

Química Analítica

Aula 7

Complexação

Titulações

Prof. Jan Schripsema

(jan@uenf.br)

4-Oct-21

1



Grupo Metabolômica



Introdução: o que tem na minha maionese?

- A indústria alimentícia utiliza a análise química diariamente para examinar o conteúdo de seus produtos.
- A importância da análise química nessa área pode ser facilmente observada ao se verificar a grande quantidade de informações fornecidas no rótulo de um alimento.

Informações Nutricionais

Quantidade por porção
1 colher (sopa)

Quantidade por porção

Calorias 90 Calorias de gordura 90

% Valor diário*

Gordura total 10g 15%

Gordura saturada 1,5g 8%

Gordura trans 0g

Gordura poliinsaturada 6g

Gordura monoinsaturada 2,5g

Colesterol 5mg 2%

Sódio 90mg 4%

Carboidrato total 0g 0%

Proteínas 0g

Quantidade insignificante em uma dieta de fibras, açúcares, vitamina A, vitamina C, cálcio e ferro.

*Porcentagem de valores diários baseada em uma dieta de 2.000 calorias.

INGREDIENTES: ÓLEO DE SOJA, ÁGUA, OVOS INTEIROS E GEMAS, VINAGRE, SAL, AÇÚCAR, SUCO DE LIMÃO, EDTA CÁLCIO DISSÓDICO (USADO PARA PRESERVAR A QUALIDADE), AROMATIZANTES NATURAIS.

EDTA CÁLCIO DISSÓDICO



Introdução: o que tem na minha maionese?

- O rótulo de um pote de maionese na figura anterior lista o 'EDTA cálcio dissódico' como um dos ingredientes. Trata-se de uma substância que se combina firmemente a muitos íons metálicos como o Fe^{3+} .
- Agentes como o EDTA também são reagentes importantes em métodos de análises químicas.
- Por exemplo, essa substância se liga ao Fe^{3+} e a muitos íons metálicos por um processo conhecido como **formação de complexo**.



Introdução: o que tem na minha maionese?

O que é formação de complexos?

- A **formação de complexos** é uma reação na qual ocorre uma ligação reversível entre duas ou mais espécies químicas distintas, como o EDTA e o Fe^{3+} . O produto dessa reação é denominado **complexo**.
- Existem muitos tipos de reações de formação de complexos.
- O primeiro a ser examinado é o que envolve íons metálicos.
- O segundo é o que ocorre entre vários tipos de moléculas biológicas e orgânicas.



Introdução: o que tem na minha maionese?

Quais são as aplicações analíticas da formação de complexos?

- A formação de complexos é usada de muitas maneiras em química analítica, por exemplo, para medir a quantidade de um analito.
- Também pode ser usada para controlar a quantidade efetiva de um analito que está disponível para outras reações.
- A formação de complexos em análise química pode ser usada como uma ferramenta para a separação de substâncias químicas.



Complexos metal-ligante simples

- O tipo de ligação que se forma quando uma substância compartilha um par de elétrons com um íon metálico é chamada de *ligação coordenada* (também conhecida como '*ligação covalente coordenada*' ou '*estabilização por retrodoação*').
- A substância que compartilha seu par de elétron com o íon metálico chama-se **ligante** (do latim *ligare*, que significa 'ligar' ou 'amarrar').
- O produto dessa reação é conhecido como **complexo metal-ligante** ou *complexo de metal de coordenação*.



Complexos metal-ligante simples

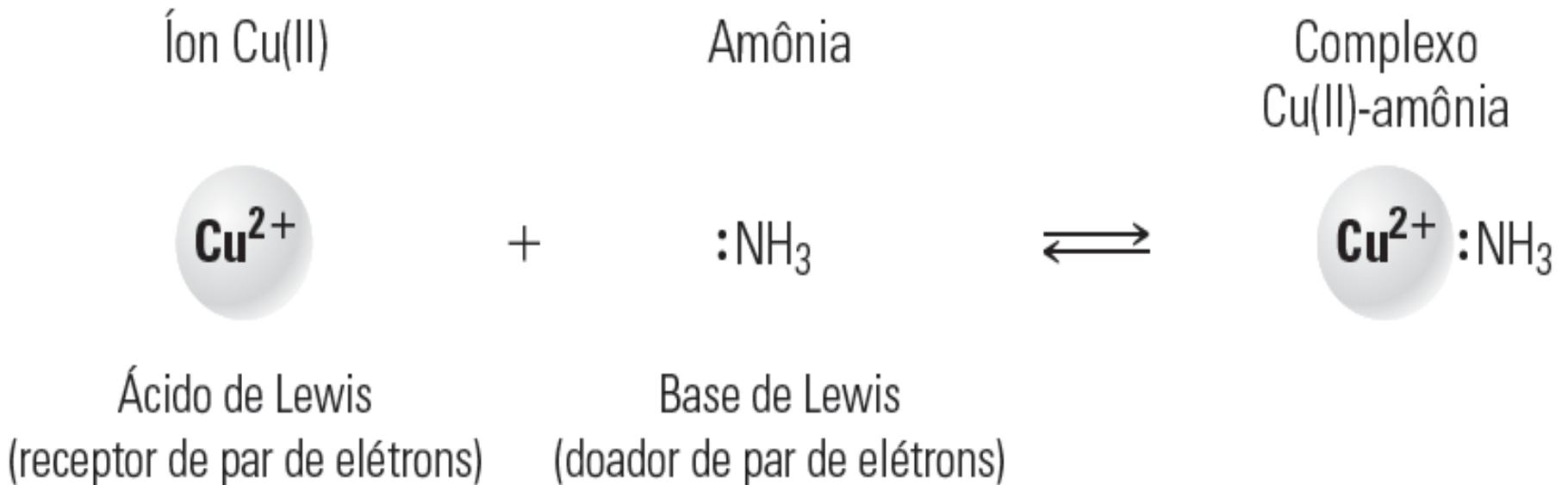
O que é um complexo metal-ligante?

- **Formação de complexos metal-ligante.** Um **ácido de Lewis** é uma substância que pode aceitar um par de elétrons de outra substância.
- Uma **base de Lewis** é uma substância que pode doar um par de elétrons a outra substância.
- A figura a seguir ilustra como o modelo ácido-base de Lewis pode ser aplicado à formação de um complexo metal-ligante.



Complexos metal-ligante simples

O que é um complexo metal-ligante?



A reação ácido-base de Lewis na figura acima é uma visão simplificada da reação que ocorre de fato entre o Cu^{2+} e a amônia.



Complexos metal-ligante simples

O que é um complexo metal-ligante?

A presença do complexo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ significa que a reação entre o Cu^{2+} aquoso e a amônia, na verdade, exige a substituição de uma base de Lewis relativamente forte (NH_3) para uma base de Lewis mais fraca (H_2O) no íon cobre.

Adição de um NH_3 a Cu^{2+} :

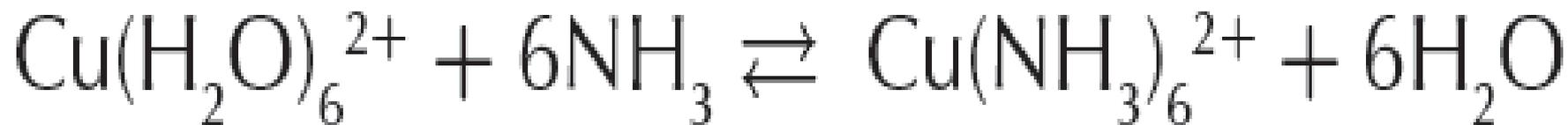


Complexos metal-ligante simples

O que é um complexo metal-ligante?

Se mais amônia é adicionada a essa solução:

Adição completa de seis NH_3 a Cu^{2+} :



Podemos ver agora que cada uma dessas reações tem dois conjuntos de ácidos e de bases de Lewis — um no lado do reagente e o outro no lado do produto.



Complexos metal-ligante simples

O que é um complexo metal-ligante?

- **Descrição de complexos metal-ligante.** O que todos os ligantes têm em comum é que eles possuem um par de elétrons que podem doar a um orbital vazio de um íon metálico.
- Uma substância como a amônia, a água ou o Cl^- que possa doar somente um par de elétrons a um íon metálico é chamada de **ligante monodentado** ou *ligante simples*, em que o termo monodentado significa que possui apenas um "sítio de coordenação".



Complexos metal-ligante simples

O que é um complexo metal-ligante?

Tipo de ligante	Íons metálicos que se combinam a um ligante
Amônia (NH ₃)	Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Sn ²⁺ , Zn ²⁺
Brometo (Br ⁻)	Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Zn ²⁺
Cloreto (Cl ⁻)	Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Zn ²⁺
Cianeto (CN ⁻)	Cd ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺
Fluoreto (F ⁻)	Ba ²⁺ , Be ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺
Hidróxido (OH ⁻)	Ba ²⁺ , Be ²⁺ , Ca ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Hg ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺ , Zn ²⁺
Iodeto (I ⁻)	Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Zn ²⁺
Tiocianato (SCN ⁻)	Be ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Hg ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Zn ²⁺

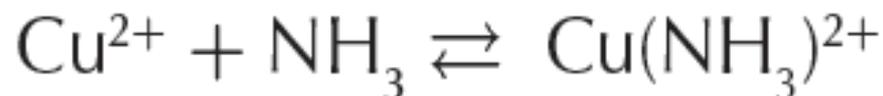


Complexos metal-ligante simples

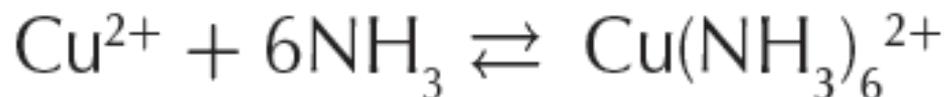
O que é um complexo metal-ligante?

- Reações de formação de complexos são de costume apresentadas de um modo simplificado, sem que a água esteja ligada ao íon metálico:

Adição de um NH_3 a Cu^{2+} :



Adição total de seis NH_3 a Cu^{2+} :



Complexos metal-ligante simples

Constantes de formação de complexos metal-ligante

- Um complexo metal-ligante se forma por meio de uma reação reversível na qual o complexo geralmente está em equilíbrio com o íon metálico e o ligante não ligado.
- A tabela a seguir mostra as seis expressões de equilíbrio desse sistema, no qual a constante de equilíbrio para cada etapa durante o processo de formação de complexo é conhecida como **constante de formação** ou *constante de estabilidade*.



