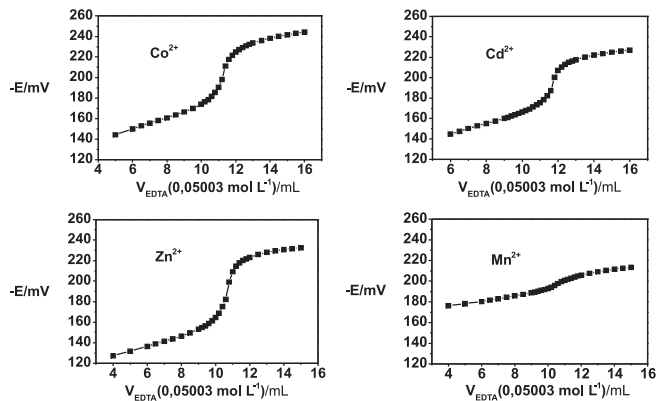


**Figura 3.** Curvas potenciométrica e derivativa da titulação de  $Cu^{2+}$  com EDTA em meio de tampão acetato pH 4,8

Na Figura 4 são apresentadas as curvas potenciométricas das titulações dos íons  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  com EDTA.

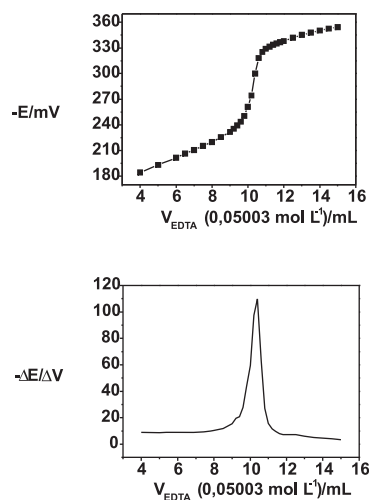
Para os íons cobalto, cádmio e zinco observam-se curvas potenciométricas não totalmente simétricas, porém com saltos potenciométricos bem definidos, com variação no potencial do sistema  $Cu/CuY^{2-}$  de aproximadamente 50 mV para cobalto e cádmio e 60 mV para zinco.

Já para os íons manganês não se obteve uma curva potenciométrica representativa. Dentre os cátions metálicos analisados, o manganês é o que apresenta o menor valor de constante de formação,  $6,2 \times 10^{13}$ , o que leva a uma também baixa constante de formação condicional, prejudicando a resposta potenciométrica do sistema<sup>3,11</sup>. Entretanto este problema pode ser contornado com a utilização de um sistema tamponante mais alcalino, como tampão TRIS-HCl, Figura 5. Neste caso, a curva potenciométrica apresen-



**Figura 4.** Curvas potenciométricas das titulações dos íons  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  com EDTA em meio de tampão acetato pH 4,8

tou boa definição e simetria obtendo-se, variação de potencial de aproximadamente 100 mV.



**Figura 5.** Curvas potenciométrica e derivativa da titulação de  $Mn^{2+}$  com EDTA em meio de solução tampão TRIS-HCl de pH 8,9

A título de comparação foram realizadas titulações potenciométricas dos íons cobre, zinco e cádmio utilizando o sistema  $Hg/HgY^{2-}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Estudo comparativo entre o novo sistema  $Cu/CuY^{2-}$  e o sistema  $Hg/HgY^{2-}$  em titulações potenciométricas de diferentes cátions metálicos

Cátion	$Cu/CuY^{2-}$		$Hg/HgY^{2-}$		Variação $Er_{(V_{eq})}$ /%
	$V_{eq}$ / mL	$-\Delta E / \Delta V$	$V_{eq}$ / mL	$-\Delta E / \Delta V$	
$Cu^{2+}$	10,29	~ 60	10,28	~ 200	0,09
$Cd^{2+}$	11,71	~ 50	11,71	~ 150	0,00
$Zn^{2+}$	10,68	~ 60	10,71	~ 160	0,28

