

A DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO E MAGNÉSIO EM ROCHAS CARBONATADAS PELO MÉTODO DO EDTA

N. A. DA GLÓRIA, R. A. CATANI e T. MATUO*

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
Universidade de São Paulo — Piracicaba

RESUMO

São relatados os estudos à respeito do método quelatométrico, baseado no uso de solução do sal dissódico do ácido etileno diamino tetracético (EDTA), na determinação do cálcio e magnésio em rochas carbonatadas, através do emprêgo de duas técnicas de eliminação de interferências. Em uma delas, os interferentes foram separados mediante precipitação na forma de sulfeto, empregando-se solução de tiocetamida, na outra, as interferências foram eliminadas com auxílio de agentes complexantes auxiliares (KCN e trietanolamina). O método quelatométrico foi empregado, conforme as técnicas propostas, na análise de seis diferentes amostras de rochas carbonatadas. Os resultados obtidos através do emprêgo das citadas técnicas, foram comparados aos fornecidos pelos métodos usuais, isto é, o método permanganométrico para o cálcio e o gravimétrico para o magnésio.

INTRODUÇÃO

A determinação de cálcio e magnésio em rochas carbonatadas, e uma análise que quando conduzida pelos métodos usuais (permanganométrico para o cálcio e gravimétrico para o magnésio) ainda que precisa, torna-se muito morosa.

A determinação dos citados elementos, nos mais diversos materiais, através do emprêgo de sais do ácido etileno diamino tetracético (EDTA), é atualmente uma técnica de uso difundido e que apresenta resultados bastante satisfatórios, aliados a uma grande rapidez e simplicidade.

* Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas.

Na determinação de cálcio e magnésio em rochas carbonatadas, mediante a titulação dos citados cátions com solução de EDTA, a principal dificuldade consiste na presença de certos cátions interferentes (Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e outros), já que o ânion fosfato, que poderia interferir na citada análise (GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1965), ocorre nos citados materiais, em concentração muito baixa.

A eliminação dos citados interferentes pode ser feita de diferentes maneiras, sendo as mais comuns a precipitação (na forma de hidróxidos ou sulfetos) (GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1964), a utilização de agentes complexantes auxiliares (WELCHER, 1958; FLASCHKA, 1959; REILLEY, SCHMID & SADEK 1959), ou ainda mediante o emprêgo de resina de troca iônica (MASON, 1952; JENNES, 1953; VIRGILI & BADRINAS, 1965; ABDULLAH & RILEY, 1965).

Na determinação dos citados elementos em rochas carbonatadas, já foi empregada a técnica de precipitação dos interferentes na forma de hidróxidos (BANECWIZ & KENNER, 1952) e a complexação de alguns interferentes com solução de KCN (CHENG, KURTZ & BRAY, 1952).

WELCHER (1958) cita alguns estudos já efetuados, em que procurou-se confrontar os resultados fornecidos pelo método do EDTA, na análise dos citados elementos em rochas carbonatadas, com aqueles fornecido pelos métodos oficiais. Tais estudos, demonstraram que a técnica em apreço é bastante satisfatória.

No presente trabalho foram estudados dois processos para a eliminação das mencionadas interferências. Em um deles, procurou-se efetuar a separação dos interferentes, precipitando-os na forma de sulfeto, mediante o emprêgo de solução de tiocetamida em meio alcalino (REILLEY, 1960). A outra técnica consistiu no emprêgo de agentes complexantes auxiliares (KCN e trietanolamina).

Os resultados fornecidos por ambas as técnicas foram comparados aos obtidos quando se fez a determinação do cálcio pelo método permanganométrico e a do magnésio pelo método gravimétrico, baseado na pesagem do pirofosfato de magnésio.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material foi constituído de seis amostras de rochas carbonatadas, cujas características são apresentadas no quadro I.

Quadro I — Características das rochas carbonatadas apresentadas

Amostra	Perda ao rubro %	Resíduo insolúvel %	Sesquióxidos %	Mn %	PO ₄ %
QA 2	29,35	19,56	2,40	0,13	0,08
QA 6	41,81	0,99	1,00	0,03	0,04
QA 7	41,25	11,38	0,95	0,08	0,04
QA 8	43,00	6,97	1,99	0,13	0,04
QA 54	42,73	3,01	1,75	0,03	0,04
QA 55	42,07	5,09	6,13	1,29	0,05

Reativos

Dos reativos utilizados, merecem menção especial os seguintes:

Solução 0,01 M de etileno diamino tetracetato dissódico (EDTA). O sal dissódico dihidratado do ácido etileno diamino tetracético foi seco a 70-80°C durante duas horas e deixado esfriar em dessecador. Foram transferidos 3,7225 g do sal seco para o balão volumétrico de 1000 ml e o volume foi completado com água desmineralizada.