Complexos metal-ligante simples

Reação	Expressão de equilíbrio	K_f (a 25 °C) ^{a,b}
Adição do primeiro NH_3 ao Ni^{2+} : $\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	$K_{f1} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]}$	52 <u>5</u>
Adição do segundo NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$K_{f2} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}$	14 <u>5</u>
Adição do terceiro NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$K_{f3} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}$	45, <u>7</u>
Adição do quarto NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$K_{f4} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}$	13, <u>5</u>
Adição do quinto NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$K_{f5} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{NH}_3]}$	4, <u>57</u>
Adição do sexto NH_3 : $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$K_{f6} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}][\text{NH}_3]}$	0,93 <u>3</u>



Complexos metal-ligante simples

Constantes de formação de complexos metal-ligante

- Para a adição de uma amônia a Ni^{2+} (ou a $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$), a constante de formação termodinâmica (K_f°) seria escrita como segue:

$$K_f^\circ = \frac{\left(a_{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)^{2+}}\right)\left(a_{\text{H}_2\text{O}}\right)}{\left(a_{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}}\right)\left(a_{\text{NH}_3}\right)}$$

$$\text{OU } K_f^\circ = \frac{\left(a_{\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}}\right)}{\left(a_{\text{Ni}^{2+}}\right)\left(a_{\text{NH}_3}\right)}$$



Complexos metal-ligante simples

Constantes de formação de complexos metal-ligante

- A constante de formação baseada em concentração (K_f) para a mesma reação seria escrita como

$$K_f = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2}$$

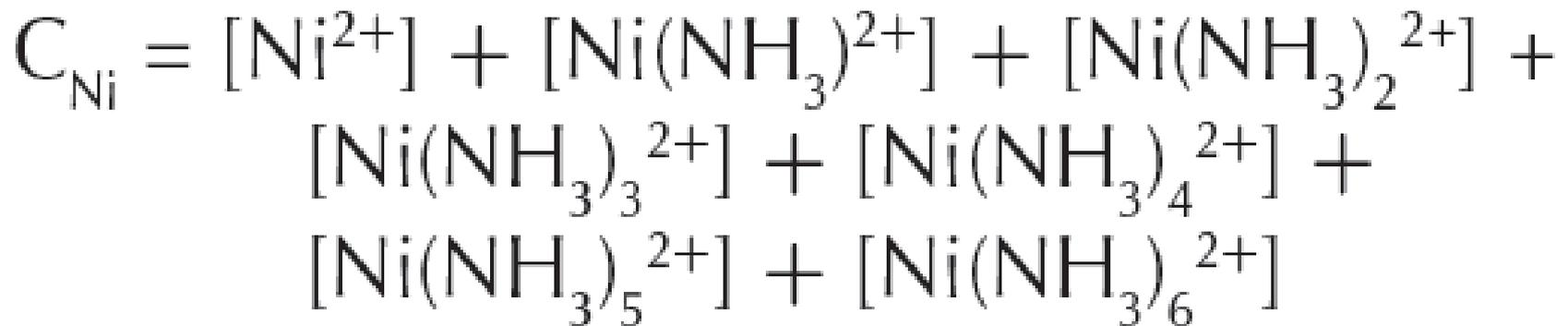
$$\text{em que } K_f^\circ = K_f \frac{(\gamma_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}})}{(\gamma_{\text{Ni}^{2+}})(\gamma_{\text{NH}_3})^2}$$



Complexos metal-ligante simples

Previsão da distribuição de complexos metal-ligante

- Podemos descrever a fração de espécies para uma série de complexos metal-ligante ao escrevermos, primeiro, uma expressão de equilíbrio de massa para todas as espécies que contenham metais em solução.



Complexos metal-ligante simples

Previsão da distribuição de complexos metal-ligante

- A equação de composição fracionária da espécie resultante para Ni^{2+} seria escrita da seguinte forma:

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{([\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}])}$$



Complexos metal-ligante simples

Previsão da distribuição de complexos metal-ligante

- É preciso simplificar esse tipo de relação associando cada uma das concentrações no denominador à concentração conhecida de amônia, $[\text{NH}_3]$, e às constantes de formação do sistema.
- Esse processo fornece as relações de equilíbrio inicial listadas na tabela a seguir.



Complexos metal-ligante simples

Previsão da distribuição de complexos metal-ligante

Reação	Relação de equilíbrio inicial	Relações de equilíbrio alternativas
Adição no primeiro NH_3 a Ni^{2+}	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}] = K_{f1}[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]$	$= K_{f1}[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3] = \beta_1[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]$
Adição do segundo NH_3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_{f2}[\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]$	$= K_{f1}K_{f2}[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2 = \beta_2[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]$
Adição do terceiro NH_3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = K_{f3}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]$	$= K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^3 = \beta_3[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]$
Adição do quarto NH_3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = K_{f4}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]$	$= K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^4 = \beta_4[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]$
Adição do quinto NH_3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}] = K_{f5}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{NH}_3]$	$= K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}K_{f5}[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^5 = \beta_5[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]$
Adição do sexto NH_3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = K_{f6}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}][\text{NH}_3]$	$= K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}K_{f5}K_{f6}[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6 = \beta_6[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]$

Constantes de formação global a 25 °C: $\beta_1 = 5,25 \times 10^2$; $\beta_2 = 7,59 \times 10^4$; $\beta_3 = 3,47 \times 10^6$; $\beta_4 = 4,68 \times 10^7$; $\beta_5 = 2,14 \times 10^8$; $\beta_6 = 2,00 \times 10^8$.



Complexos metal-ligante simples

Previsão da distribuição de complexos metal-ligante

- Equações como essas podem ser ainda mais simplificadas substituindo-se cada produto de constantes de formação por um único termo conhecido como **constante de formação global (β)**, *constante de formação cumulativa*.
- Este termo é definido como segue, para n reações multietapas entre um metal (M) e um ligante (L), levando ao complexo $M(L)_n$ e a um sistema em equilíbrio.

Para reação líquida



Complexos metal-ligante simples

Previsão da distribuição de complexos metal-ligante

- Nesse tipo de processo de múltiplas etapas (conhecido como uma *reação multietapas*), as constantes de equilíbrio K_{f1} , K_{f2} etc. para as reações individuais são chamadas de **constantes de formação multietapas**.
- Agora que temos equações para todas as espécies de níquel dessa série de reações, podemos usá-las para obter a composição fracionária de qualquer um desses compostos em um determinado conjunto de condições de reação.



Complexos metal-ligante simples

Previsão da distribuição de complexos metal-ligante

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \left[\text{Ni}^{2+} \right] / \left(\left[\text{Ni}^{2+} \right] + \beta_1 \left[\text{Ni}^{2+} \right] \left[\text{NH}_3 \right] + \beta_2 \left[\text{Ni}^{2+} \right] \left[\text{NH}_3 \right]^2 + \beta_3 \left[\text{Ni}^{2+} \right] \left[\text{NH}_3 \right]^3 + \beta_4 \left[\text{Ni}^{2+} \right] \left[\text{NH}_3 \right]^4 + \beta_5 \left[\text{Ni}^{2+} \right] \left[\text{NH}_3 \right]^5 + \beta_6 \left[\text{Ni}^{2+} \right] \left[\text{NH}_3 \right]^6 \right)$$



Complexos metal-ligante simples

Previsão da distribuição de complexos metal-ligante

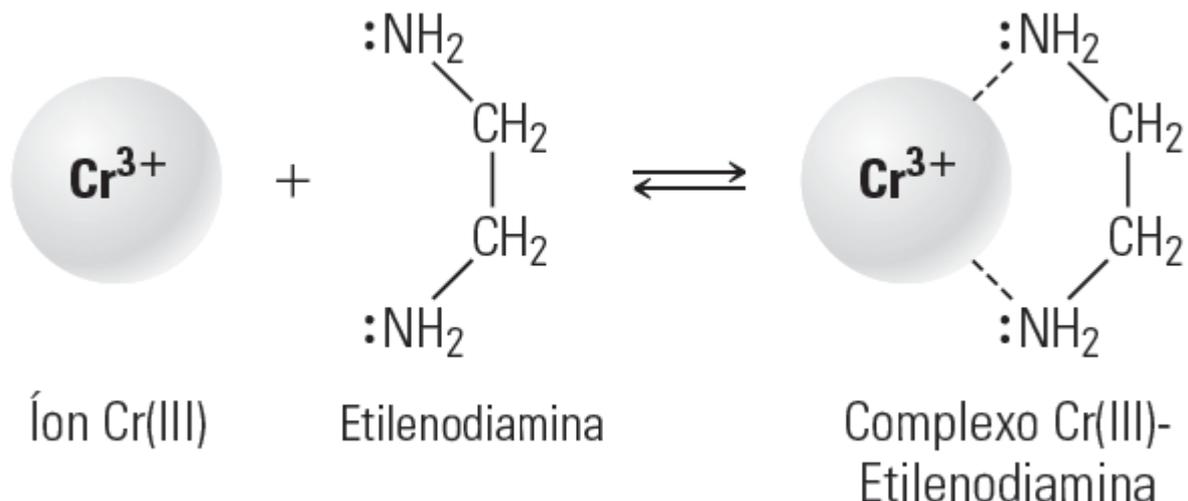
- O mesmo processo serve para obter as equações de composição fracionária de espécie para qualquer dos demais complexos de Ni^{2+} com amônia.
- Podemos agora usar essas equações para prever quanto dessas espécies estará presente em equilíbrio sob um determinado conjunto de condições.



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

O que é um agente quelante?

- É um ligante que tenha mais de um sítio de ligação para um íon metálico.
- Um agente quelante comum é a etilenodiamina:



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

O que é um agente quelante?

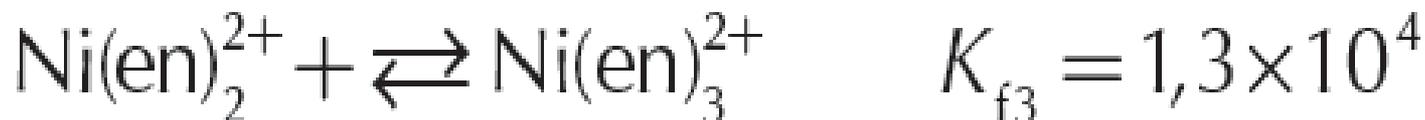
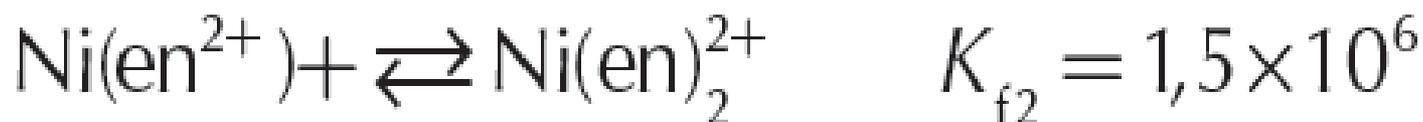
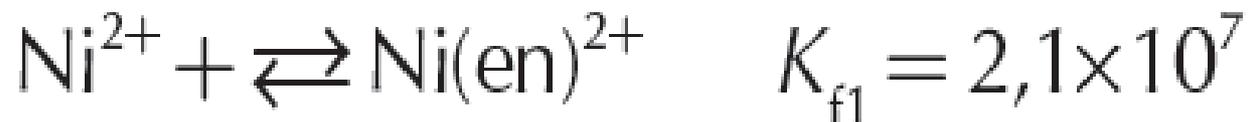
- Os agentes quelantes podem ser divididos em várias subcategorias com base no número de sítios de ligação que possuem para um íon metálico.
- A etilenodiamina é exemplo de um ligante *bidentado*. Outros agentes podem ter três, quatro ou até mais sítios para ligação de metais, o que os torna ligantes *tridentados*, *tetradentados* ou *polidentados*.
- O tipo de complexo que se forma entre um íon metálico e um agente quelante é conhecido como **quelato**.



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

O efeito quelato

- Constantes de formação de etilenodiamina (abreviada aqui como 'en'), com Ni^{2+} a 25 °C



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

O efeito quelato

A tendência dos agentes quelantes de fornecer mais complexos estáveis com íons metálicos e de proporcionar constantes de formação global maiores do que os ligantes monodentados é conhecida como **efeito quelato**.

O efeito quelato é útil em análise química por várias razões:

- A presença de constantes de formação maiores faz ser mais fácil obter reações quantitativas entre íons metálicos e agentes quelantes do que entre íons metálicos e ligantes monodentados.



