

Devem-se destacar as considerações feitas na aula anterior, sobre como as *relações das espécies em equilíbrio* são fundamentais para o entendimento dos métodos de complexação, entendendo-se como tal não apenas os processos titulométricos, mas, também:

- *Separações Químicas,*
- *Gravimetria,*
- *Métodos Instrumentais baseados em formação de íons complexos*

Consideram-se as titulações complexométricas importantes ferramentas analíticas baseadas em reações de formação de íons complexos.

Titulação complexométrica: um íon metálico reage com um ligante adequado para formar um complexo, e o P.E. é determinado por um indicador ou por um método instrumental apropriado.

TIPOS DE TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS

Além da subdivisão de aplicações considerando-se o número de ligantes (característica do ligante como monodentado ou polidentado), as titulações de complexação podem ser classificadas em:

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS ESPECÍFICAS

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS NÃO ESPECÍFICAS

As primeiras envolvem um conjunto de procedimentos analíticos clássicos como o Método de LIEBIG - DENIGES, proposto em 1851 pelo primeiro autor e modificado posteriormente, em 1903, pelo segundo autor, visando a análise de cianeto com íons Ag(I) . Inclui-se nesta categoria o método de determinação de haletos (cloreto, brometo e tiocianato) com o Hg(II) e outros métodos analíticos importantes.

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS DIRETAS

- a. Velocidade de reação lenta do metal com o ligante.
- b. Impossibilidade de manutenção da espécie de interesse analítico na forma solúvel.
- c. Falta de condições de se escolher um indicador adequado para sinalizar o ponto final.

Alguns casos de sucesso (como a titulação de cálcio e magnésio em águas) merecem considerações especiais. São procedimentos consagrados e largamente empregados em Química Analítica, especialmente no controle de dureza temporária ou permanente da água.

TIPOS DE TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS

As titulações complexométricas não específicas, envolvem ligantes com grau de seletividade baixo, mas que alcançam grandes potencialidades com o controle do meio reacional, estando nesta categoria os métodos de titulação com o EDTA ou ligantes correlatos, empregando indicadores complexométricos, que também podem ser específicos ou metalolocrômicos.

Do ponto de vista de aplicações as titulações complexométricas não específicas podem ser ainda classificadas em:

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS DIRETAS

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS DE DESLOCAMENTO

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS DE RETORNO

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS DIRETAS

- As titulações diretas não respondem pela maior parte das aplicações (com êxito) empregando-se complexometria, embora mais de trinta íons formarem complexos estáveis, só com o ligante EDTA.
- As aplicações diretas requerem controle do meio para que se aumente o grau de seletividade, sendo a acidez o principal parâmetro de controle operacional.
- Alguns metais formam complexos estáveis em meio ácido, outros em meio alcalino.

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS DE RETORNO OU INDIRETAS

- ❖ Há cátions metálicos que, sob determinadas condições do meio, formam complexos estáveis com o EDTA. Estes íons podem ser candidatos fortes a viabilização de titulação indireta ou de retorno.
- ❖ Nestas aplicações, usa-se um excesso de ligante e emprega-se uma solução padronizada de um íon “fraco” incapaz de provocar deslocamentos do ligante mais fortemente unido à espécie analítica .
- ❖ Estas aplicações complexométricas também requerem o conhecimento das melhores condições de formação do complexo com o ligante colocado em excesso, por ex: o ajuste de um meio tamponado em um valor de pH correto para a utilização de um indicador metalocrômico.

EXEMPLO

O Ni^{2+} pode ser analisado por uma titulação de retorno, usando-se uma solução padrão de Zn^{2+} , em pH 5,5, com o indicador apropriado. Uma solução contendo 25,00 mL de uma solução de Ni^{2+} em HCl diluído é tratada com 25,00 mL de uma solução de Na_2EDTA $0,05283 \text{ mol L}^{-1}$. A solução é neutralizada com NaOH , e o pH é ajustado para 5,5 com o tampão de acetato. A solução torna-se amarela quando algumas gotas do indicador são adicionadas. A titulação com uma solução de Zn^{2+} $0,02299 \text{ mol L}^{-1}$ consumiu 17,61 mL para atingir a cor vermelha no ponto final. Qual a concentração molar do Ni^{2+} na solução desconhecida?

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS DE DESLOCAMENTO

Um determinado íon pode formar um excelente complexo (estável e viável cineticamente) com EDTA, mas não permitir o uso de uma reação indicadora adequada para se detectar o ponto final complexométrico. Nessas circunstâncias, pode ser empregada uma solução de um complexo menos estável como substituinte da espécie analítica. Ocorre então o deslocamento do metal substituinte pela espécie analítica, permitindo o uso de uma reação indicadora disponível (adequada para o metal deslocado em equilíbrio).

Situações de contorno quanto ao pH, devem ser consideradas evitando-se a precipitação de possíveis hidróxidos com o íon de interesse analítico bem como se adequar o meio reacional para a substituição dos íons metálicos.

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS DE DESLOCAMENTO

Para os íons, como o Hg^{2+} , que não têm indicador satisfatório, uma titulação de deslocamento pode ser a alternativa. Nesse caso, o Hg^{2+} é tratado com um excesso de $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$ para deslocar o Mg^{2+} , que é posteriormente titulado com uma solução-padrão de EDTA.



Neste caso, para que o deslocamento de Mg^{2+} a partir do $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$ seja possível, a constante de estabilidade do $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$ deve ser maior do que a do $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$.

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS DE DESLOCAMENTO

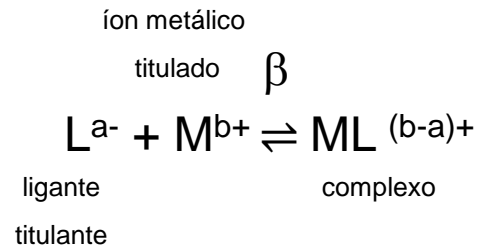
O principal requisito para o êxito de uma reação de deslocamento é a necessidade de uma diferença muito grande entre constantes de estabilidade dos dois complexos, ou seja, o complexo a ser formado por substituição deve ser muito mais estável do que o formado pelo íon substituinte.

Qualquer abordagem sobre métodos de titulação complexométrica, requer, primeiramente, uma visão geral sobre as curvas de titulação empregando ligantes complexométricos.

O progresso de uma titulação complexométrica é geralmente ilustrado por uma curva de titulação, que é normalmente um gráfico de $pM = -\log [M]$ em função do volume de titulante adicionado.

