

# COMPLEXOMETRIA

Livro: Fundamentals of Analytical Chemistry, 7Ed  
Skoog, Wests, Holler



# FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

---

- # MUITOS ÍONS METÁLICOS REAGEM COM LIGANTES FORMANDO COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OU COMPLEXOS
- # O LIGANTE DEVE CONTER PELO MENOS UM SÍTIO DE COORDENAÇÃO COM 1 PAR DE ELÉTRONS DISPONÍVEL PARA A FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO

exemplos:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{X}^-$  (haletos)

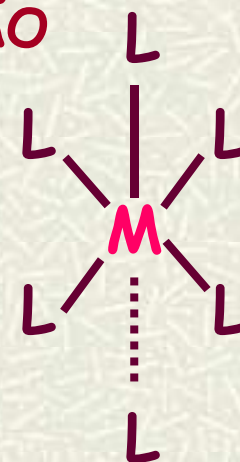
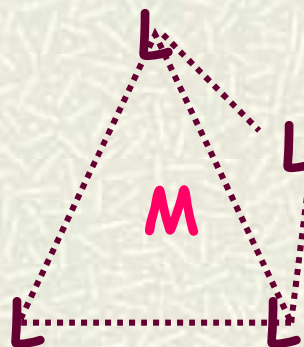
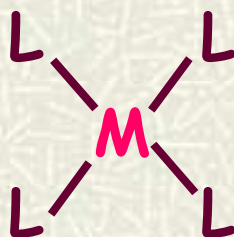
---



# FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

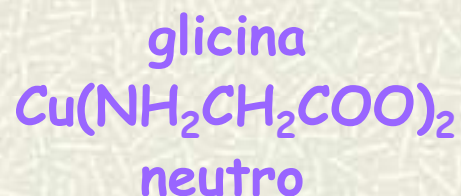
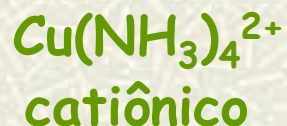
- # O NÚMERO DE LIGAÇÕES COVALENTES QUE 1 CÁTION TENDE A FORMAR COM DOADORES DE ELETRONS CORRESPONDE AO SEU **NÚMERO DE COORDENAÇÃO**

valores típicos: 2, 4 e 6



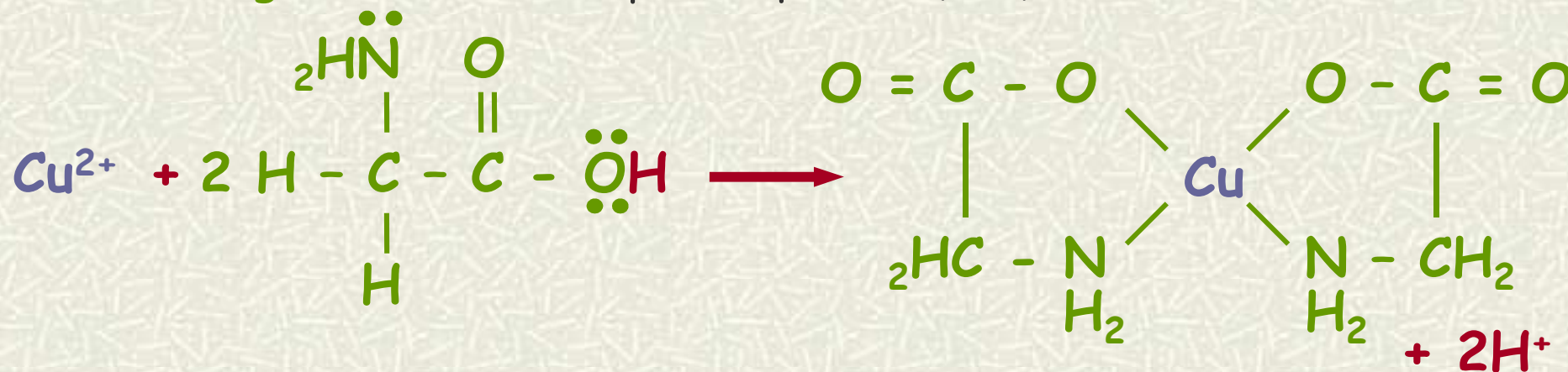
- # A ESPÉCIE FORMADA COMO RESULTADO DA COORDENAÇÃO PODE SER ELETRICAMENTE NEUTRA, POSITIVA OU NEGATIVA