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

O efeito quelato

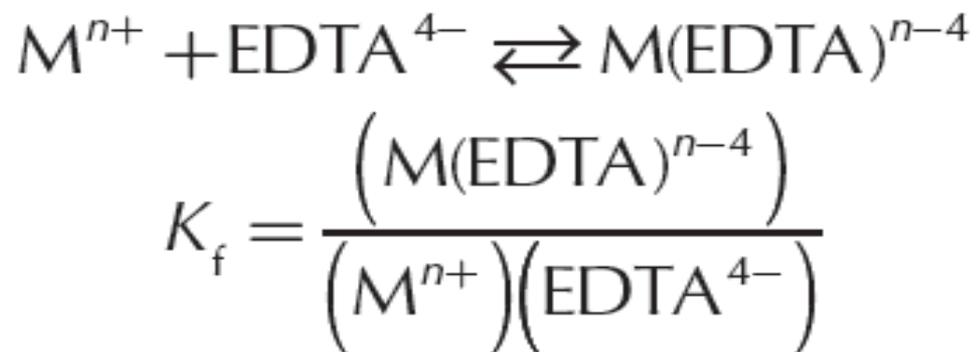
- A presença de múltiplos sítios de ligação em um agente quelante significa que também haverá menos espécies a serem consideradas para um íon metálico e seus complexos do que quando se lida com um ligante monodentado.
- A situação ideal em uma análise química é usar um agente quelante que tenha uma constante de formação grande e que reaja apenas na proporção de 1:1 com o íon metálico, como ocorre quando se trabalha com o EDTA.



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

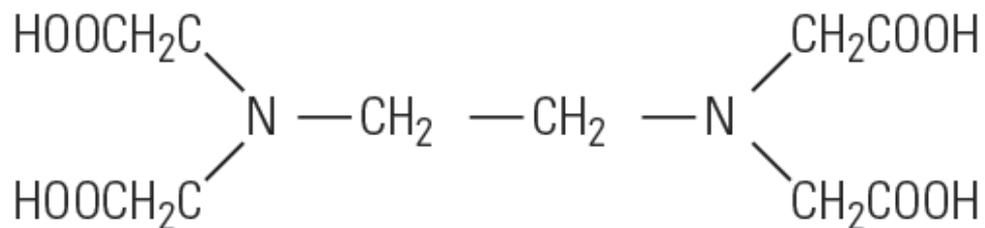
Ácido etilenodiaminotetracético

- **Estrutura do EDTA.** O EDTA é um dos agentes quelantes mais comumente usados. O termo é uma abreviatura do nome químico do **ácido etilenodiaminotetracético**. A estrutura do EDTA é mostrada na figura a seguir.
- A reação geral entre o EDTA e um íon metálico (M^{n+}) pode ser escrita como segue

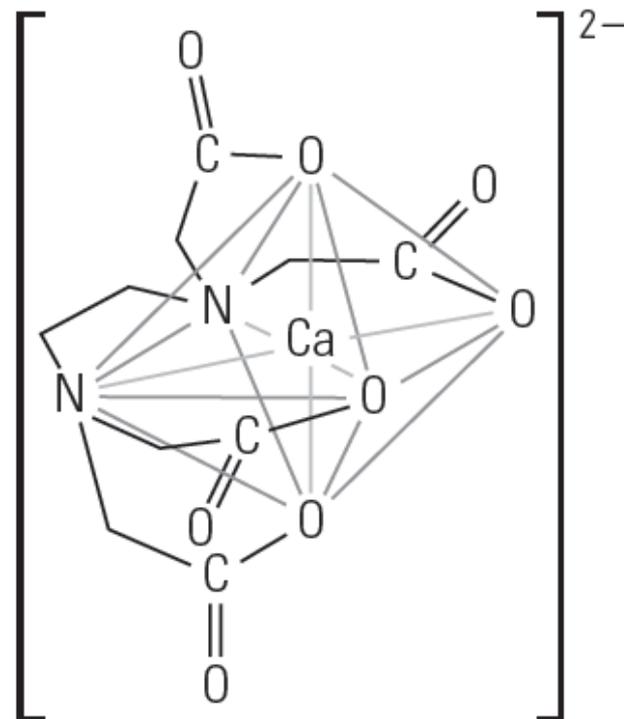


Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Ácido etilenodiaminotetracético



Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)



Complexo EDTA com Ca²⁺
(CaEDTA²⁻)



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Ácido etilenodiaminotetracético

Constantes de formação para complexos formados entre o EDTA e íons metálicos a 25 °C.

Íon metálico	$\log K_f, \text{MEDTA}$	Íon metálico	$\log K_f, \text{MEDTA}$
Ag ⁺	7,20	Lu ³⁺	19,74
Al ³⁺	16,4	Mg ²⁺	8,79
Ba ²⁺	7,88	Mn ²⁺	13,89
Ca ²⁺	10,65	Na ⁺	1,86
Cd ²⁺	16,5	Ni ²⁺	18,4
Co ²⁺	16,45	Pb ²⁺	18,0
Cu ²⁺	18,78	Sc ³⁺	23,1 ^a
Fe ²⁺	14,30	Sm ³⁺	17,06
Fe ³⁺	25,1	Sr ²⁺	8,72
Ga ³⁺	(21,7)	Th ⁴⁺	23,2
Hg ²⁺	21,5	Vo ²⁺	18,7
In ³⁺	25,0	Y ³⁺	18,08
La ³⁺	15,36	Zn ²⁺	16,5



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Ácido etilenodiaminotetracético

- **Propriedades ácido-base do EDTA.** A fração de EDTA presente como EDTA^{4-} em equilíbrio pode ser calculada em qualquer pH por meio da fórmula a seguir

$$\alpha_{\text{EDTA}^{4-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}}{\left([\text{H}^+]^6 + K_{a1}[\text{H}^+]^5 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^4 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+]^3 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6} \right)}$$



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Ácido etilenodiaminotetracético

A tabela ao lado mostra os valores para EDTA^{4-} obtidos por meio dessa fórmula em diversos valores de pH.

pH	Fração de EDTA como EDTA^{4-} ($\alpha_{Y^{4-}}$) ^a
0	$1,54 \times 10^{-23}$
1	$2,15 \times 10^{-18}$
2	$3,82 \times 10^{-14}$
3	$2,95 \times 10^{-11}$
4	$4,24 \times 10^{-9}$
5	$4,16 \times 10^{-7}$
6	$2,64 \times 10^{-5}$
7	$5,64 \times 10^{-4}$
8	$6,33 \times 10^{-3}$
9	$6,06 \times 10^{-2}$
10	0,392
11	0,866
12	0,985
13	0,998
14	1,00



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Tratamento de reações paralelas

- **Constantes de formação condicional.** É uma constante de equilíbrio que descreve a formação de um complexo sob um determinado conjunto de condições de reação.
- Se soubermos a concentração total de EDTA presente na solução (C_{EDTA}), poderemos determinar a concentração de EDTA^{4-} usando as relações:

$$\alpha_{\text{EDTA}^{4-}} = \frac{[\text{EDTA}^{4-}]}{C_{\text{EDTA}}}$$

$$\text{ou } [\text{EDTA}^{4-}] = \alpha_{\text{EDTA}^{4-}} C_{\text{EDTA}}$$



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Tratamento de reações paralelas

- Podemos então reorganizar essa expressão em termos de uma constante de formação condicional K'_f , a qual dependerá do pH do sistema.

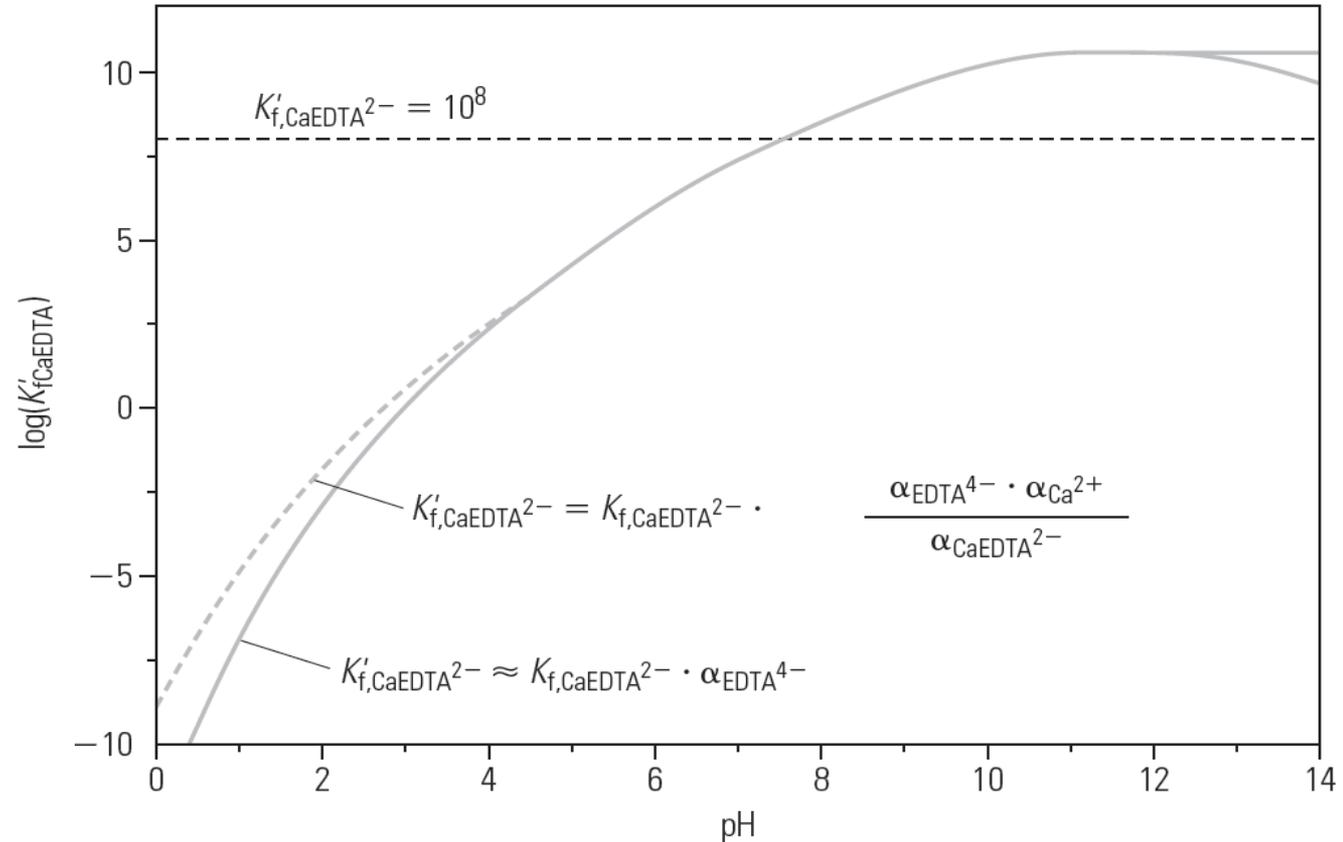
$$K'_f = K_f \alpha_{\text{EDTA}^{4-}} = \frac{[\text{M(EDTA)}^{n-4}]}{[\text{M}^{n+}] C_{\text{EDTA}}}$$



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Tratamento de reações paralelas

Previsão dos efeitos de reações paralelas.



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Tratamento de reações paralelas

- **Previsão dos efeitos de reações paralelas.** Podemos usar esse tipo de gráfico para determinar a faixa de pH a ser empregada para obtermos um determinado intervalo de constantes de formação condicional.
- Uma constante de formação condicional também serve para examinar os efeitos de mais de um tipo de reação paralela.
- Isso pode ser ilustrado retornando-se à ligação de Ca^{2+} com o EDTA.

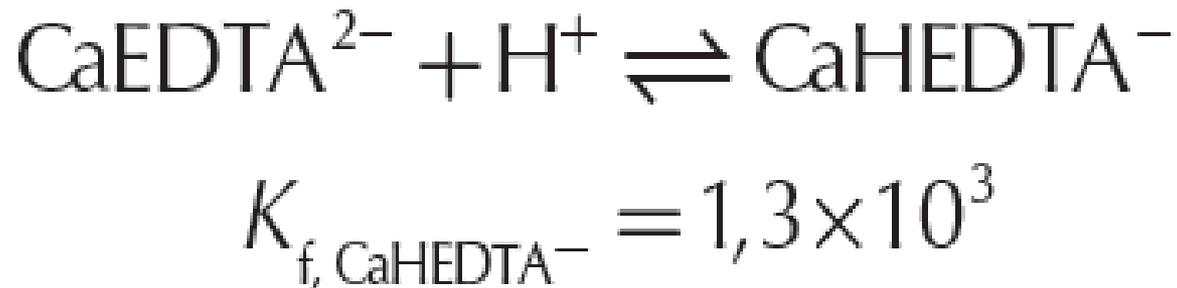


Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Tratamento de reações paralelas



Outra reação paralela que pode ocorrer é a ligação simultânea de EDTA^{4-} com ambos, Ca^{2+} e um íon hidrogênio.