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS

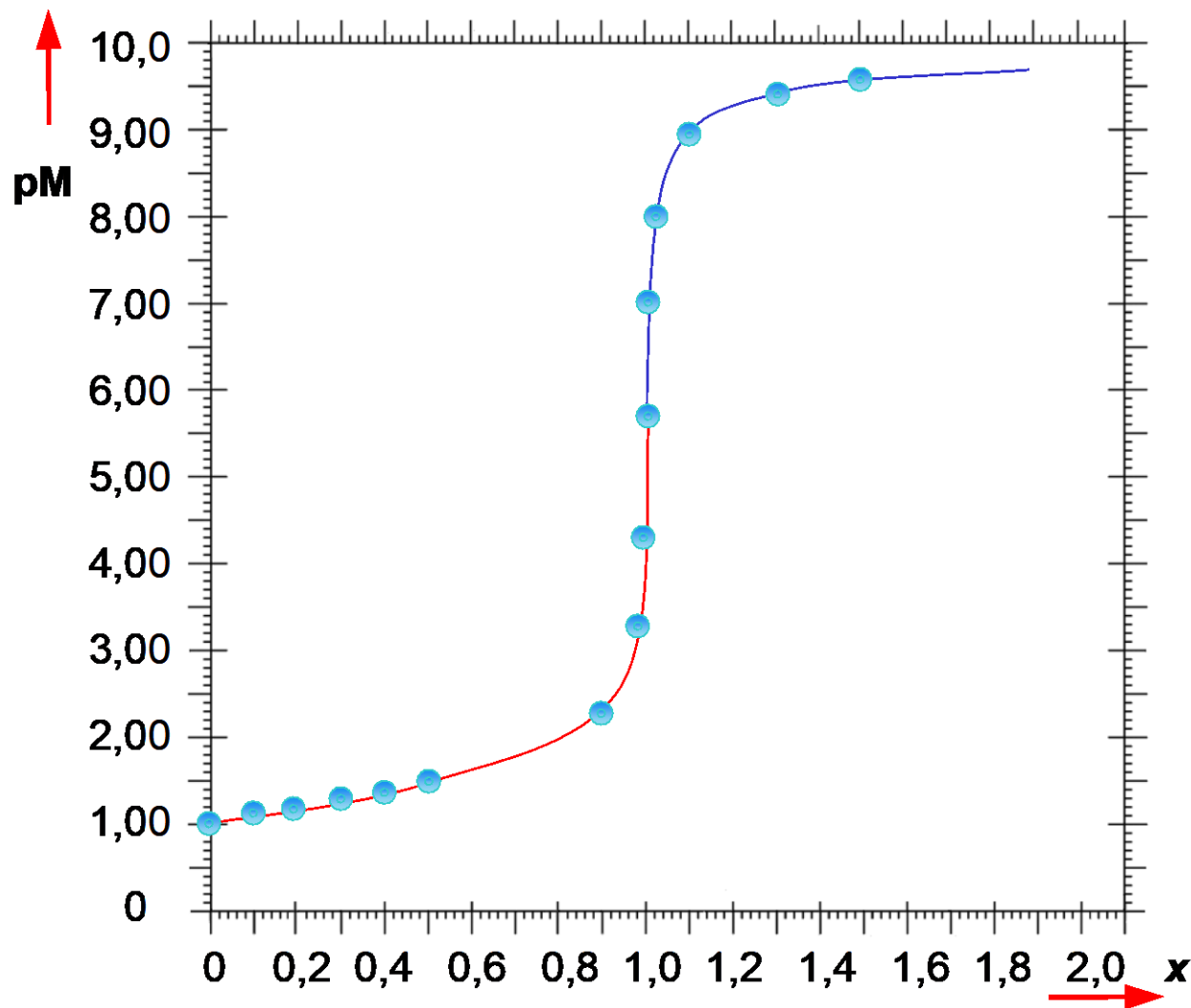
Os ligantes inorgânicos mais simples são unidentados, os quais podem formar complexos de baixa estabilidade e gerar P.F. de titulação difíceis de serem observados.



A essa reação, deve-se sempre imaginar a existência de uma reação indicadora ocorrendo com a sinalização do ponto final complexométrico por meio de um sinalizador operacional do fim da reação de complexação. Considerando-se apenas a reação de titulação, a Lei da Ação das Massas aplicada ao sistema mostra:

$$\beta = \frac{[ML^{(b-a)+}]}{[M^{b+}][L^{a-}]}$$

CURVAS DE TITULAÇÃO

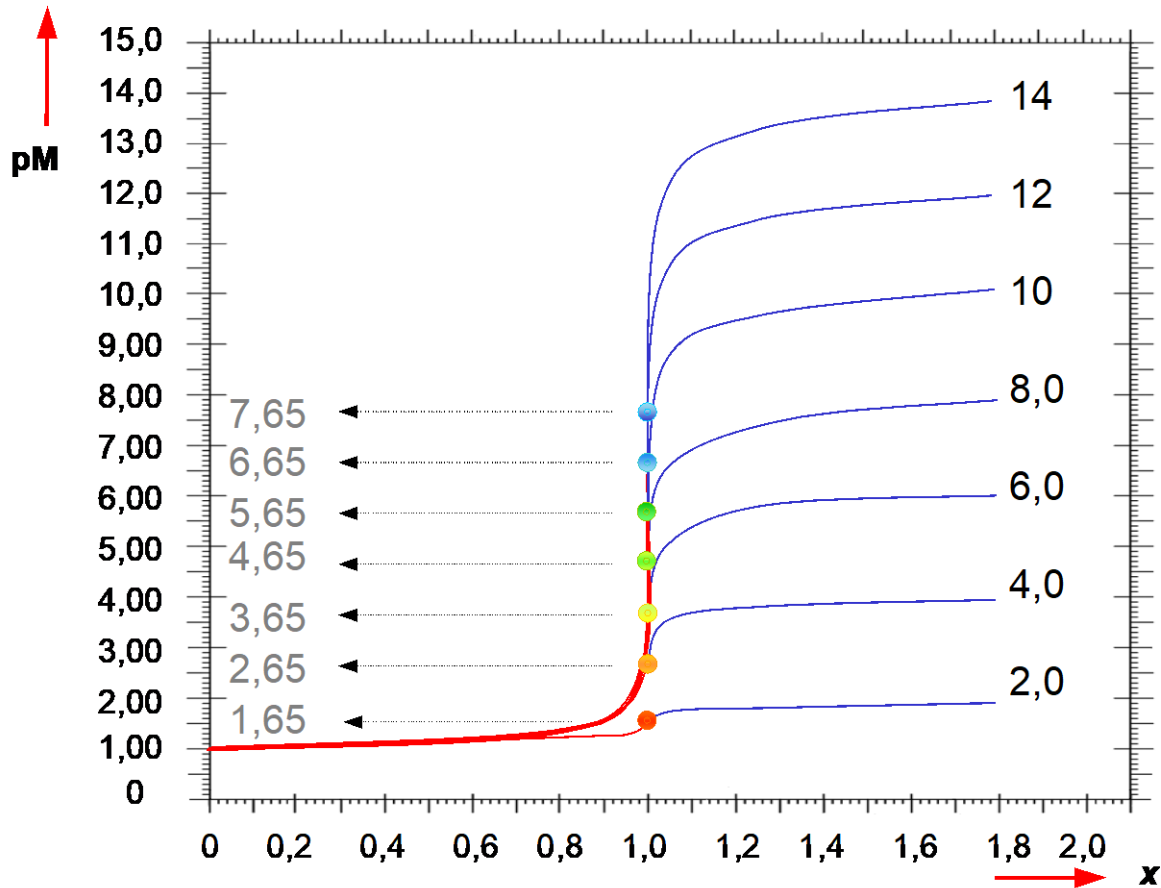


Curva de titulação genérica de um íon metálico M^{b+} $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com um ligante L^{a-} $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, com $\beta = 1,0 \times 10^{10}$.

x = fator de conversão do metal em complexo, $x < 1,0 \rightarrow$ antes do P.E. e $x > 1,0 \rightarrow$ após o P.E.

CURVAS DE TITULAÇÃO

Um aspecto a ser observado na curva de titulação complexométrica, é sobre o valor da constante de estabilidade, β .



Curvas de titulação genéricas de um íon metálico M^{b+} $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com um ligante L^a $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, com β variando entre $1,0 \times 10^2$ e $1,0 \times 10^{14}$.