Solução de Eriocromo Negro T a 0,5%. Foram pesados 125 mg do sal e dissolvidos em 12,5 ml de trietanolamina e 12,5 ml de álcool metílico.

Solução de Eriocromo Azul Negro R (CALCON) a 0,5% Foram pesados 100 mg do sal e dissolvidos em 10 ml de trietanolamina e 10 ml de álcool metílico.

Solução "tampão" ph 10. Foram adicionados 70 g de NH₄Cl a 580 ml de NH₄OH (densidade 0,91), e o volume foi completado a 1000 ml com água destilada.

Solução 1 M de tiocetamida. Foram pesados 15,026 g da substância (CH₃CSNH₂) e dissolvidos em 200 ml de água destilada.

MÉTODOS :

Métodos de referência

A determinação do cálcio (pelo método permanganométrico) e do magnésio (pelo método gravimétrico) seguiram, em linhas gerais, as técnicas descritas por KOLTHOFF & SANDELL (1952) e HILLEBRAND et al. (1953).

A amostra de rocha carbonatada, apresentando um grau de finura menor que 0,149 mm (correspondente à peneira n

100 da ASTM), foi submetida ao tratamento, a quente, com solução de HCl (1 + 1), e uma vez solubilizados o cálcio e magnésio, foi separado o resíduo insolúvel e o volume foi completado a 250 ml. Foi tomada a alíquota correspondente, eliminados os sesquióxidos e determinados cálcio e magnésio, conforme descrevem os autores já citados.

Método quelatométrico

Preparo do extrato — A preparação do extrato para a determinação quelatométrica, foi realizada dissolvendo-se 0,500 g da rocha carbonatada, com o grau de finura já descrito, em 10 ml de solução de HCl (1 + 1), contendo 10 gotas de HNO₃. Esse material permaneceu em ebulição por cinco minutos, em seguida, foi filtrado para balão volumétrico de 100 ml e o volume foi completado com água destilada.

Técnica baseada na precipitação com tiocetamida

Dez mililitros do extrato, foram transferidos para frasco de Erlenmeyer de 125 ml, acrescentados mais ou menos 50 mililitros de água destilada, 2 gotas de solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1%, 2 ml de solução de tiocetamida 1 M e solução de NH₄OH (1 + 3), até a viragem do indicador. Em seguida, foram acrescentados 3 ml de solução tampão pH 10 e o material foi deixado em chapa aquecedora, a 70-80°C, durante mais ou menos 15 minutos. A seguir, o material foi filtrado, recebido em balão volumétrico de 100 ml e depois de frio, o volume foi completado com água destilada.

Para a determinação do cálcio, foram transferidos 20 ml dessa solução para Erlenmeyer de 250 ml, acrescentados mais ou menos 100 ml de água destilada, 3 ml de solução de NaOH a 20%, 6 gotas de solução de calcon a 0,5% e titulados com solução de EDTA 0,01 M até a obtenção da cor azul puro estável.

A determinação do cálcio mais magnésio, foi realizada tomando-se outra alíquota de 20 ml, que foi transferida para frasco de Erlenmeyer de 250 ml, acrescentou-se água destilada até um volume de mais ou menos 100 ml, 3 ml de solução tampão pH 10, 3 gotas de solução de Eriocromo Negro T a 0,5% e titulou-se com solução de EDTA 0,01 M, até obtenção da cor azul puro estável. O volume gasto nesta titulação menos o volume gasto na titulação anterior (titulação do cálcio), fornece o volume de solução de EDTA, consumidos para complexar o magnésio existente na alíquota titulada.

Técnica baseada na complexação dos interferentes

Dez mililitros do extrato, foram transferidos para balão volumétrico de 10 ml e o volume foi completado com água destilada.

Uma alíquota de 20 ml dessa solução foi transferida para frasco de Erlenmeyer de 250ml, foram acrescentados mais ou menos 100 ml de água destilada, e os seguintes reativos, pela ordem e seguidos de ligeira agitação: 3 ml de solução de NaOH a 20%, 10 gotas de trietanolamina, 2 ml de solução de KCN a 5% e 6 gotas de solução de calcon a 0,5%. A titulação foi realizada com solução de EDTA 0,01 M, até a obtenção da cor azul puro estável.