exemplo: **Cu(II)**  $n=4$



# MÉTODOS DE TITULAÇÃO BASEADOS NA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

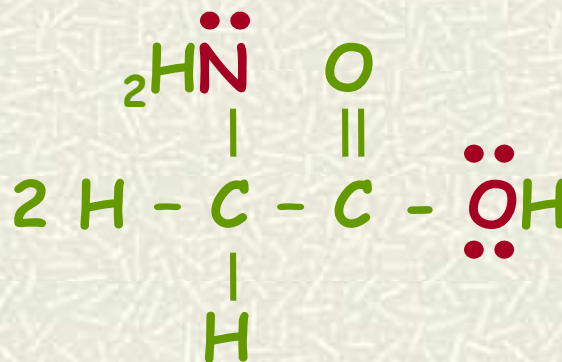
- ✚ MÉTODOS COMPLEXOMÉTRICOS SÃO USADOS HÁ MAIS DE 1 SÉCULO
- ✚ **AGENTES COMPLEXANTES**: classe especial de compostos de coordenação
- ✚ **QUELATO**: é um composto produzido quando 1 íon metálico coordena com 2 ou mais grupos doadores de 1 ligante simples, formando um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros
- ✚ **Cu/glicina** é um exemplo de quelato (n=4)



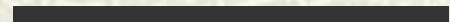


## MÉTODOS DE TITULAÇÃO BASEADOS NA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

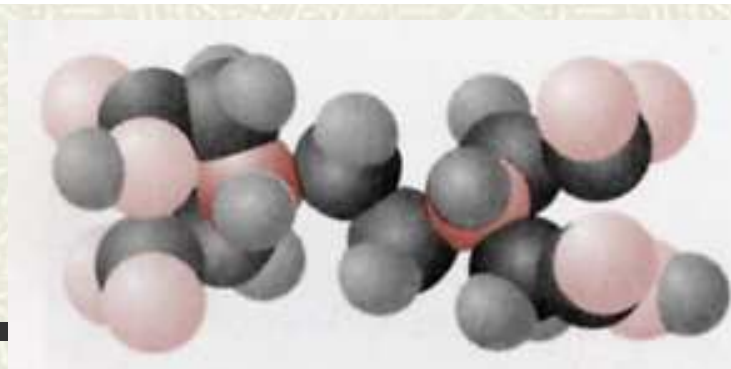
- # UM LIGANTE COM 1 GRUPO DOADOR ÚNICO É CHAMADO DE **MONO** OU **UNIDENTADO**, ex.:  $\text{NH}_3$
- # GLICINA POSSUI 2 GRUPOS DISPONÍVEIS PARA COORDENAÇÃO, PORTANTO É UM LIGANTE **BIDENTADO**



- ## # LIGANTES TRI, TETRA, PENTA E HEXADENTADOS TAMBÉM SÃO CONHECIDOS

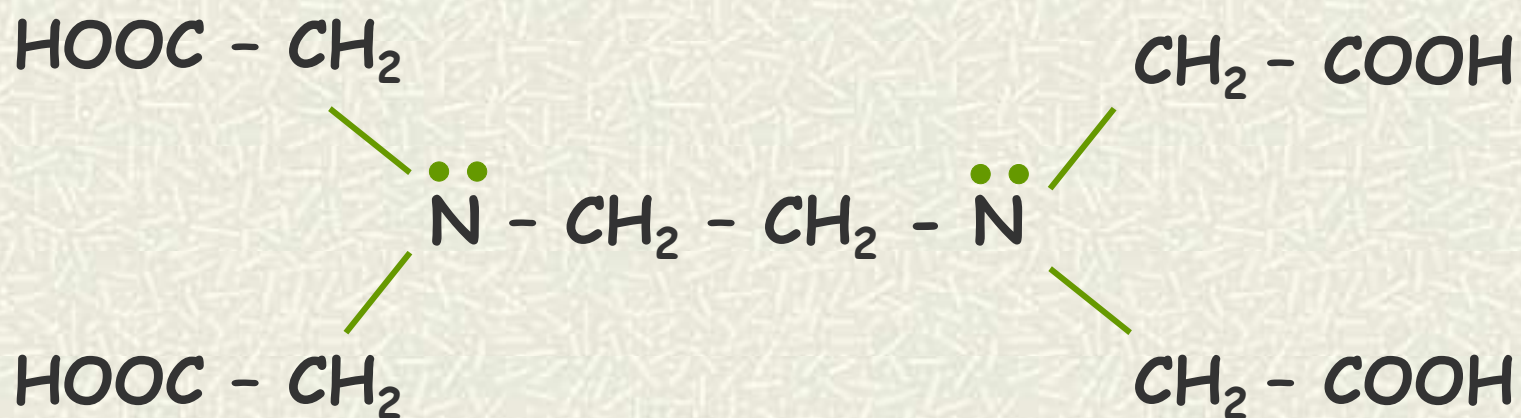


# EDTA

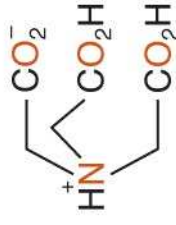


EDTA É UM LIGANTE HEXADENTADO

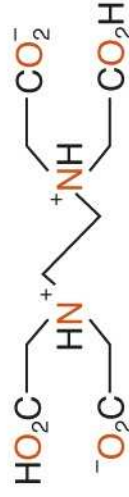
- # um dos reagentes mais importantes e mais usados nas titulações complexométricas