LIGANTES MULTIDENTADOS

São úteis nas titulações complexométricas porque:

- fornecem reações mais completas com os íons metálicos
- apresentam uma única etapa
- proporcionam uma variação de pM mais pronunciada no ponto final da titulação

A - MD (D é tetradentado)

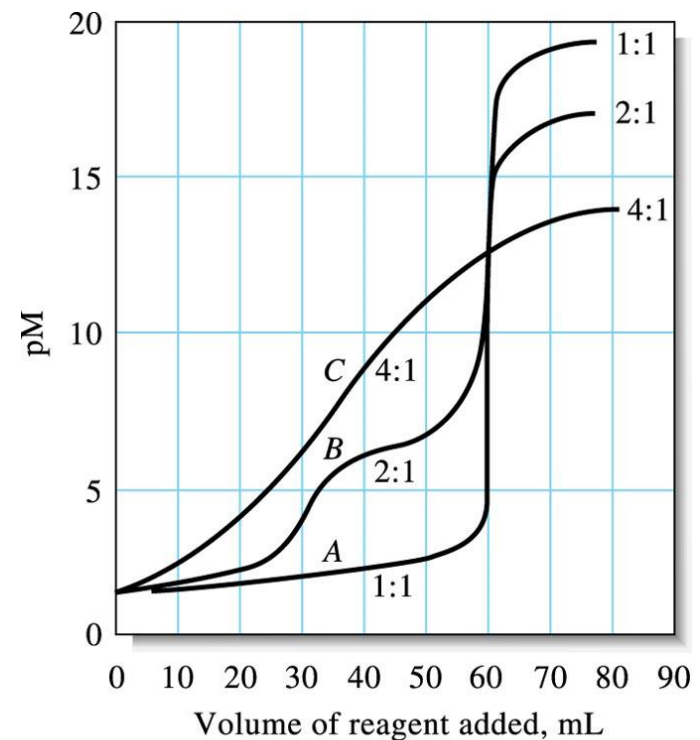
$$\beta_1 = 10^{20}$$

B - MB₂ (B é bidentado)

$$K_1 = 10^{12} \text{ e } K_2 = 10^8$$

C - MA₄ (A é monodentado)

$$K_1 = 10^8; K_2 = 10^6; K_3 = 10^4; K_4 = 10^2$$



APLICAÇÕES

A titulação complexométrica mais amplamente utilizada que emprega um ligante monodentado é a titulação de cianeto com AgNO_3 . Esse método envolve a formação do $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

TABLE 17-1

Typical Inorganic Complex-Forming Titrations

Titrant	Analyte	Remarks
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Br^- , Cl^- , SCN^- , CN^- , thiourea	Products are neutral Hg(II) complexes; various indicators used
AgNO_3	CN^-	Product is $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$; indicator is I^- ; titrate to first turbidity of AgI
NiSO_4	CN^-	Product is $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$; indicator is I^- ; titrate to first turbidity of AgI
KCN	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+}	Products are $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, and $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$; various indicators used

TITULAÇÃO COM EDTA

Objetivo: encontrar a concentração do cátion em função da quantidade de titulante (EDTA) adicionado.

Antes do P.E. : o cátion está em excesso.

Região próxima e após o P.E. : as constantes de formação condicional do complexo devem ser utilizadas para calcular a concentração do cátion.

CURVAS DE TITULAÇÃO

Titulação de 50,00 mL de uma solução de Ca^{2+} 0,00500 mol L⁻¹
com EDTA 0,0100 mol L⁻¹ em pH 10,0

Cálculo da constante condicional

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}]} \times \frac{1}{C_T}$$
$$= 0,35 \times 5,0 \times 10^{10} = 1,75 \times 10^{10}$$

CURVAS DE TITULAÇÃO

Titulação de 50,00 mL de uma solução de Ca^{2+} 0,00500 mol L⁻¹
com EDTA 0,0100 mol L⁻¹ em pH 10,0

Antes do P.E.:

-fonte de Ca^{2+} : excesso não titulado e proveniente da dissociação do complexo (igual a c_T , EDTA não complexado)

Adição de 10,00 mL de EDTA:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}_{\text{inicial}}} - n_{\text{Ca}^{2+}_{\text{reagiu}}}}{V_T} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pCa} = 2,60$$

No P.E. (25,00 mL):

$$[Ca^{2+}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = c_T$$

$$[CaY^{2-}] = cCaY^{2-} - [Ca^{2+}] = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Muito pequena

$$K' = \frac{3,33 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}]^2} = 1,75 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = 4,36 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pCa = 6,36$$

Após o P.E. (35,00 mL):

$$[CaY^{2-}] = \frac{n_{Ca^{2+} inicial}}{V_T} = 2,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{EDTA} = \frac{n_{EDTA_{adicionado}} - n_{EDTA_{reagiu}}}{V_T} = 1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \cong c_{CaY^{2-}}$$

$$K' = \frac{2,94 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \times 1,18 \times 10^{-3}} = 1,75 \times 10^{10}$$

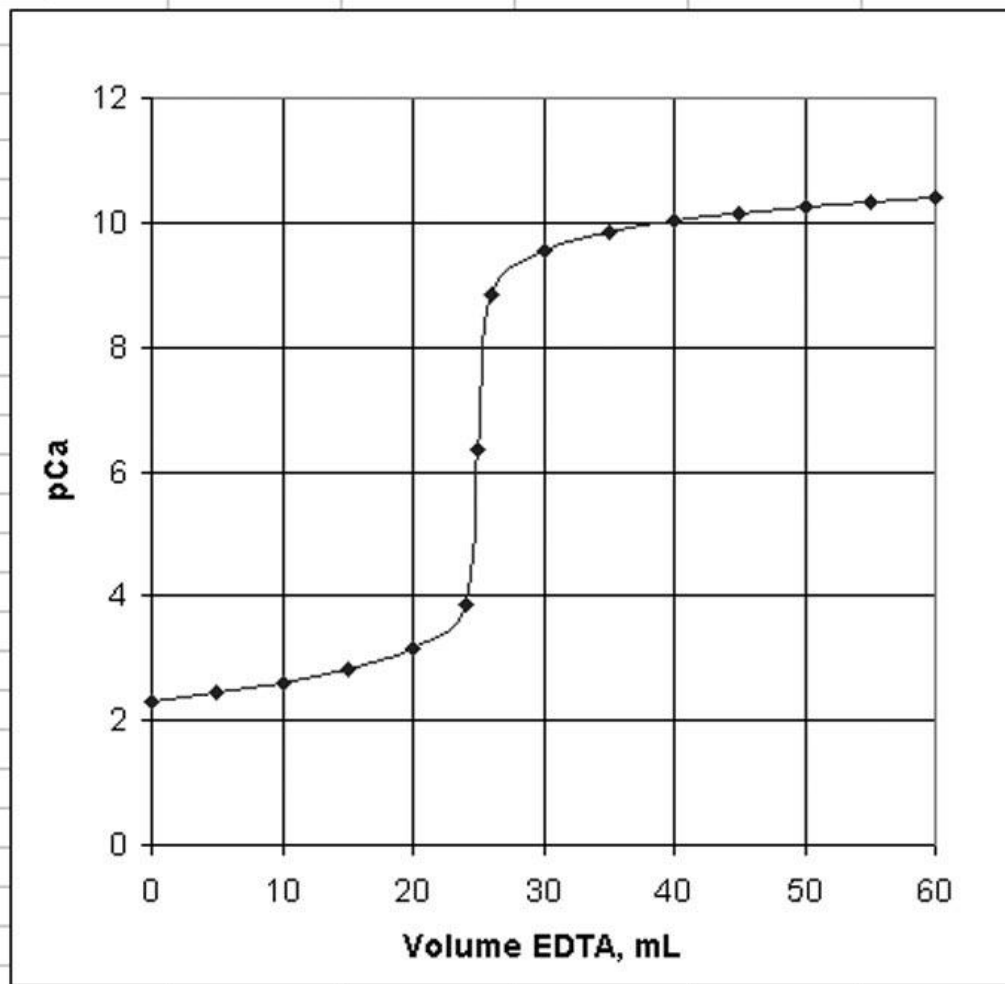
$$c_T = c_{EDTA} + [Ca^{2+}] \cong c_{EDTA}$$