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Tratamento de reações paralelas

Para considerar todas essas reações, podemos escrever a expressão de equilíbrio para a ligação de EDTA^{4-} com Ca^{2+} ,

$$K_{f, \text{CaEDTA}^{2-}} \cdot \frac{[\text{CaEDTA}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}^{4-}]} = \frac{(\alpha_{\text{CaEDTA}^{2-}} C_{\text{CaEDTA}})}{(\alpha_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{Ca}})(\alpha_{\text{EDTA}^{4-}} C_{\text{EDTA}})}$$



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Tratamento de reações paralelas

Os novos termos que usamos na relação à direita são descritos pelas seguintes expressões de equilíbrio de massa.

$$C_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+]$$

$$C_{\text{CaEDTA}} = [\text{CaEDTA}^{2-}] + [\text{CaHEDTA}^{2-}]$$

Essas expressões podem se combinar com as expressões de equilíbrio para fornecer as seguintes fórmulas

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{1 + K_{\text{CaOH}^+}(\text{OH}^-)}$$

$$\alpha_{\text{CaEDTA}^{2-}} = \frac{1}{1 + K_{\text{CaHEDTA}^-}(\text{H}^+)}$$



Complexos de agentes quelantes com íons metálicos

Tratamento de reações paralelas

Constante de formação condicional:

$$K'_{f, \text{CaEDTA}^{2-}} = K_{f, \text{CaEDTA}^{2-}} \cdot \frac{\alpha_{\text{EDTA}^{4-}} \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}}}{\alpha_{\text{CaEDTA}^{2-}}}$$
$$= \frac{C_{\text{CaEDTA}}}{C_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{EDTA}}}$$

Esse tipo de informação pode ser importante na otimização do uso de um agente de ligação como o EDTA.



Outros tipos de complexo

Descrição geral da formação de complexos

- Quando examinamos a formação de complexo no sentido mais amplo, surgem realmente muitos tipos de interação que podem levar à formação de um complexo analito-ligante estável.
- O ajuste de um determinado analito com um ligante também definirá se o complexo analito-ligante é estável.
- Ao nos referirmos a outros complexos que não aqueles entre íons metálicos e seus ligantes, usamos o termo **constante de associação** (K_A), ou *afinidade*.



Outros tipos de complexo

Descrição geral da formação de complexos

- Um termo estreitamente relacionado a esse é a **constante de dissociação** (K_D), que é igual à recíproca de K_A .

$$K_D = \frac{1}{K_A} = \frac{[A][L]}{[A-L]}$$

- O valor de K_A é frequentemente dado com unidades de concentração inversa, enquanto o de K_D é dado com unidades de concentração.



Outros tipos de complexo

Exemplos de complexos alternativos

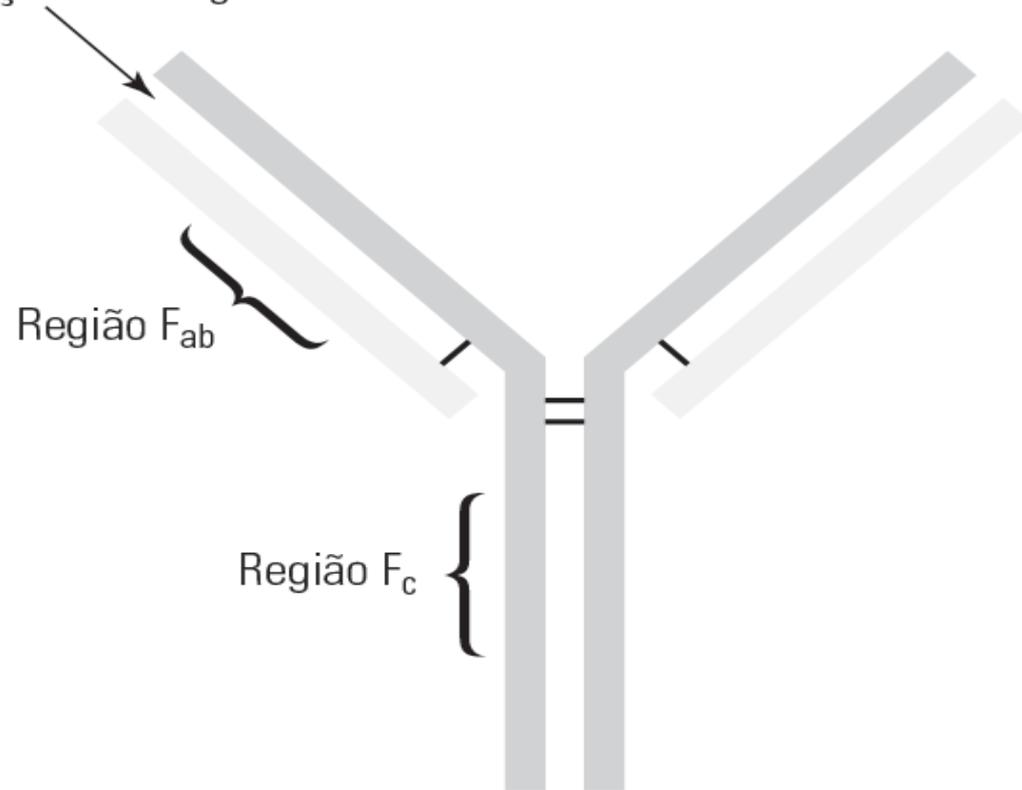
- Um exemplo comum é o uso de anticorpos na detecção de um analito.
- Um **anticorpo** é uma proteína produzida pelo sistema imunológico do organismo que tem a capacidade de se ligar especificamente a um agente externo, como uma célula bacteriana, um vírus ou uma proteína de outro organismo.
- A estrutura básica de um anticorpo é mostrada na figura a seguir.



Outros tipos de complexo

Exemplos de complexos alternativos

Sítio de ligação de antígeno



Outros tipos de complexo

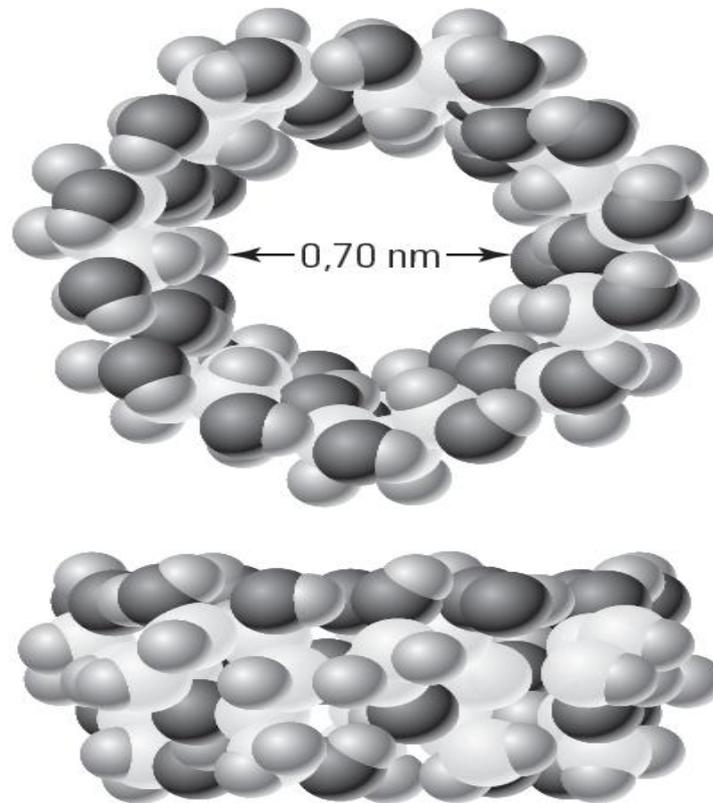
Exemplos de complexos alternativos

- Qualquer método analítico que utilize um anticorpo como reagente é conhecido como **imunoensaio**. Este nome vem do termo *imunoglobulina*, outra denominação para o anticorpo.
- Além dos anticorpos, há muitos outros ligantes que podem ser usados em métodos analíticos. Outro exemplo de menor importância é a *ciclodextrina* (figura a seguir).



Outros tipos de complexo

Exemplos de complexos alternativos



Introdução: qual é a dureza da água?

- De modo geral, considera-se 'mole' a água que apresenta valor de dureza menor ou igual a 55 ppm, 'moderadamente dura' a que apresenta um valor de 55 a 120 ppm, 'dura', de 120 a 250 ppm e 'muito dura', um valor superior a 250 ppm.
- A água dura pode levar ao acúmulo de depósitos minerais em tubos e aparelhos que utilizam água em bases regulares, afetando o desempenho e o tempo de vida útil desses itens.
- Outro problema da água dura é que, na presença de sabão, os ácidos graxos formarão um precipitado insolúvel com íons cálcio.



Introdução: qual é a dureza da água?

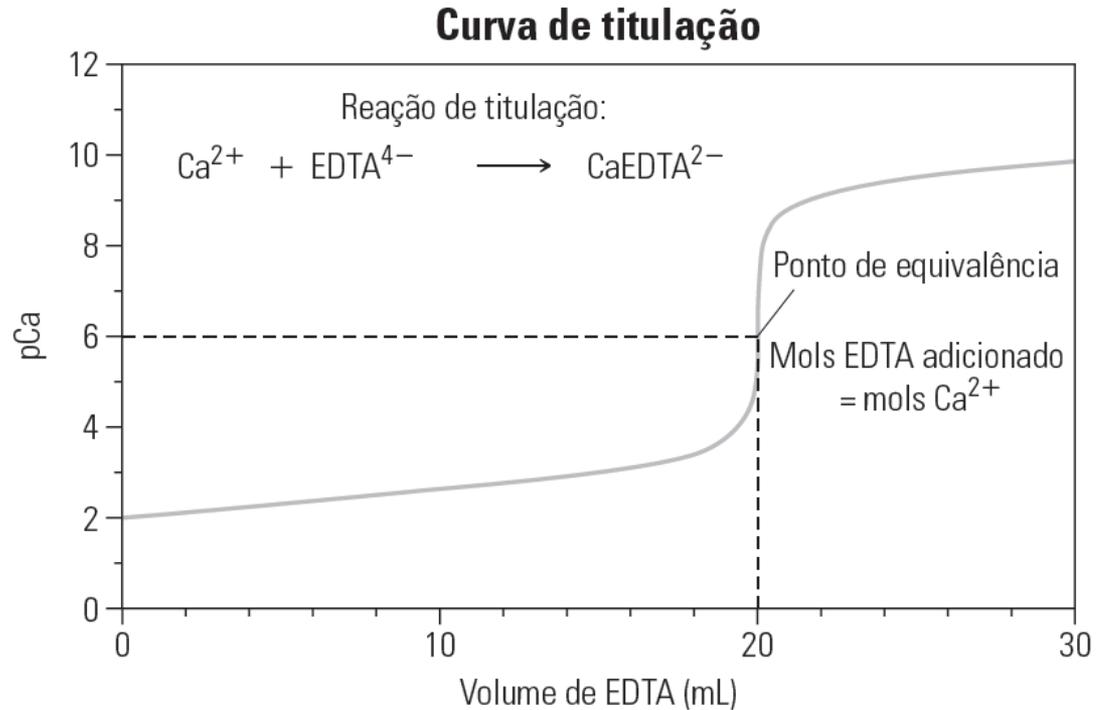
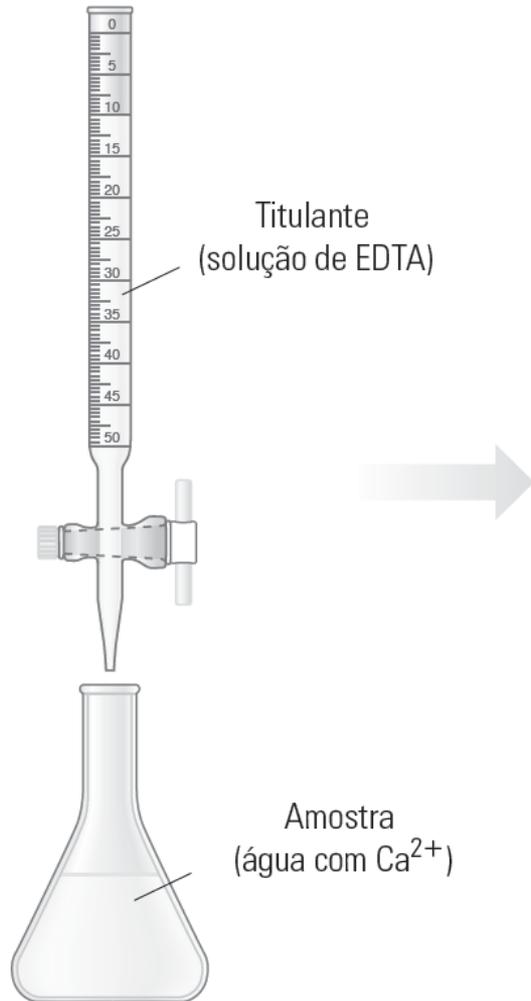
Duas abordagens que servem para medir íons específicos em água são a titulação complexométrica e a titulação de precipitação.