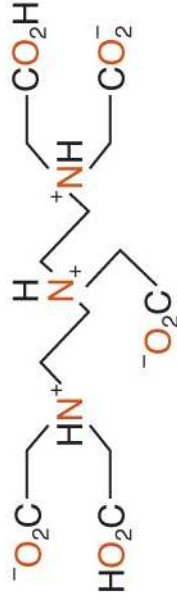
ÁCIDO ETILENO DIAMINO TETRA ACÉTICO



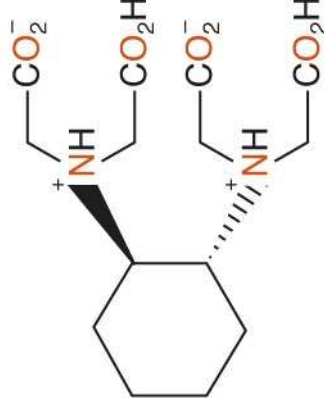
NTA  
Nitrilotriacetic acid



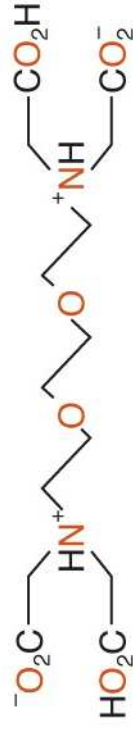
EDTA  
Ethylenediaminetetraacetic acid  
(also called ethylenedinitrilotetraacetic acid)



DTPA  
Diethylenetriaminepentaacetic acid



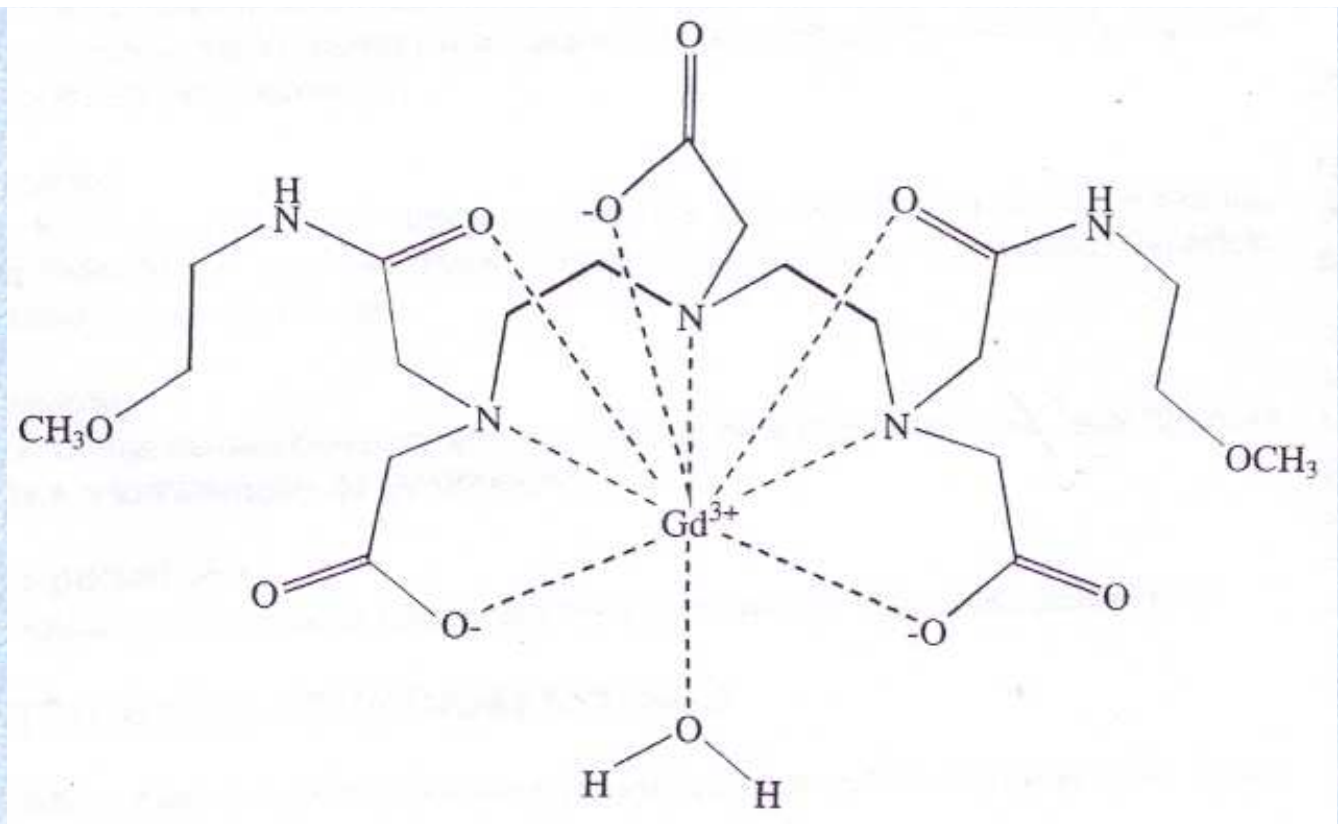
DCTA  
*trans*-1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid



EGTA  
*bis*-(Aminoethyl)glycolether-*N,N,N',N'*-  
tetraacetic acid



OptiMark  
Uso intravenoso  
Solução injetável

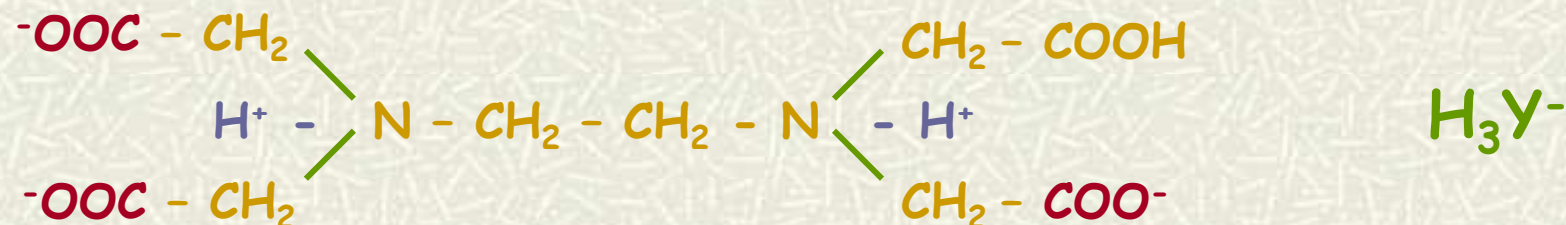
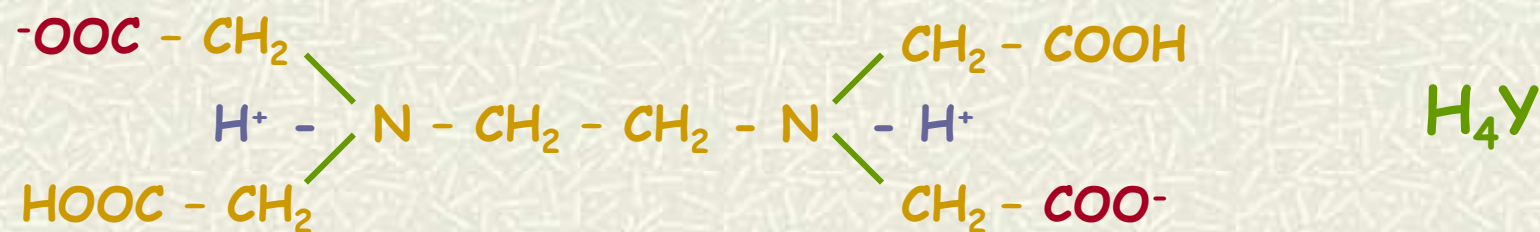


Complexo de gadolínio(III), é um composto paramagnético que desenvolve um momento magnético quando colocado em um campo magnético. Aumenta a intensidade do sinal nos tecidos. Usado em ressonância magnética nuclear.