Outra alíquota de 20 ml de solução, foi transferida para frasco de Erlenmeyer de 250 ml, acrescentou-se água destilada até um volume de mais ou menos 100 ml e mais os seguintes reativos, pela ordem e seguidos de ligeira agitação: 5 ml de solução "tampão" pH 10, 10 gotas de trietanolamina, 2 ml de solução de KCN a 5% e 3 gotas de solução de Eriocromo Negro T a 0,5%. A titulação, com solução de EDTA 0,01 M, foi realizada da forma já descrita. O volume gasto nessa titulação, menos o volume gasto na titulação anterior (titulação do cálcio) fornece o volume de solução de EDTA, consumido pelo magnésio, existente na alíquota titulada.

Em qualquer uma das técnicas descritas, o volume da solução de EDTA, consumido na titulação do cálcio, multiplicado pelo fator 5,60, fornece a porcentagem de CaO, no material analisado. De maneira similar, o volume de solução de EDTA, consumido na titulação do magnésio, multiplicado pelo fator 4,02, fornece a porcentagem de MgO no material analisado.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos na determinação do cálcio e magnésio em rochas carbonatadas, pelo método do EDTA, quando se empregam as técnicas descritas, podem ser comparados com aqueles obtidos pelos métodos de referência, através dos resultados apresentados nos quadros II e III.

Quadro II — Determinação da porcentagem de CaO, em rochas carbonatadas, pelo método permanganométrico e pelos métodos quelatométricos (média de 5 repetições)

Amostras		METODOS						
		Permanganométrico		EDTA, com tiocetamida		EDTA, com complexantes auxiliares		
		% CaO	C.V.	% CaO	C.V.	% CaO	C.V.	
QA 2	0,083	0,66	28,112	± 0,071	0,56	28,386	± 0,059	0,47
QA 6	55,726 ± 0,092	0,37	54,936	± 0,105	0,43	55,272	± 0,123	0,50
QA 7	27,306 ± 0,087	0,71	27,323	± 0,114	0,93	27,328	± 0,560	0,56
QA 8	28,532 ± 0,045	0,35	28,504	± 0,105	0,82	28,392	± 0,104	0,36
QA 54	35,536 ± 0,000	0,00	35,672	± 0,114	0,71	35,616	± 0,140	0,88
QA 55	30,158 ± 0,087	0,65	30,520	± 0,127	0,93	31,080	± 0,218	1,57

Os resultados dos quadros II e III referem-se à média, erro padrão da média e coeficiente de variação para cinco determinações de CaO e MgO, em uma mesma amostra, pelos três métodos citados e correspondendo cada determinação a uma pesagem diferente.

Pelos dados apresentados, observa-se que os resultados da determinação de CaO, por qualquer um dos métodos, apresentam precisão satisfatória, e os obtidos através dos métodos em estudo, são comparáveis aos fornecidos pelo método de referência (permanganométrico).

Quadro III — Determinação de MgO em rochas carbonatadas
 método gravimétrico e pelos métodos quelatométricos
 (média de 5 repetições)

Amostras	Gravimétrico		EDTA, com tiocetamida		EDTA, com complexantes auxiliares	
	% MgO	C.V.	% MgO	C.V.	% MgO	C.V.
QA 2	20,084 ± 0,174	1,94	17,176 ± 0,186	2,42	19,950 ± 0,147	1,64
QA 6	0,434 ± 0,031	16,13	0,440 ± 0,040	20,23	0,400 ± 0,000	0,00
QA 7	19,436 ± 0,107	1,23	18,782 ± 0,152	1,81	19,550 ± 0,161	1,84
QA 8	0,126 ± 0,144	0,84	19,950 ± 0,075	0,84	19,950 ± 0,075	0,84
QA 54	16,376 ± 0,109	1,49	15,644 ± 0,163	2,33	16,206 ± 0,186	2,57
QA 55	16,978 ± 0,100	1,32	15,560 ± 0,116	1,67	16,360 ± 0,160	2,19

Na determinação da porcentagem de MgO nota-se que os resultados também apresentam uma precisão razoável. Porém, quando se comparam os resultados fornecidos pelo método de referência (gravimétrico), com aqueles obtidos através dos métodos em estudo, observa-se que as determinações realizadas com o método do EDTA e empregando precipitação com tiocetamida, forneceram resultados algo inferiores. Tal fato, provavelmente se dá, devido a uma co-precipitação de magnésio, porquanto essa diferença torna-se maior nos calcários apresentando mais elevada porcentagem de sesquióxidos.

Deve ser salientado que dentre as três técnicas emprega-

das, para qualquer um dos cations analisados, a que permitiu maior rapidez nas análises, foi a que empregou titulação com EDTA, usando apenas agentes complexantes auxiliares.