$$[Ca^{2+}] = 1,42 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

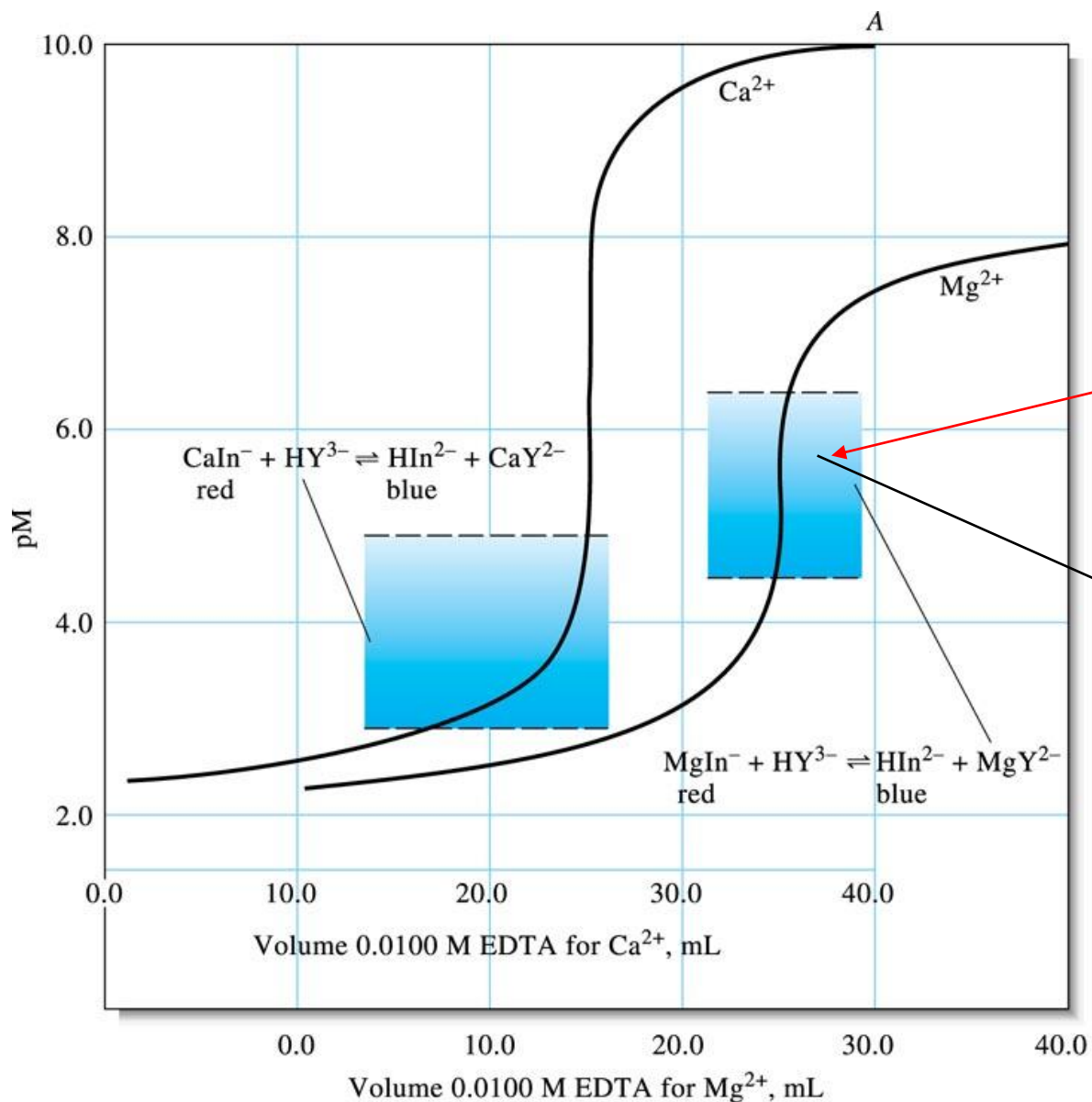
$$pCa = 9,85$$

CURVAS DE TITULAÇÃO

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Titration of 50.00 mL 0.00500 M Ca²⁺ with 0.0100 M EDTA at pH 10.00										
2	K'_{CaY}	1.75E+10		Initial $c_{Ca^{2+}}$	0.0050						
3	Vol. Ca ²⁺ , mL	50.00		c_{EDTA}	0.0100						
4	Vol. EDTA, mL	[Ca²⁺]	[CaY²⁻]	c_T	pCa						
5	0.00	0.0050			2.30						
6	5.00	3.64E-03			2.44						
7	10.00	2.50E-03			2.60						
8	15.00	1.54E-03			2.81						
9	20.00	7.14E-04			3.15						
10	24.00	1.35E-04			3.87						
11	25.00	4.36E-07	0.003333		6.36						
12	26.00	1.43E-09	0.003289	0.000132	8.85						
13	30.00	2.86E-10	0.003125	0.000625	9.54						
14	35.00	1.43E-10	0.002941	0.001176	9.85						
15	40.00	9.52E-11	0.002778	0.001667	10.02						
16	45.00	7.14E-11	0.002632	0.002105	10.15						
17	50.00	5.71E-11	0.002500	0.002500	10.24						
18	55.00	4.76E-11	0.002381	0.002857	10.32						
19	60.00	4.08E-11	0.002273	0.003182	10.39						
20	Documentation										
21	Cell B6=(B3*E2-A6*E3)/(B3+A6)										
22	Cell B11=SQRT(((B3*E2)/(B3+A11))/B2)										
23	Cell B12=C12/(D12*B2)										
24	Cell C11=(B3*E2)/(B3+A11)										
25	Cell D12=(A12*E3-B3*E2)/(B3+A12)										
26	Cell E5=-LOG10(B5)										