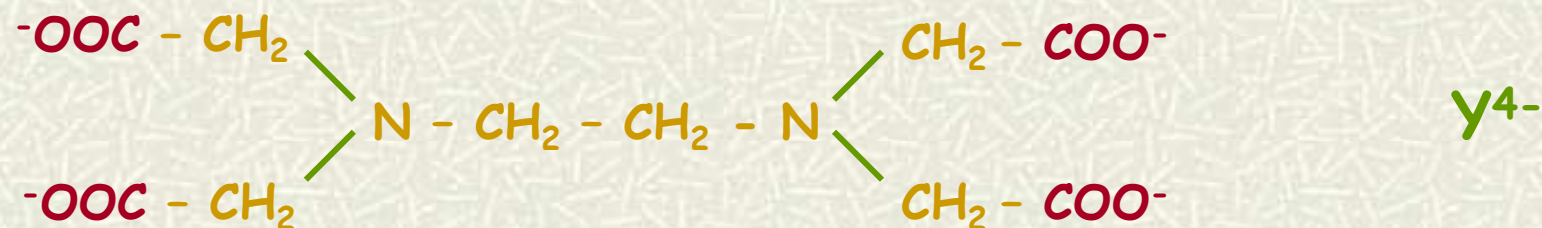
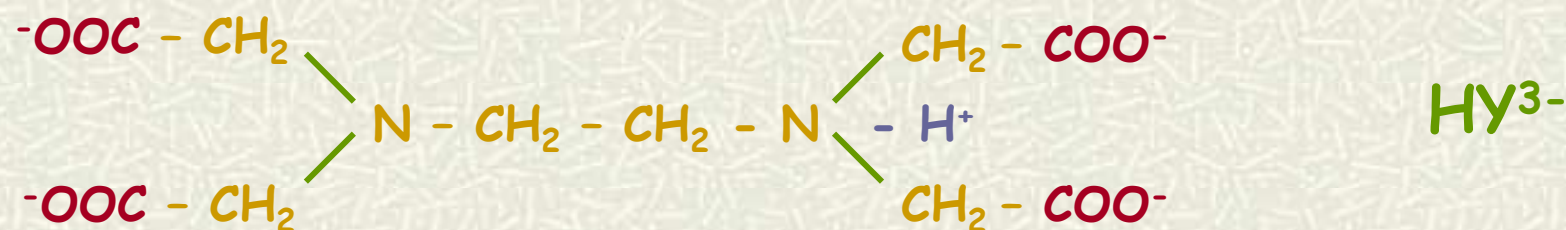
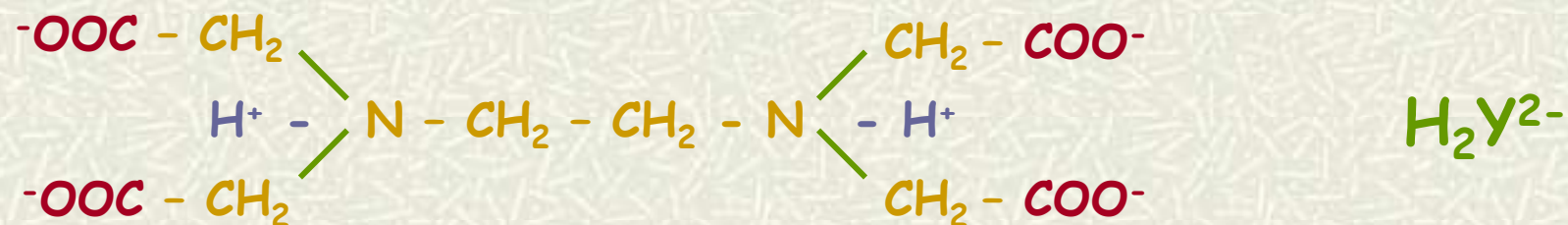


## PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DO EDTA

EM SOLUÇÃO AQUOSA, EDTA EXISTE NA FORMA ANFIPRÓTICA

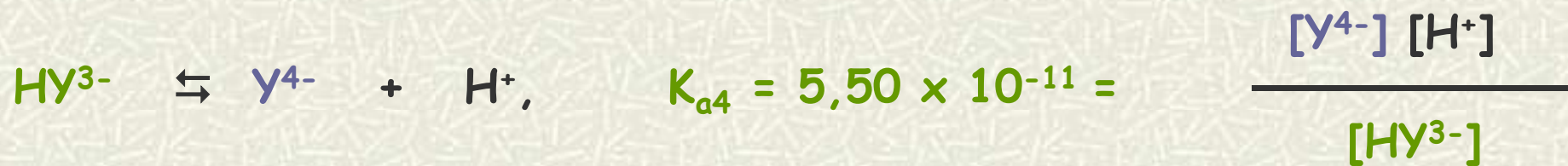
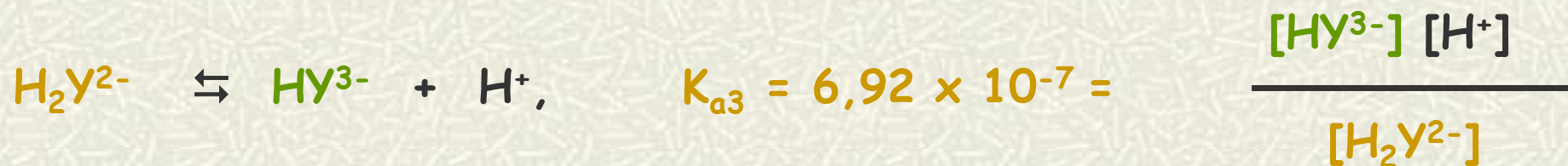
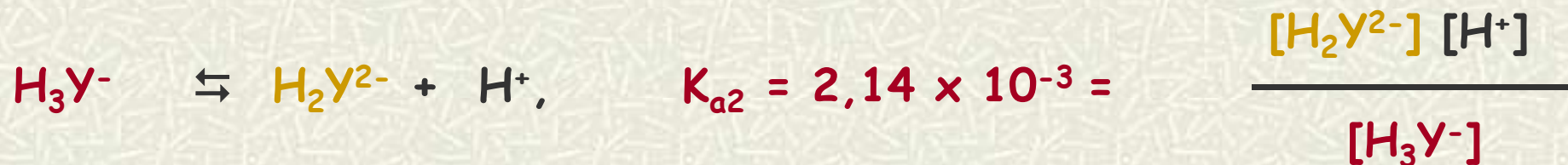
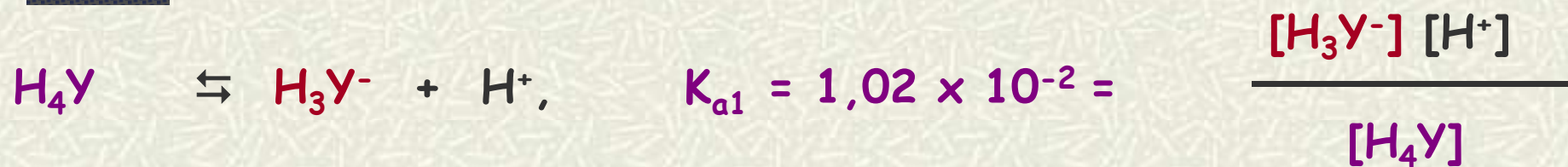


## PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DO EDTA



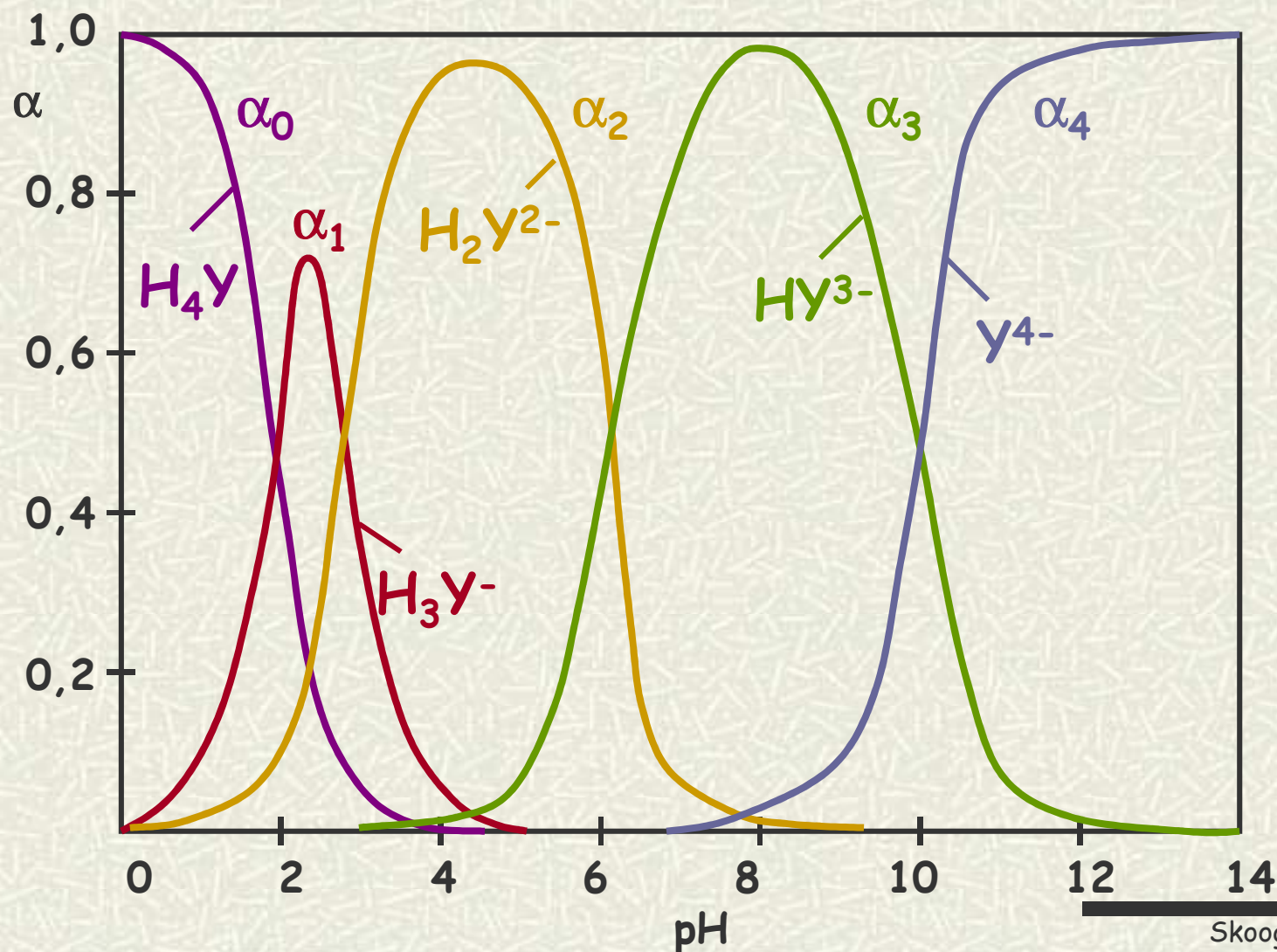


## PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DO EDTA



$H_2Y^{2-}$  predomina em meio moderadamente ácido, pH 3-6;  
reagente mais comum nas tit. complex.:  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$

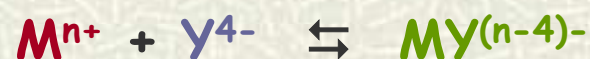
$Y^{4-}$  predomina acima de pH 10





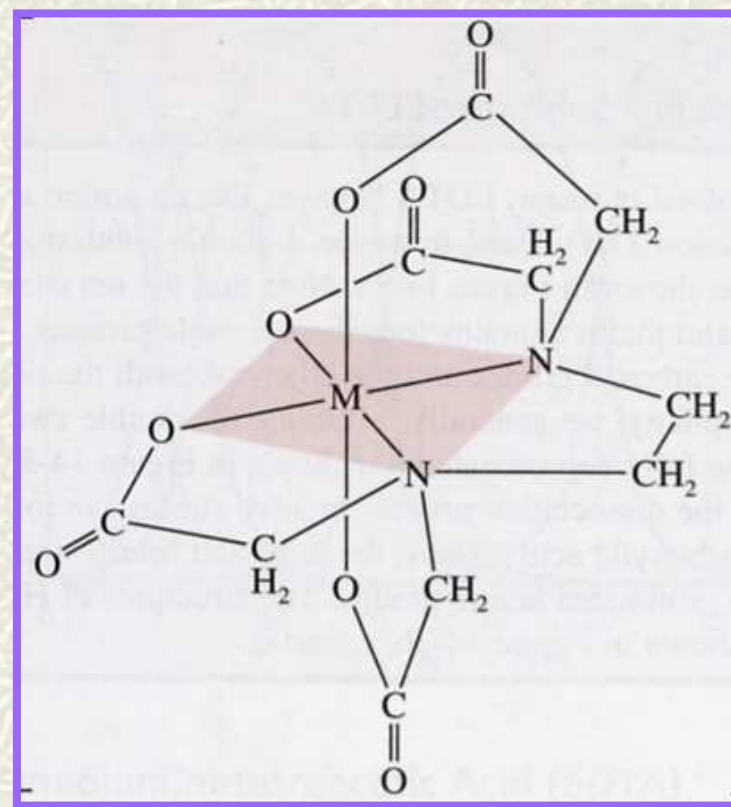
# COMPLEXOS DE EDTA COM ÍONS METÁLICOS

# COMPLEXO É SEMPRE 1:1, independente da carga do cátion



$$K_{MY} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)-}]}{[\text{M}^{n+}] [\text{Y}^{4-}]}$$