Outro fato que merece menção especial, é que mesmo na análise das amostras contendo uma porcentagem de manganês considerada bastante elevada, não houve qualquer inconveniente na aplicação da técnica baseada apenas no uso de agentes complexantes auxiliares. Isso decorre do fato que, devido ao efeito de diluição, a quantidade de manganês presente na solução a ser titulada, não atingiu o nível considerado crítico, ou seja, 200 microgramas de Mn^{2+} (GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1965).

Deve ainda ser ressaltado, que a utilização de soluções dos indicadores (calcon e eriocrimo negro T), preparadas conforme descrito, isto é, contendo trietanolamina, permitiu uma maior conservação dos reativos e conseqüentemente uma melhor percepção do ponto final de titulação.

CONCLUSÕES

Os dados obtidos neste trabalho, permitem concluir que .

a) Os métodos quelatométricos de determinação do cálcio, baseado no emprego do EDTA e através das técnicas de precipitação com tiocetamida e do uso de complexantes auxiliares, são bastante precisos, e os seus resultados se equivalem aos obtidos com o método permanganométrico.

b) A determinação do magnésio, mediante titulação desse cátion com solução de EDTA e com separação dos interferentes por precipitação com tiocetamida, fornece resultados inferiores aos obtidos pelo método de referência (gravimétrico), principalmente quando se trata de material com elevada porcentagem de sesquióxidos. O mesmo não sucede quando se emprega o método do EDTA e a complexação dos interferentes, sendo que neste caso, os resultados são comparáveis aos obtidos com o método gravimétrico.

c) O método do EDTA, aplicado com a técnica de complexação de interferentes, da maneira como é proposto, facilita a análise dos dois elementos, tornando-a mais rápida, e pode substituir, com vantagem, os métodos tradicionais.

SUMMARY

This paper describes a study on the determination of calcium and magnesium in limestone, employing a chelatometric method (by EDTA titration).

Two techniques for the elimination of the principal interferences were applied. One is based on the precipitation of the interferences with thiocetamide, the other in the complexation of interferences by addition of auxiliary complexing agents (KCN and triethanolamine).

In order to compare the chelatometric (based in the proposed techniques) and the permanganometric (for calcium) and gravimetric (for magnesium) methods, for determining these elements, five replications of six different samples of limestones were analysed by the different methods used.

The results of the determination of calcium by the chelatometric were in good agreement with the results by permanganometric method, for all the techniques employed.

In the determination of magnesium, the precipitation with thiocetamide, in analysis of limestone with high percentage of combined oxides, was not good, causing lower results. The technique proposed for the EDTA method (employing auxiliary complexing agents) gives results comparables with the data obtained by the gravimetric method.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- ABDULAH, M. I. & J. P. RILEY, 1965 — The titrimetric determination of calcium and magnesium in silicates rocks. *Anal. Chim. Acta* 33: 391-396.
- BANEWICZ, J. J. & C. T. KENNER, 1952 — Determination of calcium and magnesium in limestones and dolomite. *Anal. Chem.* 24: 1186-1187.
- CHENG, K. L., T. KURTZ & R. H. BRAY, 1952 — Determination of calcium, magnesium and iron in limestones. *Anal. Chem.* 24: 1640-1641.

- FLASCHKA, H. A., 1959 — **EDTA tritrations**, New York, The MacMillan Company, 138 pp.
- GLÓRIA, N. A. DA, R. A. CATANI & T. MATUO, 1964 — Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio "trocável" do solo. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"* 21: 220-228.
- GLÓRIA, N. A. DA, R. A. CATANI & T. MATUO, 1961 — Determinação de cálcio e magnésio em plantas, pelo método do EDTA. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"* 22: 154-171.
- HILLEBRAND, W. F., G. E. F. LUNDELL, H. A. BRIGHT & J. I. HOFFMAN, 1953 — **Applied inorganic analysis**, 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., 1034 pp.
- JENNES, R., 1953 — Titration of calcium and magnesium in milk and milk fraction with ethylenediamine tetraacetate. *Anal Chem.* 25: 966-968.
- KOLTHOFF, I. M. & E. B. SANDELL, 1952 — **Textbook of quantitative inorganic analysis**, 3rd ed. New York, The MacMillan Company, 759 pp.
- MASON, A. C., 1912 — The determination of small amounts of calcium in plant material. *Analyst* 77: 529-533.
- REILLEY, C. N., R. W. SCHMID & F. S. SADEK, 1959 — Chelation approach to analysis. II — Illustrative experiments. *J. Chem Ed.* 36: 619-626.
- VIRGILI, J. M. & A. BADRINAS, 1965 — Chelatometric determination of Mg in the presence of small amounts of calcium. *Inform. Quim. Anal.* 19: 180-182.
- WELCHER, F. J., 1958 — **The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid**, 2nd ed., Princeton, New Jersey, D. Van Nostrand Company Inc., 366 pp.