O que são titulação complexométrica e titulação de precipitação?

- A **titulação complexométrica** é a que envolve a formação de complexo. Uma titulação complexométrica comum é mostrada na figura a seguir, utilizando a análise de Ca^{2+} em água com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como exemplo.



Introdução: qual é a dureza da água?



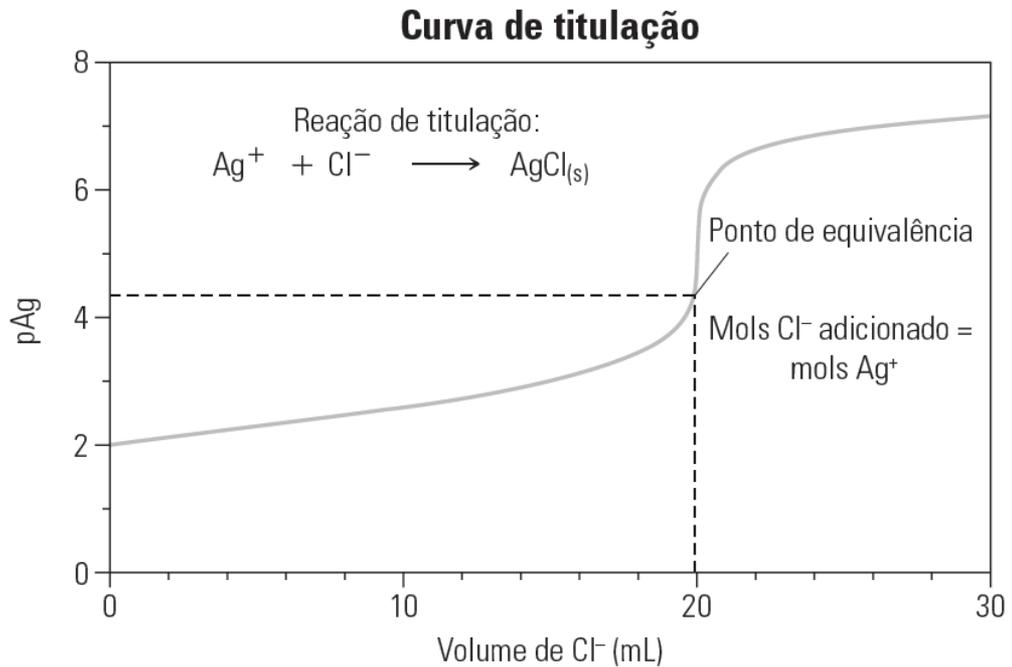
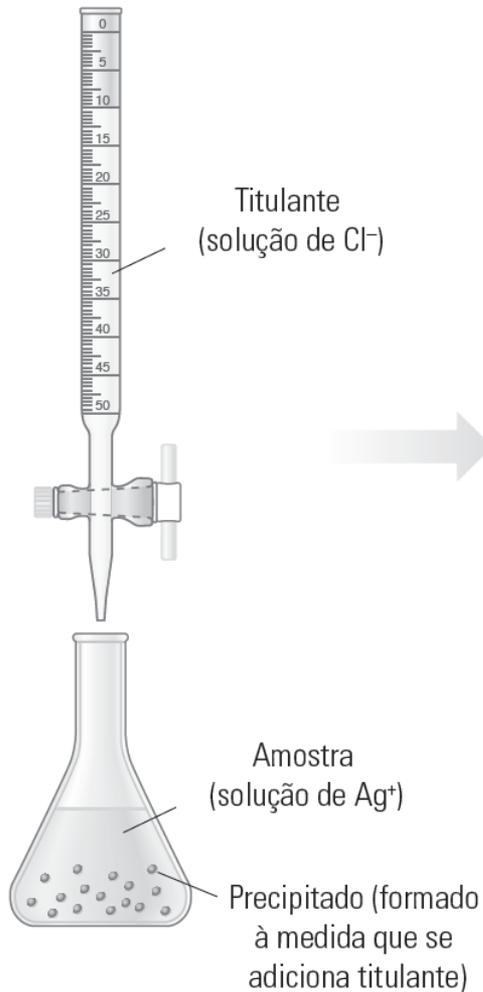
Introdução: qual é a dureza da água?

O que são titulação complexométrica e titulação de precipitação?

- A **titulação de precipitação** é um método de titulação no qual a reação de um titulante com uma amostra produz precipitados insolúveis.
- Um exemplo é ilustrado na figura a seguir, em que uma amostra contendo Ag^+ é titulada com uma solução contendo uma concentração conhecida de Cl^- , levando à formação de AgCl(s) insolúvel.



Introdução: qual é a dureza da água?



Introdução: qual é a dureza da água?

O que são titulação complexométrica e titulação de precipitação?

- As curvas para as titulações complexométrica e de precipitação costumam ser representadas graficamente por uma função da concentração de analito sobre o eixo y e o volume de titulante adicionado no eixo x .
- O ponto em que os mols de titulante adicionado são exatamente iguais aos mols do analito original é de novo chamado de 'ponto de equivalência', e o ponto em que detectamos que titulante suficiente foi adicionado representa o 'ponto final'.



Introdução: qual é a dureza da água?

Como titulações complexométricas e de precipitação são usadas em química analítica?

- A aplicação principal de ambos os métodos é na determinação do montante de um íon específico que está presente em uma amostra.
- O tipo mais comum de titulação complexométrica envolve o uso de EDTA como um agente complexante para íons metálicos.



Introdução: qual é a dureza da água?

Como titulações complexométricas e de precipitação são usadas em química analítica?

- No ponto de equivalência da titulação de um íon metálico com EDTA:

$$n_M = n_{\text{EDTA}} \quad \text{ou} \quad C_M V_M = C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}$$

- Esta relação torna mais fácil determinar a concentração do íon metálico ao utilizar o volume de EDTA necessário para chegar ao ponto final em uma titulação complexométrica.



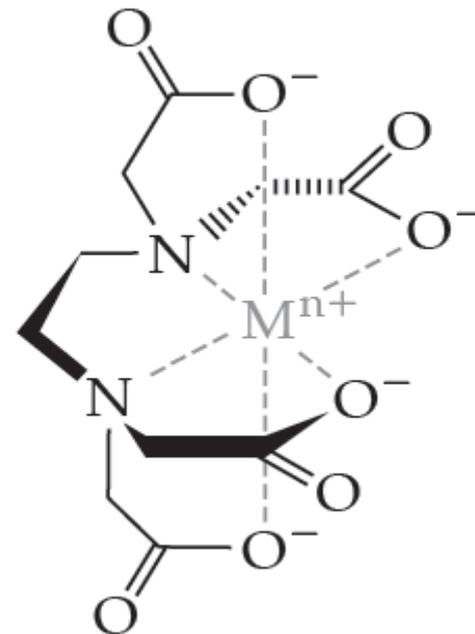
Realização de uma titulação complexométrica

Titulantes e soluções padrão

- **EDTA como titulante.** O EDTA é, de longe, o titulante mais comum de titulações complexométricas.

Um bom exemplo disso é o uso de EDTA para medir Ca^{2+} e Mg^{2+} em água para determinar a dureza da água.

O EDTA forma rapidamente um complexo estável 1:1 com quase todos os íons metálicos.

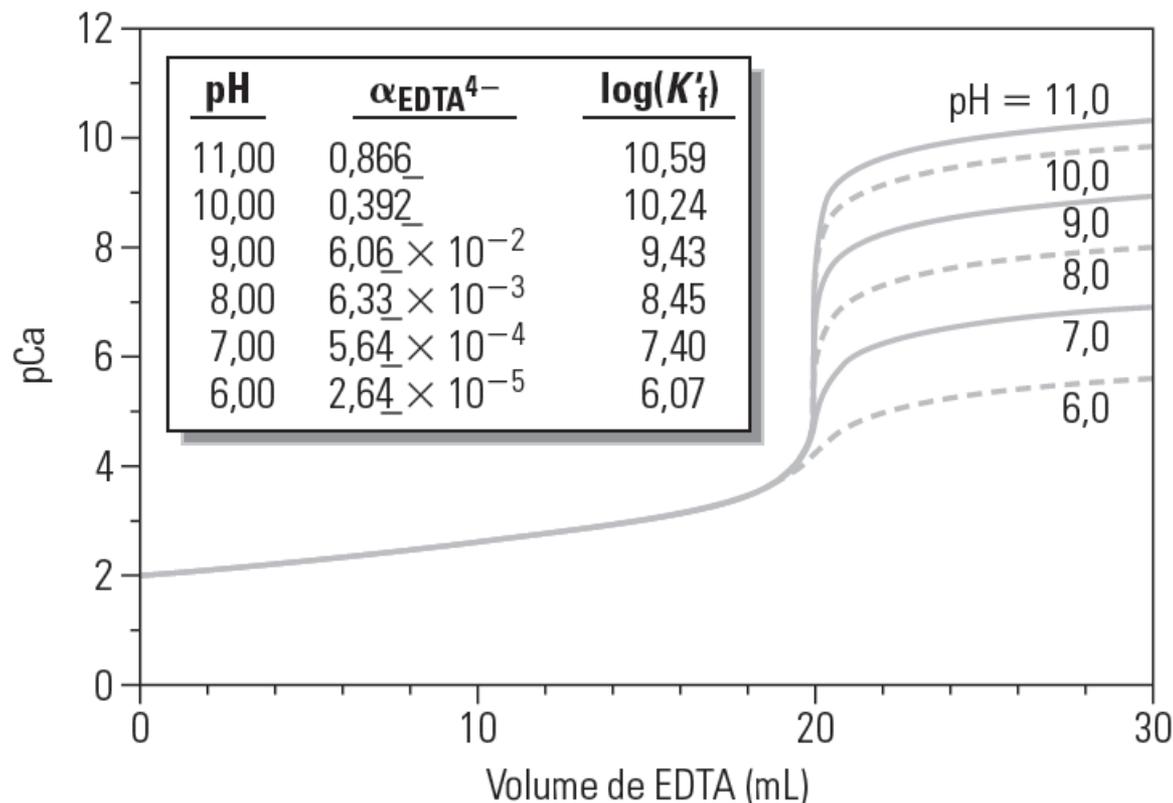


Realização de uma titulação complexométrica

Titulantes e soluções padrão

Uma alteração no pH afetar a fração de EDTA que está presente na forma EDTA^{4-} , o que podemos descrever pela fração do termo da espécie

$\alpha_{\text{EDTA}^{4-}}$.