CURVAS DE TITULAÇÃO



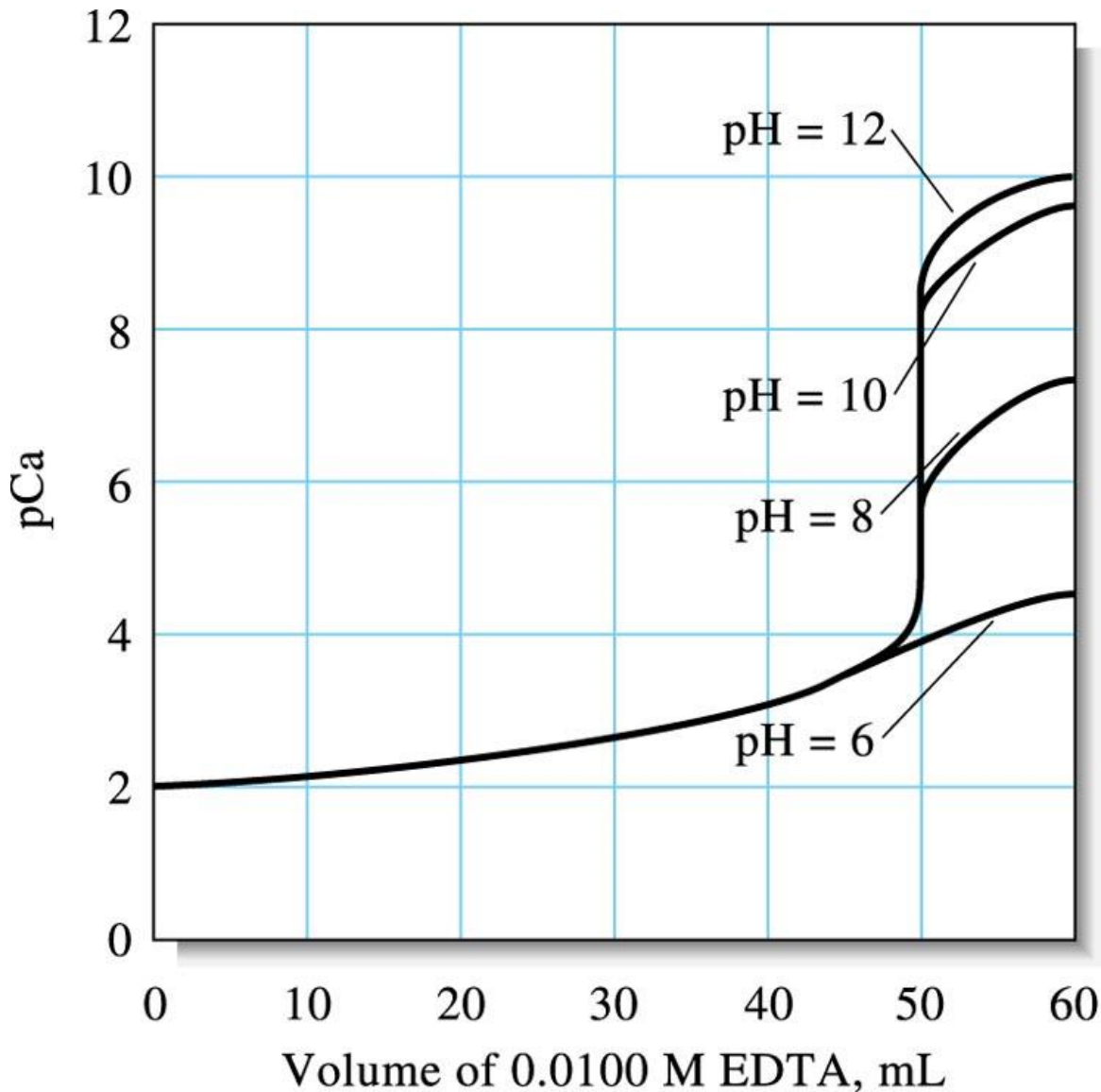
A pH = 10,0:

$$K \text{CaY}^{2-} = 1,75 \times 10^{10}$$

$$K \text{MgY}^{2-} = 1,72 \times 10^8$$

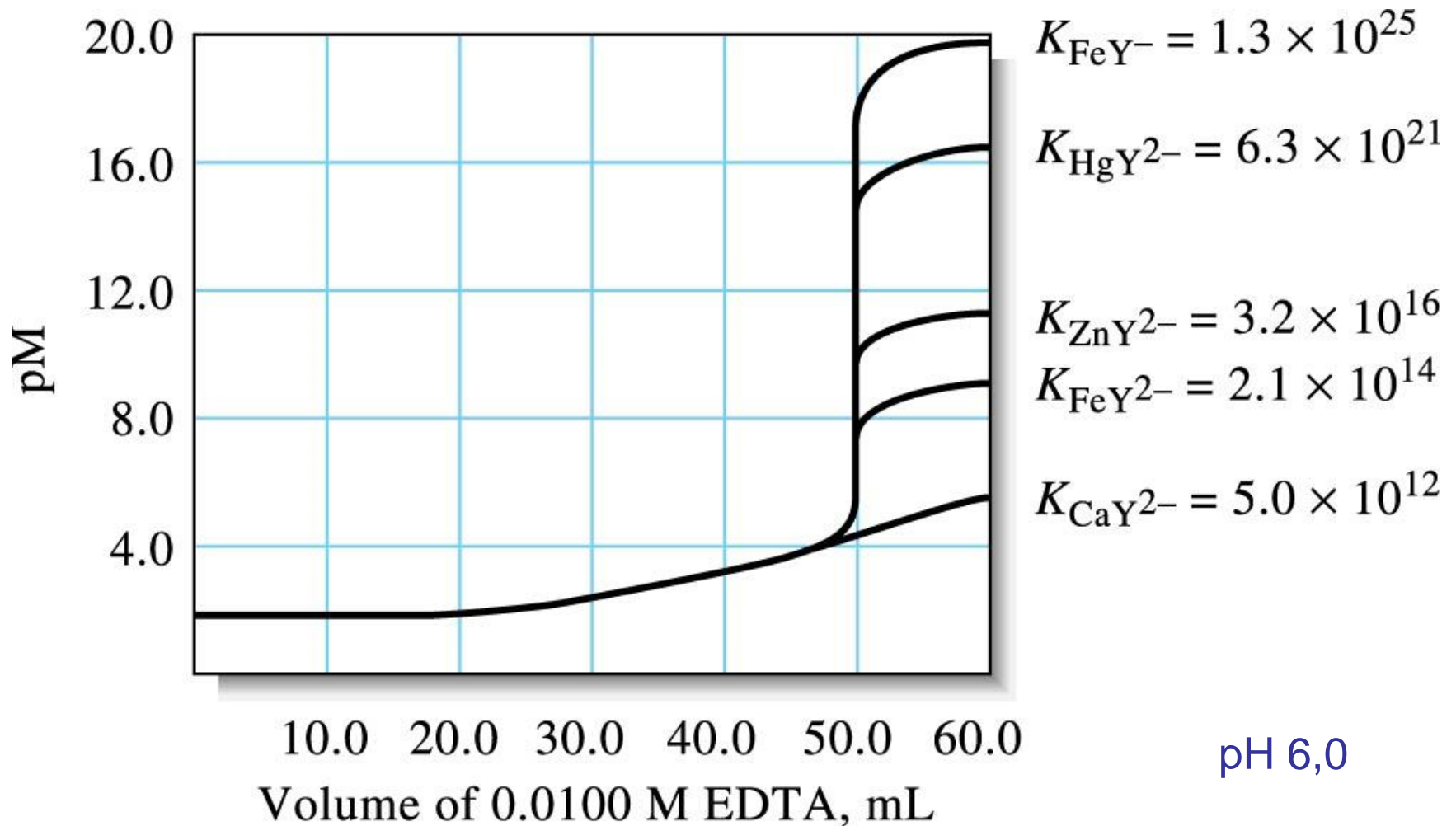
faixa de transição do
negro de eriocromo T