Os resultados de volume de equivalência nas titulações dos cátions  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , utilizando o sistema  $Hg/HgY^{2-}$ , foram similares aos encontrados pelo sistema  $Cu/CuY^{2-}$ , apresentando diferenças entre os resultados menores que 0,5%. Por outro lado, ficou evidente que a magnitude da resposta potenciométrica para o sistema  $Hg/HgY^{2-}$  é maior que para o sistema  $Cu/CuY^{2-}$ . Porém, esta observação já era esperada, uma vez que a constante de formação do complexo  $HgY^{2-}$

é maior que a constante do  $\text{CuY}^{2-}$ , acarretando em constantes de equilíbrio de troca,  $K_1$  maiores para os analitos estudados, o que resultou em respostas com saltos de potenciais maiores.

Contudo, apesar da menor magnitude de resposta do sistema  $\text{Cu}/\text{CuY}^{2-}$ , em todos os casos analisados os saltos potenciométricos são bem nítidos possibilitando a obtenção do volume de equivalência por testes de 1ª e/ou 2ª derivada.

Há de se considerar que, apesar de apresentar bom desempenho para alguns cátions metálicos tituláveis em tampão fracamente ácido, o eletrodo de cobre apresenta algumas limitações em pH's mais baixos, por exemplo, nas titulações de  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , como se pode observar na Tabela 1. Nestes valores de pH pode ocorrer a oxidação da área ativa do eletrodo interferindo, desta forma, na determinação do analito específico.

## CONCLUSÕES

O sistema  $\text{Cu}/\text{Cu(II)-EDTA}$  apresentou-se com um bom desempenho nas titulações potenciométricas de alguns cátions metálicos, apresentando-se como uma excelente alternativa ao mercúrio devido ao baixo custo, facilidade de preparação, além da baixa toxicidade.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES e FAPESP pelos auxílios financeiros fornecidos.

## REFERÊNCIAS

1. Wheelwright, J. E.; Spedding, H. F.; Schwarzenbach, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 17.
2. Ackermann, H.; Prue, J. E.; Schwarzenbach, G.; *Nature* **1949**, *163*, 723.
3. Schwarzenbach, G.; Flaschka, H.; *Complexometric Titrations*, 2<sup>nd</sup> ed., Methuen and Co. Ltd.: Londres, 1969.
4. Schwarzenbach, G.; *Analyst* **1955**, *80*, 955.
5. Ringbom, A. Em *Complexation in Analytical Chemistry, A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods based on Complexation Reactions*; Spiro, T. G., ed.; Interscience: New York, 1963.
6. Martell, E. A.; Calvin, M. Em *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*; Bailar Jr., J. C., ed.; Prentice-Hall: New York, 1953.
7. Chaberek, S.; Martell, E. A. Em *Organic Sequestering Agents*; Gaylord, N. G.; Neilands, J. B., eds.; Wiley: London, 1959.
8. Martell, E. A.; Chaberek, S.; *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1962.
9. Welcher, F. J. Em *The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid*; Tyler, D. B., ed.; Van Nostrand: New York, 1957.
10. Flaschka, H. A.; *EDTA Titrations*, 2<sup>nd</sup> ed., Pergamon Press: Londres, 1964.
11. Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, K. J. M.; *Vogel: Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2002.
12. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2001.
13. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7<sup>th</sup> ed., Saunders College Publishing: New York, 1996.
14. Reilley, C. N.; Schmid, R. W.; Lamson, D. W.; *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 953.
15. Reilley, C. N.; Schmid, R. W.; Sadek, F. S.; *J. Chem. Educ.* **1959**, *36*, 555.
16. Blaedel, W. J.; Laessig, R. H.; *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 332.
17. Blaedel, W. J.; Laessig, R. H.; *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1255.
18. Blaedel, W. J.; Laessig, R. H.; *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 186.
19. Hannema, U.; Van Rossun, G. J.; Den Boef, G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1970**, *250*, 302.
20. Hutton, E. A.; Ogorevc, B.; Hocevar, S. B.; Weldon, F.; Smyth, M. R.; *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 707.
21. da Silva, P. H. P.; Oliveira, A.; de Medeiros, L. S.; Neves, E. F. de A.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 574.