Realização de uma titulação complexométrica

Titulantes e soluções padrão

À medida que o pH da amostra e do titulante diminui, a fração de EDTA que está presente na forma apropriada para a titulação é drasticamente reduzida e há uma mudança correspondente na constante de formação condicional da titulação.

Além de uma mudança na distribuição das formas ácido-base de EDTA, outras reações também podem ocorrer à medida que passamos a um pH mais alto.



Realização de uma titulação complexométrica

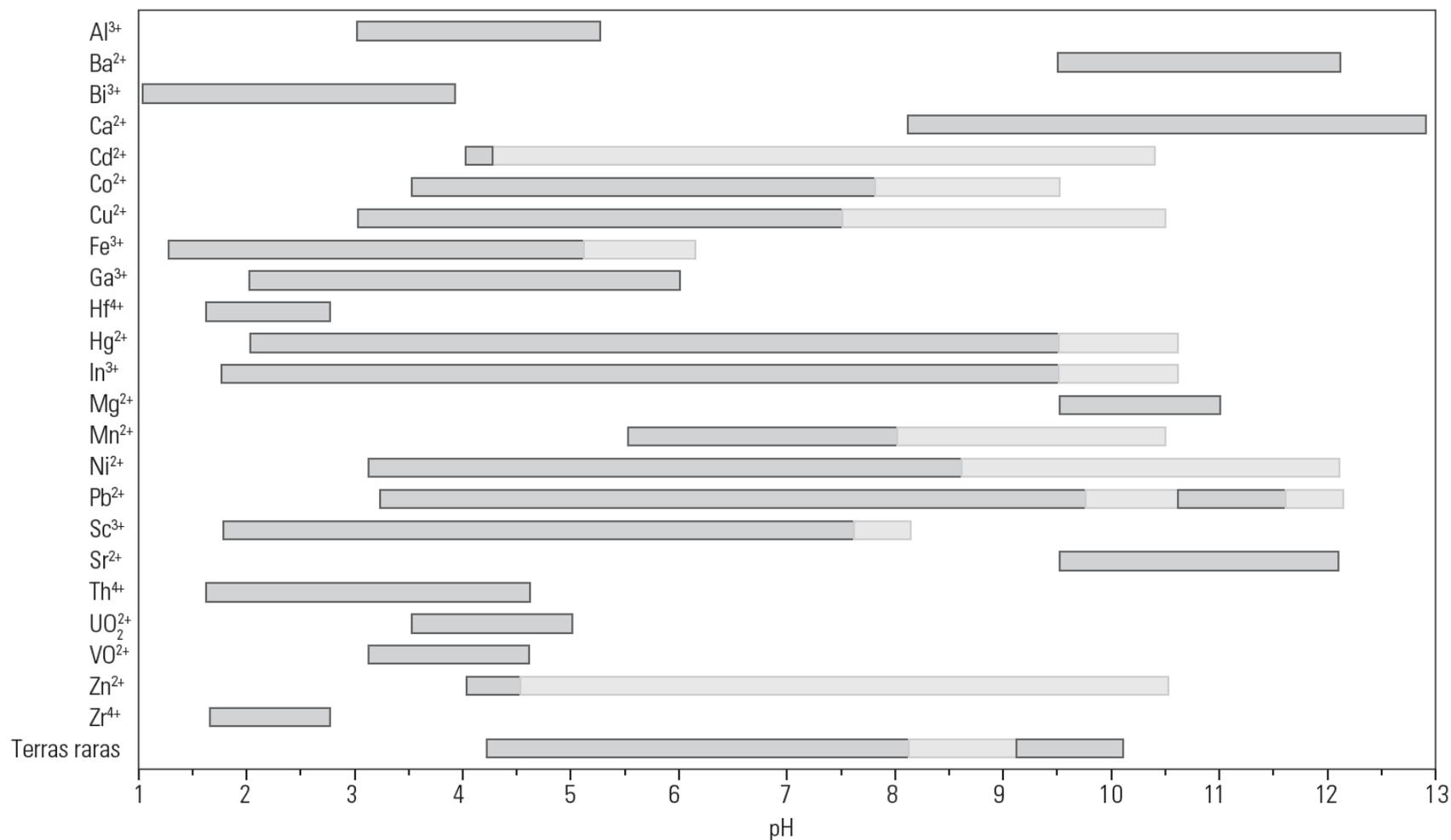
Titulantes e soluções padrão

A tabela a seguir mostra a faixa de pH na qual a titulação por EDTA produzirá uma constante de formação condicional de 10^8 ou superior para um determinado íon metálico sem problemas significativos decorrentes de tais reações paralelas.

É importante assegurar que o EDTA se dissolva completamente ao preparar sua solução para evitar a introdução de um erro sistemático na concentração calculada desse titulante.



Realização de uma titulação complexométrica



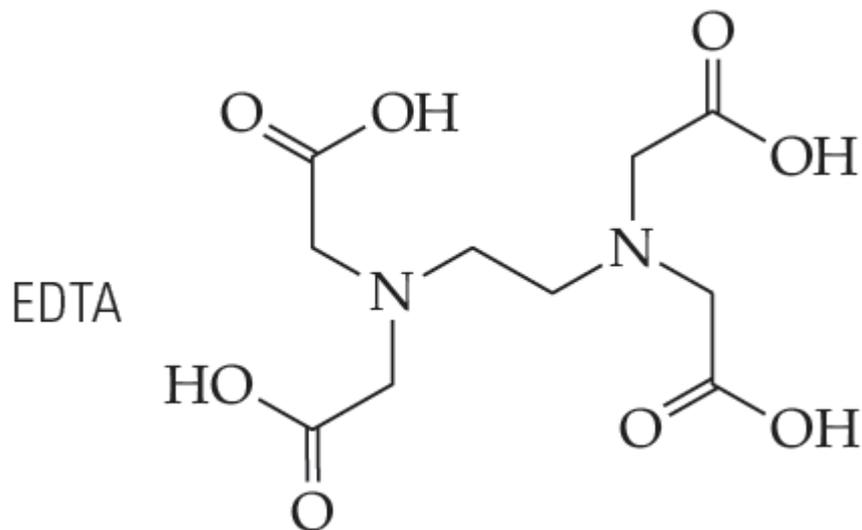
Realização de uma titulação complexométrica

Titulantes e soluções padrão

- Outros agentes complexantes como titulantes.

Nome comum e estrutura

Propriedades/Aplicações



Titulante de propósitos gerais para uma ampla gama de íons metálicos

ácido **E**tieno**D**iamino **T**etra-**A**cético

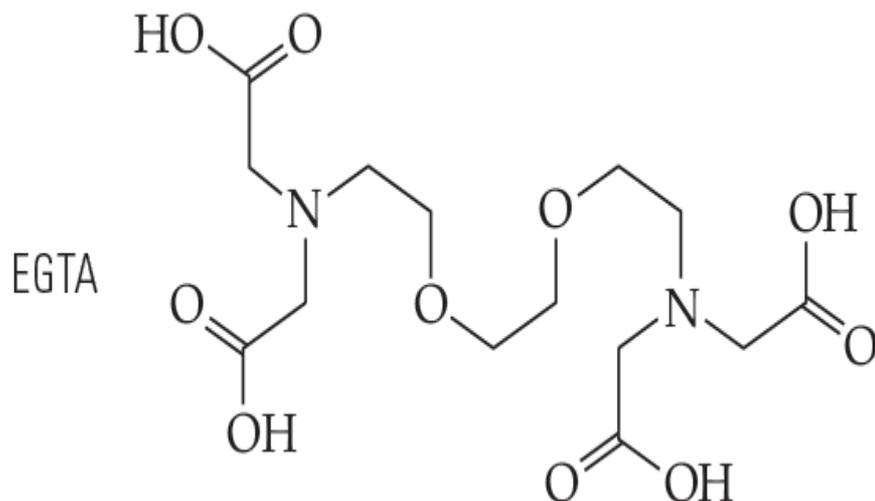


Realização de uma titulação complexométrica

Titulantes e soluções padrão

- Outros agentes complexantes como titulantes.

Nome comum e estrutura



Propriedades/Aplicações

Liga-se a Ca^{2+} mais fortemente do que a Mg^{2+}

Ethylene **G**lycol-bis(β -aminoethyl ether)-**N,N,N',N'**-**T**etra**A**cetic acid

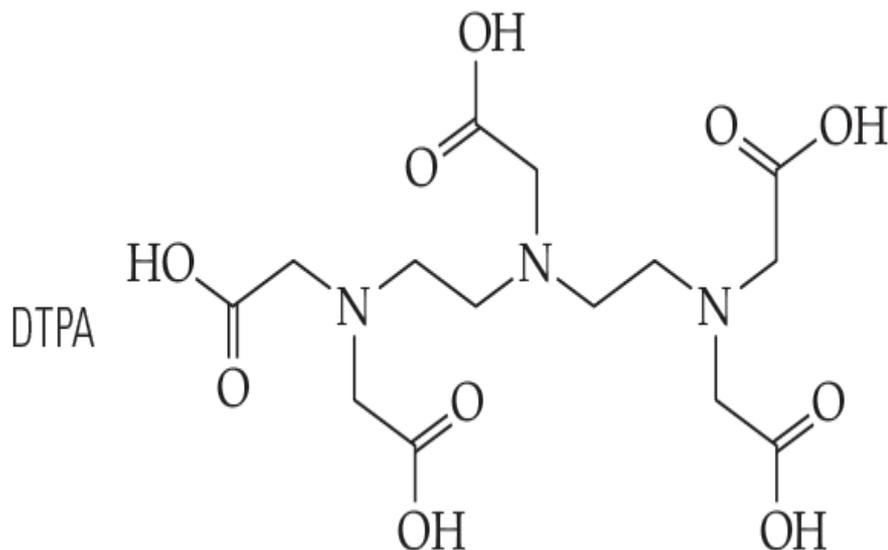


Realização de uma titulação complexométrica

Titulantes e soluções padrão

- Outros agentes complexantes como titulantes.

Nome comum e estrutura



Propriedades/Aplicações

Complexos formados por DTPA com muitos íons metálicos são mil vezes mais estáveis do que aqueles formados por EDTA

DiethyleneTriaminePentaAcetic acid



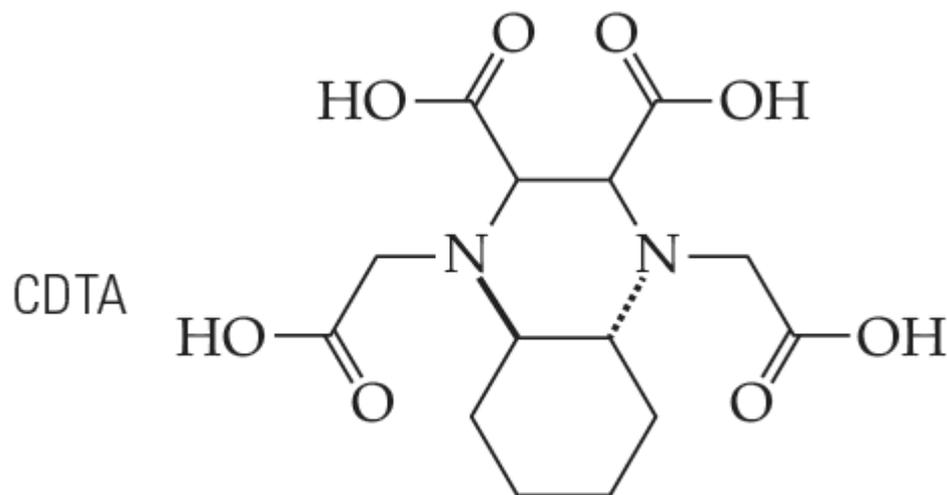
Realização de uma titulação complexométrica

Titulantes e soluções padrão

- Outros agentes complexantes como titulantes.