INFLUÊNCIA DO pH

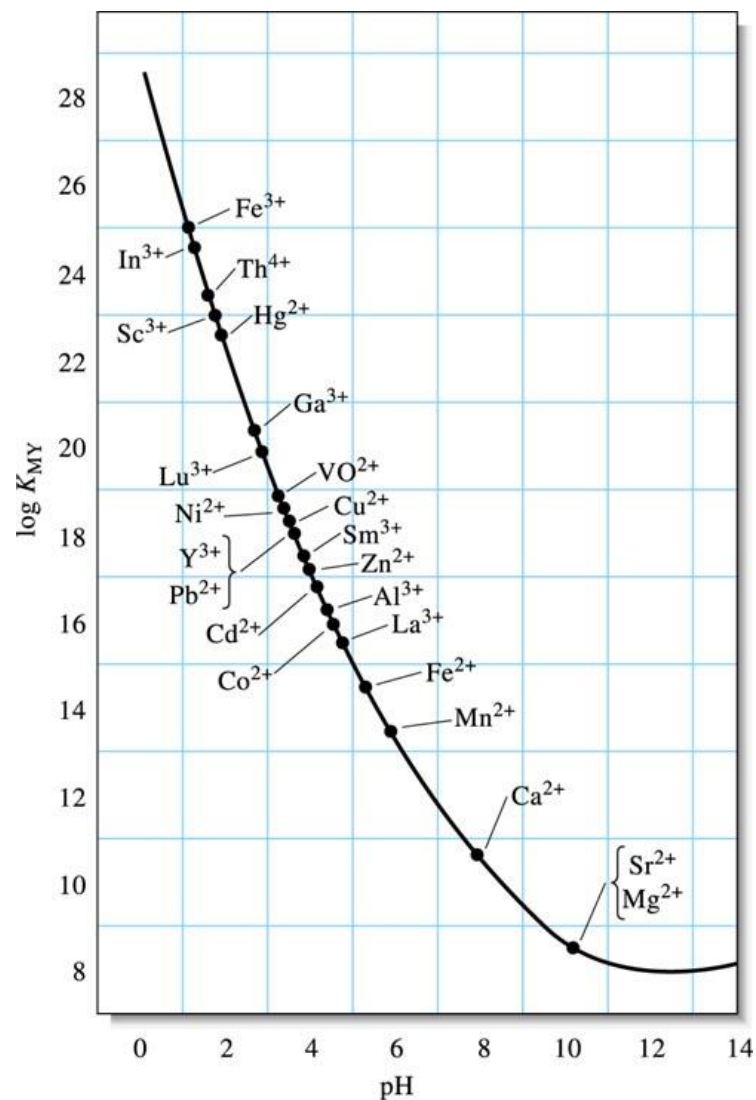


α_4 (K'CaY) tornam-se menor à medida que o pH diminui.

CURVAS DE TITULAÇÃO PARA DIVERSOS CÁTIONS



CURVAS DE TITULAÇÃO PARA DIVERSOS CÁTIONS

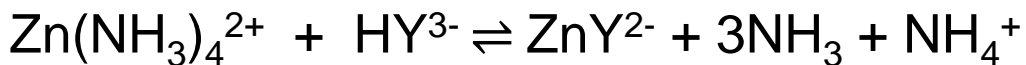


EFEITO DE OUTROS AGENTES COMPLEXANTES

- Muitos cátions formam precipitados (óxidos hidratados) quando o pH aumenta atingindo o nível de interesse para a titulação com EDTA
- Um complexante auxiliar é então usado para manter o cátion em solução

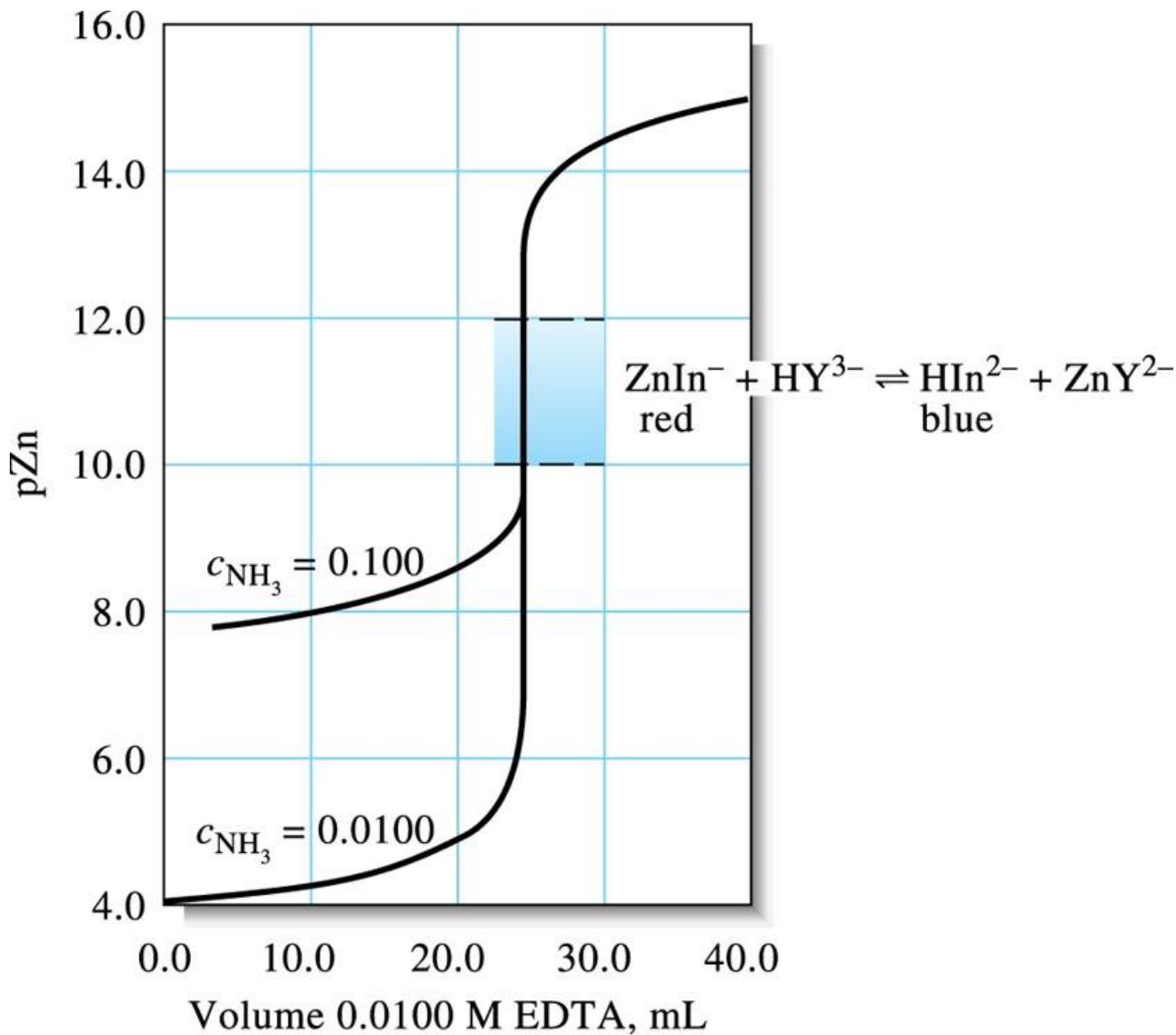
Exemplo: Zn^{2+} é titulado em meio NH_3/NH_4^+

- efeito tampão: assegurar o pH apropriado para a titulação com EDTA
- amônia complexa Zn^{2+} evitando a formação do hidróxido de zinco, pouco solúvel



inconveniente: diminuição da variação de pM na região do P.E. com o aumento da concentração do complexante auxiliar

INFLUÊNCIA DA $[NH_3]$ NO PONTO FINAL



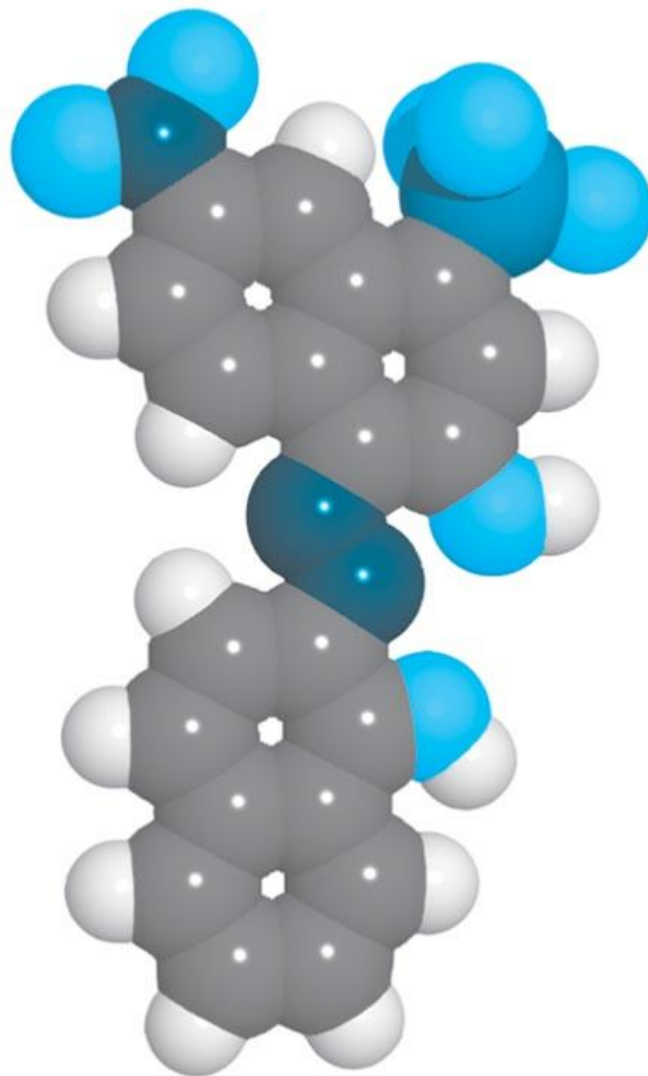
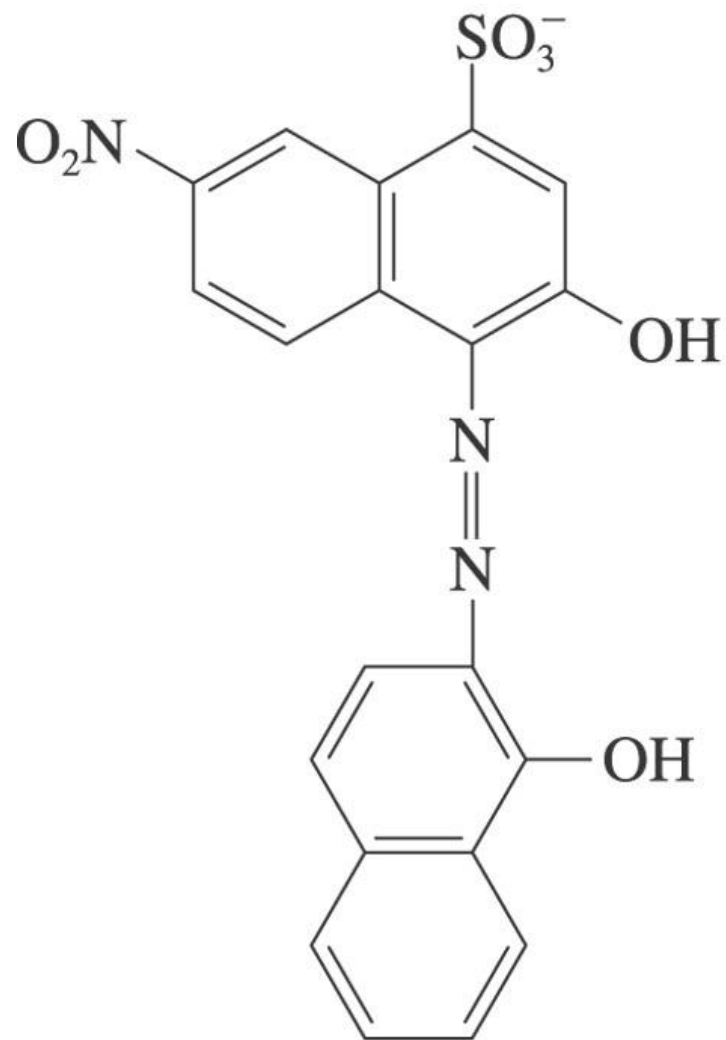
INDICADORES PARA TITULAÇÕES COM EDTA

Esses indicadores são corantes orgânicos que formam quelatos com os íons metálicos em uma faixa de pM característica de um cátion em particular e do corante.

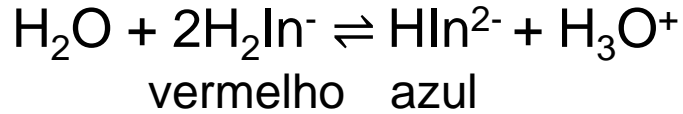
Os complexos são com frequência intensamente coloridos e sua presença pode ser detectada visualmente em concentrações entre 10^{-6} e 10^{-7} mol L⁻¹.

O negro de eriocromo T é um indicador típico de íons metálicos que é utilizado na titulação de diversos cátions comuns.

NEGRO DE ERIOCROMO T

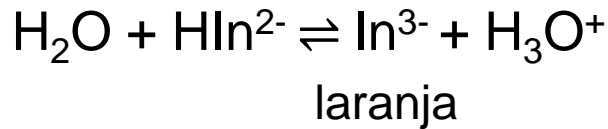


NEGRO DE ERIOCROMO T



$$K_1 = 5 \times 10^{-7}$$

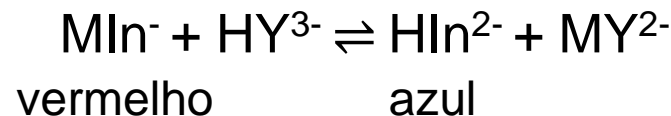
Suas soluções se
decompõem
lentamente quando
armazenadas



$$K_2 = 2,8 \times 10^{-12}$$

O negro de eriocromo T se comporta como indicador ácido/base tanto quanto como um indicador de íons metálicos.

Os complexos metálicos do negro de eriocromo T são em geral vermelhos, assim como o H_2In^- . (ajustar o pH para 7 ou acima)



Determinar a faixa de transição para o Negro de Eriocromo T na titulação de Mg^{2+} e Ca^{2+} em pH 10,0, dado que (a) a segunda constante de dissociação do ácido para o indicador é $H_2O + HIn^{2-} \rightleftharpoons In^{3-} + H_3O^+$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][In^{3-}]}{[HIn^{2-}]}$$

(b) a constante de formação para $MgIn^-$ é $Mg^{2+} + In^{3-} \rightleftharpoons MgIn^-$

$$K_f = \frac{[MgIn^-]}{[Mg^{2+}][In^{3-}]} = 1,0 \times 10^7$$

(c) a constante análoga para Ca^{2+} é $2,5 \times 10^5$

Para a mudança de cor: $\frac{[MgIn^-]}{[HIn^{2-}]}$ maior do que 10 ou menor do que 0,1

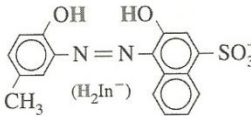
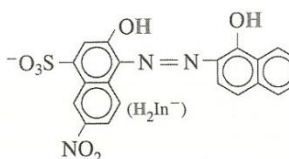
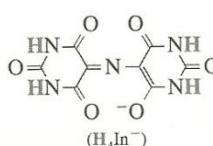
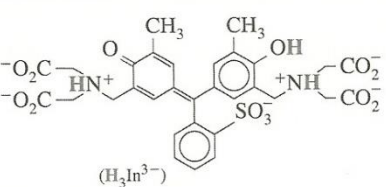
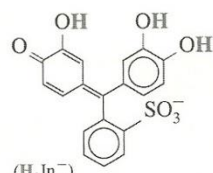
pH = 10,0

$$K_2 \times K_f = \frac{[H_3O^+][In^{3-}]}{[HIn^{2-}]} \times \frac{[MgIn^-]}{[Mg^{2+}][In^{3-}]} \Rightarrow \text{pMg} \text{ ???}$$