Nome comum e estrutura

Propriedades/Aplicações



Complexos formados por CDTA com grandes íons metálicos são mais estáveis do que aqueles formados por EDTA

Cyclohexylene **D**iamine **T**etra**A**cetic acid

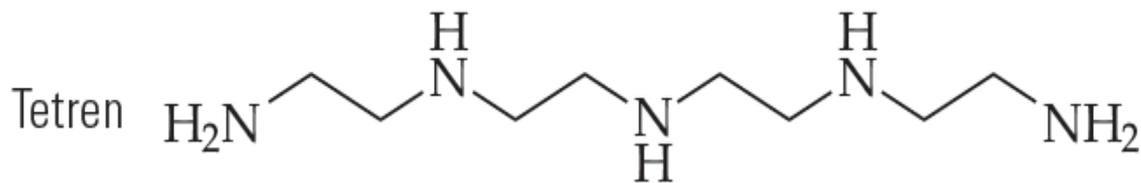


Realização de uma titulação complexométrica

Titulantes e soluções padrão

- Outros agentes complexantes como titulantes.

Nome comum e estrutura



tetraetilenepentamina

Propriedades/Aplicações

Liga-se fortemente a íons metálicos de transição, mas não a íons do grupo de elementos IA ou IIA



Realização de uma titulação complexométrica

Uso de ligantes auxiliares e agentes mascarantes

- Se outro agente complexante é adicionado para tornar a titulação de um analito mais fácil de conduzir, esse agente complexante é chamado de **ligante auxiliar**.
- Se um ligante é adicionado para evitar que o titulante reaja com determinada substância, é chamado de **agente mascarante**.
- Esse tipo de agente é usado quando pode haver mais de uma substância em uma amostra capaz de reagir com o titulante.



Realização de uma titulação complexométrica

Uso de ligantes auxiliares e agentes mascarantes

- Em alguns casos, um *agente desmascarante* pode ser usado para liberar um íon metálico de um agente mascarante para que se possa medi-lo novamente.
- Há centenas de combinações de titulantes, ligantes auxiliares, agentes mascarantes, agentes desmascarantes e condições de titulação (como pH) que foram propostas e desenvolvidas para as titulações de complexação.



Realização de uma titulação complexométrica

Determinação do ponto final

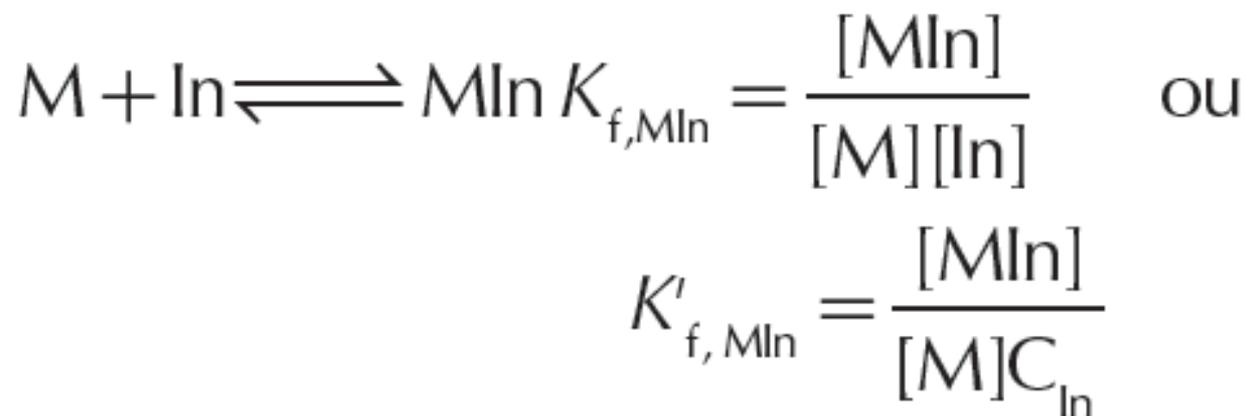
- **Indicadores metalocrômicos.** Esse tipo de indicador sofre mudança de cor ou de suas propriedades de fluorescência quando está livre em solução ou complexado a um íon metálico.
- A constante de formação condicional entre o íon metálico e o indicador deve ser menor do que a constante de formação condicional entre o mesmo íon metálico e o titulante.



Realização de uma titulação complexométrica

Determinação do ponto final

Também podemos escrever uma reação geral e uma expressão de equilíbrio para a ligação do indicador com o íon metálico,



Realização de uma titulação complexométrica

Determinação do ponto final

No ponto de equivalência

$$([MIn] = C_{In}) : K_{f'MIn} = \frac{1}{[M]}$$

O resultado indica que o erro de titulação pode ser minimizado ajustando-se o pH para que a constante de estabilidade condicional do complexo metal-indicador seja igual ao valor esperado para $1/[M]$ no ponto de equivalência.



Realização de uma titulação complexométrica

Determinação do ponto final

- **Titulações de retorno.** Um bom exemplo do uso de titulação de retorno em um método complexométrico é a titulação de Cr^{3+} utilizando-se EDTA.
- A formação do complexo 1:1 de CrEDTA^- é tão lenta que só pode ser conseguida por adição de uma quantidade excedente de EDTA, fervura da mistura por 10 a 15 minutos e resfriamento, seguidos por uma titulação de retorno do excesso de EDTA com bismuto como íons Bi^{3+} . A reação de EDTA com Bi^{3+} é bastante rápida e fornece um ponto final bem nítido.



Realização de uma titulação complexométrica

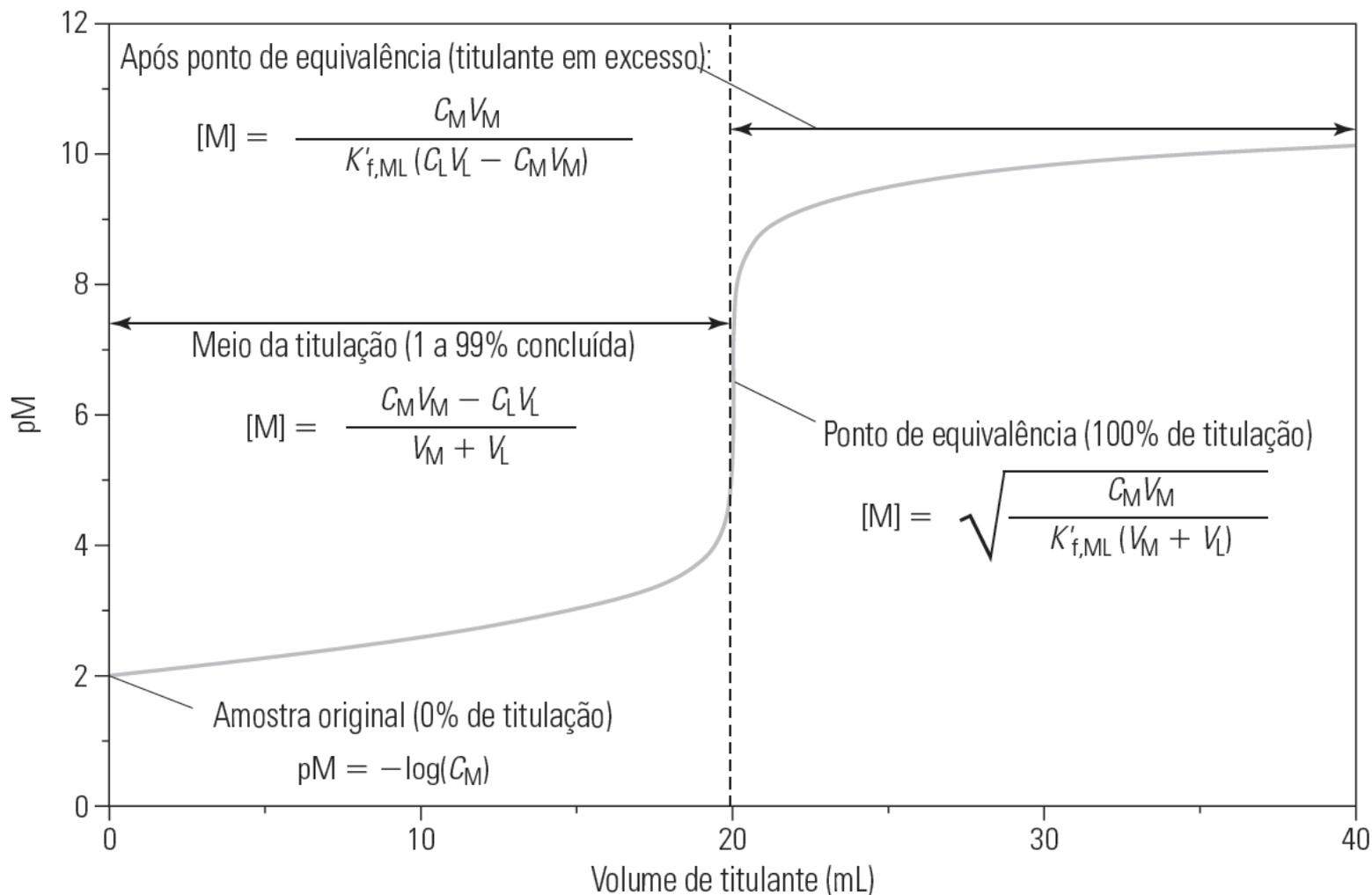
Previsão e otimização de titulações complexométricas

- **Abordagem geral para cálculos.** A figura a seguir fornece as equações úteis para prever uma curva de titulação para o analito M que reage com o titulante L para produzir um complexo 1:1.
- Amostra original (0 por cento de titulação):

$$pM = -\log(C_M)$$



Realização de uma titulação complexométrica



Realização de uma titulação complexométrica

Previsão e otimização de titulações complexométricas

- Meio da titulação (1 a 99 por cento concluído):

$$[M] = \frac{C_M V_M - C_L V_L}{V_M + V_L}$$

- Ponto de equivalência (100 por cento da titulação):

$$[M] = \sqrt{\frac{C_M V_M}{K_{f',ML} (V_M + V_L)}}$$



Realização de uma titulação complexométrica

Previsão e otimização de titulações complexométricas

- Após ponto de equivalência (titulante em excesso):

$$[M] = \frac{C_M V_M}{K_{f,ML} (C_L V_M - C_M V_M)}$$

- Assim como anteriormente, estima-se o valor de pM por esse resultado calculado de [M].



Realização de uma titulação complexométrica

Previsão e otimização de titulações complexométricas

- **Uso da fração de titulação.** O valor de F para uma titulação complexométrica que produz um complexo 1:1 entre o analito e o titulante é dado pela equação abaixo.

Titulação de M com L para produzir ML:

$$F = \frac{\text{Mols adicionados ao titulante}}{\text{Mols do analito original}} = \frac{C_L V_L}{C_M V_M}$$



Realização de uma titulação complexométrica

Previsão e otimização de titulações complexométricas

- Uma relação semelhante pode ser escrita para a análise de L usando M como titulante.

Fração da equação de titulação para M + L, produzindo ML:

$$F = \frac{C_L V_L}{C_M V_M} = \frac{1 - \frac{[M]}{C_M}}{\frac{[M]}{C_L} + \frac{K_{fML} [M]}{1 + K_{fML} [M]}}$$



Realização de uma titulação de precipitação

Titulantes e soluções padrão

- **Métodos baseados em prata.** A técnica de titulação criada em 1874 por Jacob Volhard, que é atualmente conhecida como *método de Volhard*. Este método envolve a titulação de Ag^+ com tiocianato (SCN^-) para fornecer AgSCN sólido.