INDICADORES PARA ÍONS METÁLICOS

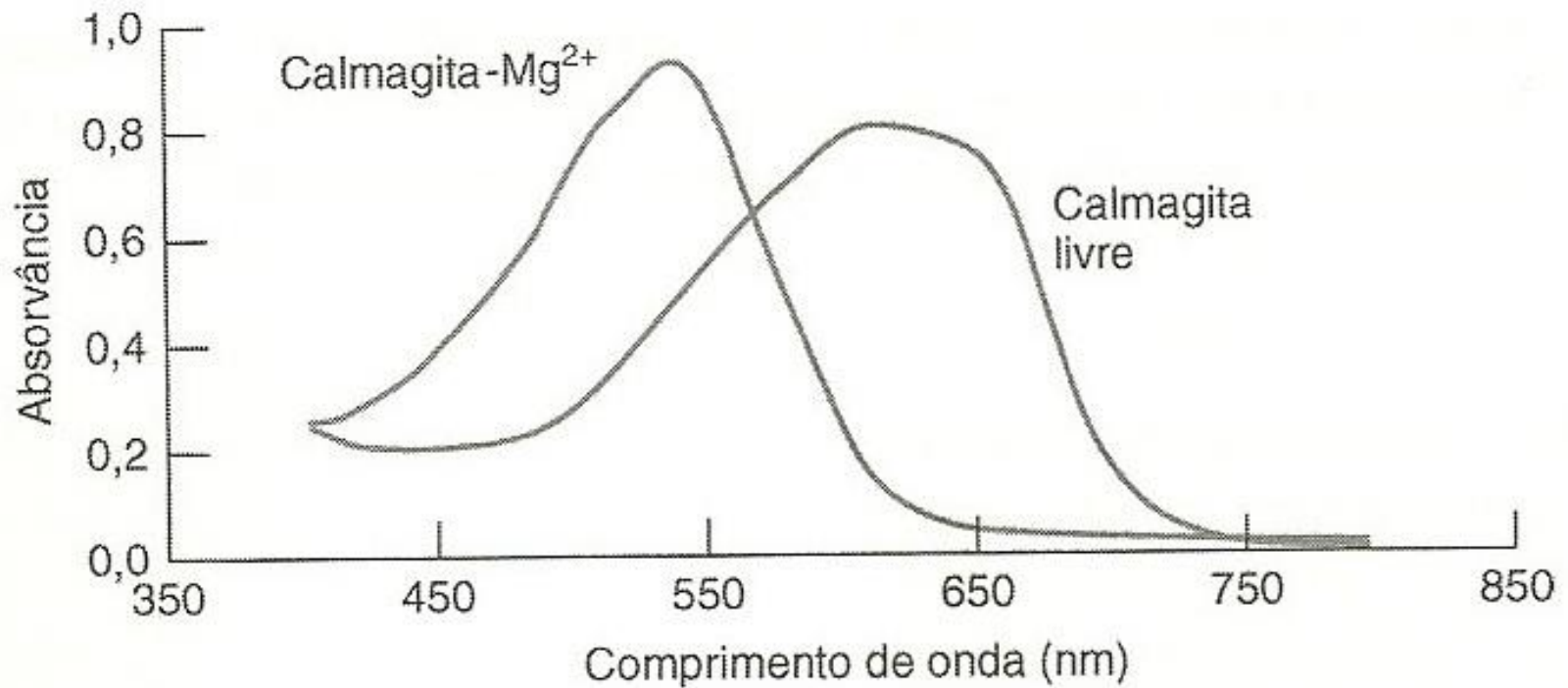
São compostos cuja cor varia quando se ligam a um íon metálico.

Tabela 12-3 Indicadores mais comuns para íons metálicos

Nome	Estrutura	pK _a	Cor do indicador livre	Cor do complexo com o íon metálico
Calmagita		pK ₂ = 8,1 pK ₃ = 12,4	H ₂ In ⁻ vermelho HIn ²⁻ azul In ³⁻ laranja	Vermelho-vinho
Negro de eriocromo T		pK ₂ = 6,3 pK ₃ = 11,6	H ₂ In ⁻ vermelho HIn ²⁻ azul In ³⁻ laranja	Vermelho-vinho
Murexida		pK ₂ = 9,2 pK ₃ = 10,9	H ₄ In ⁻ vermelho-violeta H ₃ In ²⁻ violeta H ₂ In ³⁻ azul	Amarelo (com Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺) vermelho com
Alaranjado de xilenol		pK ₂ = 2,32 pK ₃ = 2,85 pK ₄ = 6,70 pK ₅ = 10,47 pK ₆ = 12,23	H ₃ In ⁻ amarelo H ₄ In ²⁻ amarelo H ₃ In ³⁻ amarelo H ₂ In ⁴⁻ violeta HIn ⁵⁻ violeta In ⁶⁻ violeta	Vermelho
Violeta de pirocatecol		pK ₁ = 0,2 pK ₂ = 7,8 pK ₃ = 9,8 pK ₄ = 11,7	H ₃ In vermelho H ₂ In ⁻ amarelo HIn ²⁻ violeta HIn ³⁻ vermelho-púrpura	Azul

INDICADORES PARA ÍONS METÁLICOS

Um exemplo típico de análise quantitativa é a titulação de Mg^{2+} com EDTA, usando-se como indicador a Calmagita.



AGENTE MASCARANTE

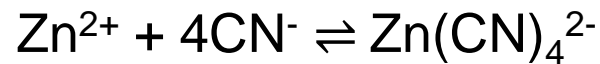
É aquele complexante que reage seletivamente com um componente da solução para impedir que esse último interfira na determinação.

EX: CN^- é freqüentemente empregado como um agente mascarante para permitir a titulação de Mg^{2+} e Ca^{2+} na presença de Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

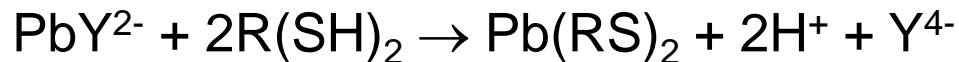
Complexo com CN^- é mais estável do que com EDTA.

EXEMPLO

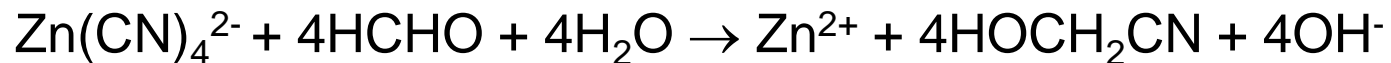
Chumbo, magnésio e zinco podem ser determinados em uma única amostra por meio de duas titulações com EDTA padrão e uma titulação com Mg^{2+} padrão. A amostra é primeiro tratada com um excesso de NaCN , que mascara o Zn^{2+} e previne sua reação com EDTA:



O Pb^{2+} e Mg^{2+} são então titulados com EDTA padrão. Após o P.E. ter sido alcançado uma solução do agente complexante $\text{R}(\text{SH})_2$ é adicionada à solução.



O Y^{4-} liberado é então titulado com uma solução de Mg^{2+} . Finalmente o zinco é desmascarado pela adição de formaldeído.



Suponha que a titulação de Mg^{2+} e Pb^{2+} requereu 42,22 mL de EDTA $0,02064 \text{ mol L}^{-1}$. A titulação do Y^{4-} liberado pelo $\text{R}(\text{SH})_2$ consumiu 19,35 mL de uma solução de Mg^{2+} $0,007657 \text{ mol L}^{-1}$. Após a adição de formaldeído, o Zn^{2+} liberado foi titulado com 28,63 mL da mesma solução de EDTA. Calcular a porcentagem dos três elementos se foi utilizada uma massa de 0,4085 g de amostra. P.A. : $\text{Mg} = 24,30 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{Pb} = 207,2 \text{ g mol}^{-1}$ e $\text{Zn} = 65,41 \text{ g mol}^{-1}$