- Um método de titulação que utiliza Ag^+ como titulante é também conhecido como *titulação argentométrica* (do latim *argentum* para 'prata').



Realização de uma titulação de precipitação

Titulantes e soluções padrão

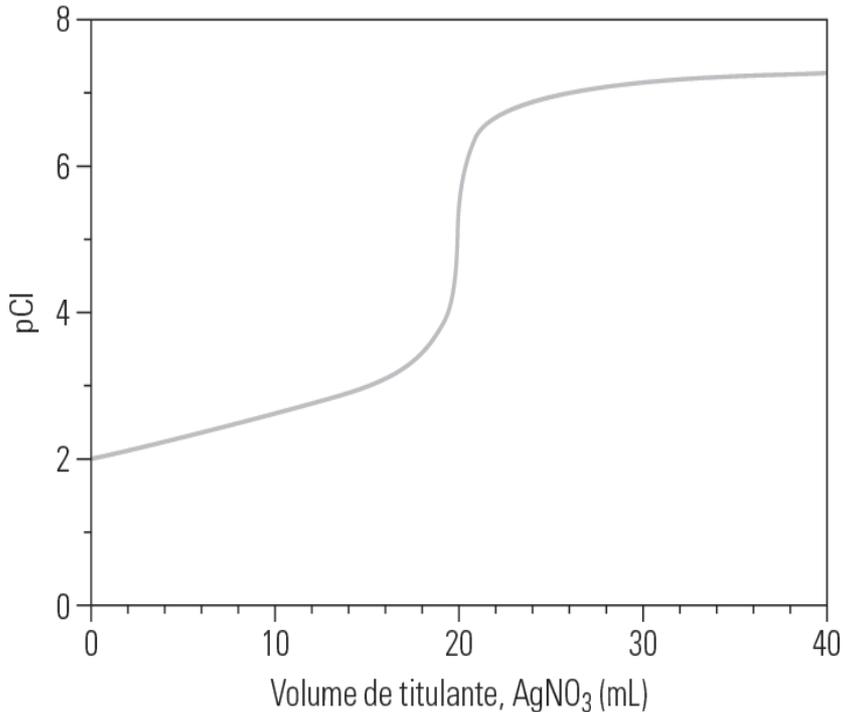
- A curva de titulação de um método que usa Ag^+ como titulante apresenta uma característica incomum, na medida em que costuma ser preparado plotando-se no eixo y o valor de pAg em vez de plotar um valor mais diretamente relacionado com a concentração do analito.
- Essa abordagem é ilustrada na figura a seguir.



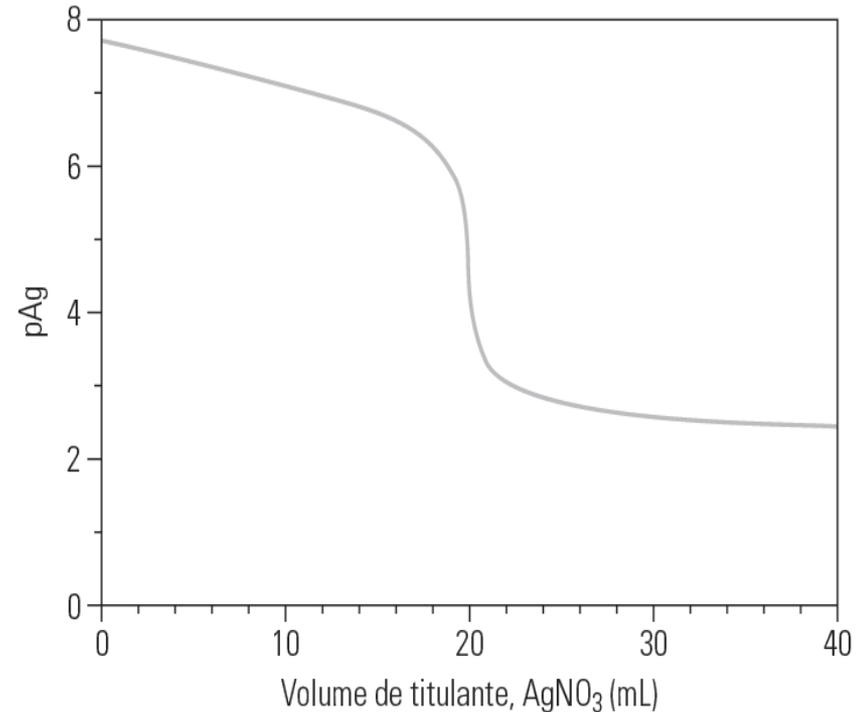
Realização de uma titulação de precipitação



Curva de titulação em termos de analito solúvel (Cl^-) em uma mistura amostra/titulante



Curva de titulação em termos de titulante solúvel (Ag^+) em uma mistura amostra/titulante



Realização de uma titulação de precipitação

Determinação do ponto final

Uma titulação de precipitação é única e essa característica torna possível determinar visualmente o ponto final por meio de várias abordagens:

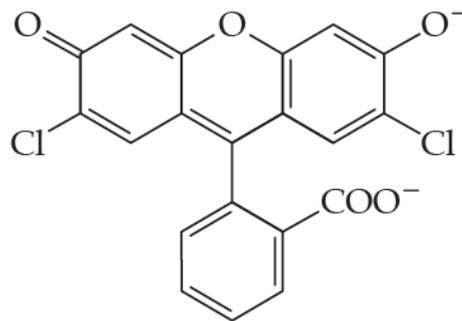
- podemos simplesmente usar o ponto na titulação em que não se observa mais nenhum precipitado sendo formado enquanto se adiciona titulante à amostra - 'clear-point';
- a utilização de um indicador que forme um produto colorido para sinalizar o ponto final;



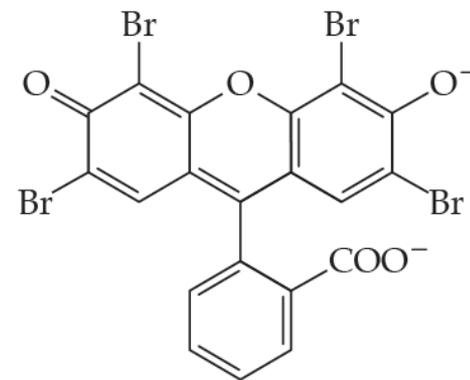
Realização de uma titulação de precipitação

Determinação do ponto final

- o método de Mohr - detecta um ponto final em uma titulação argentométrica por meio da reação de Ag^+ com cromato para formar cromato de prata, um precipitado vermelho;
- o método de Fajans – detecta o ponto final por meio de um corante negativo carregado.



Diclorofluoresceína



Tetrabromofluoresceína



Realização de uma titulação de precipitação

Previsão e otimização de titulações de precipitação

- **Abordagem geral para cálculos.** O valor calculado para pM agora dependerá da reação de precipitação em vez da formação de complexo.

Como exemplo, consideremos a titulação de Ag^+ com Cl^- .

- Amostra original (0 por cento de titulação):

$$\text{pM} = -\log(C_M)$$



Realização de uma titulação de precipitação

Previsão e otimização de titulações de precipitação

- Meio da titulação (1 a 99 por cento concluída):

$$[M] = \frac{C_M V_M - C_X V_X}{V_M + V_X}$$

- Ponto de equivalência para um precipitado 1:1 (100 por cento de titulação)

$$[M] = \sqrt{K_{ps, MX}}$$



Realização de uma titulação de precipitação

Previsão e otimização de titulações de precipitação

- Após o ponto de equivalência (titulante em excesso)

$$[M] = \frac{K_{ps, MX} (V_M + V_X)}{(C_X V_X - C_M V_M)}$$

- **Uso da fração de titulação.** Uma equação geral para prever a resposta e a fração de uma titulação de precipitação pode ser derivada usando-se equações de equilíbrio de massa tanto para o analito quanto para o titulante.



Realização de uma titulação de precipitação

Previsão e otimização de titulações de precipitação

Para a titulação de M com X para formar um precipitado MX 1:1. O resultado final é

$$F = \frac{C_X V_X}{C_M V_M} = \frac{\left(1 - \frac{[M] + K_{ps} / [M]}{C_M}\right)}{\left(1 + \frac{[M] + K_{ps} / [M]}{C_X}\right)}$$



Literatura

Fonte dos Slides:

Química Analítica e Análise Quantitativa
Hage/Carr - Pearson/Prentice Hall

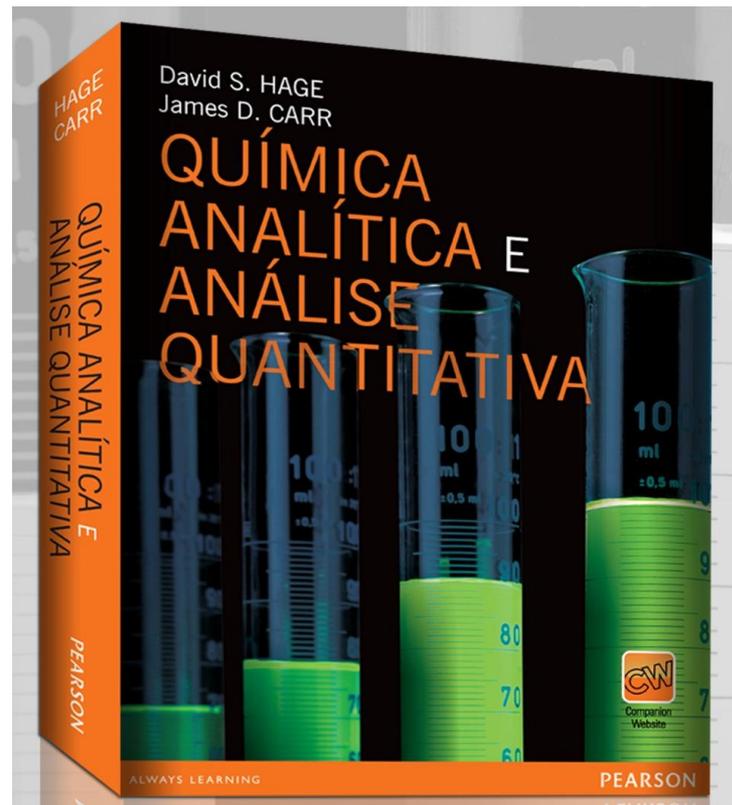
Material Prof. Pedro Silva,
Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal

Outra literatura:

Análise Química Quantitativa Vogel -
Jeffery/Bassett/Mendham/Denney
LTC Editora

Química - A Ciência Central, 9ª Edição - Pearson/Prentice Hall

Química Geral - Vol. 1 - Brady/Humiston – 2ª Edição – LTC Editora



Prova

Fazer em casa. Escrever a mão e enviar fotografia da prova antes da próxima aula. Indicar como os cálculos são feitos (algarismos significativos / incerteza absoluta).

1. O crómio (III) reage lentamente com o EDTA, sendo por isso determinado recorrendo a uma titulação de retorno. Uma preparação farmacêutica contendo crómio(III) foi analisada por tratamento de 2,63 g de amostra com 5,00 mL de 0,0103 M de EDTA . A quantidade de EDTA que não reagiu foi titulada com 1,32 mL de solução de zinco 0,0122 M. Qual a percentagem de crómio na preparação farmacêutica?
2. A constante de formação do complexo de Fe(III) com EDTA é $1,3 \cdot 10^{25}$. Calcule as concentrações de Fe^{3+} livre numa solução de FeY^- 0,10 M a pH 4,00 e pH 1,00. ($\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ a pH 1,00 = $1,9 \cdot 10^{-18}$; $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ a pH 4,00 = $3,8 \cdot 10^{-9}$)
3. Quando uma amostra de cloreto de potássio (0.4500g) foi dissolvida em água e tratada com excesso de nitrato de prata ($\text{Ag}(\text{NO}_3)$), obteve-se 0.8402 g de cloreto de prata precipitado. Calcule a percentagem de KCl na amostra original.