estrutura do quelato



## CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

| CÁTION    | $K_{MY}$             | $\log K_{MY}$ | CÁTION    | $K_{MY}$             | $\log K_{MY}$ |
|-----------|----------------------|---------------|-----------|----------------------|---------------|
| $Ag^+$    | $2,1 \times 10^7$    | 7,32          | $Cu^{2+}$ | $6,3 \times 10^{18}$ | 18,80         |
| $Mg^{2+}$ | $4,9 \times 10^8$    | 8,69          | $Zn^{2+}$ | $3,2 \times 10^{16}$ | 16,50         |
| $Ca^{2+}$ | $5,0 \times 10^{10}$ | 10,70         | $Cd^{2+}$ | $2,9 \times 10^{16}$ | 16,46         |
| $Sr^{2+}$ | $4,3 \times 10^8$    | 8,63          | $Hg^{2+}$ | $6,3 \times 10^{21}$ | 21,80         |
| $Ba^{2+}$ | $5,8 \times 10^7$    | 7,76          | $Pb^{2+}$ | $1,1 \times 10^{18}$ | 18,04         |
| $Mn^{2+}$ | $6,2 \times 10^{13}$ | 13,79         | $Al^{3+}$ | $1,3 \times 10^{16}$ | 16,13         |
| $Fe^{2+}$ | $2,1 \times 10^{14}$ | 14,33         | $Fe^{3+}$ | $1,3 \times 10^{25}$ | 25,1          |
| $Co^{2+}$ | $2,0 \times 10^{16}$ | 16,31         | $V^{3+}$  | $7,9 \times 10^{25}$ | 25,9          |
| $Ni^{2+}$ | $4,2 \times 10^{18}$ | 18,62         | $Th^{4+}$ | $1,6 \times 10^{23}$ | 23,2          |



# TITULAÇÕES

---

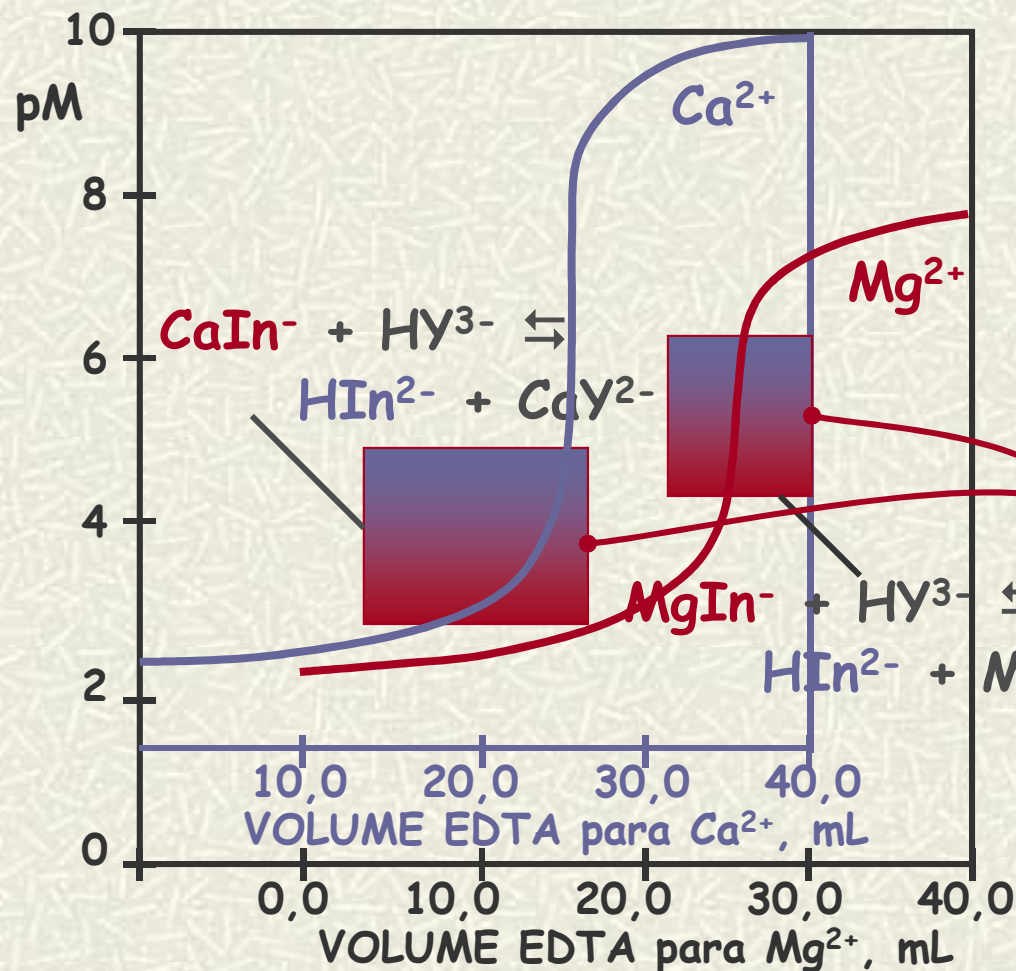
## pM versus VOLUME EDTA

- # **antes do p.e.:** concentração de equilíbrio do cátion metálico é praticamente a concentração analítica;

$$[M^{n+}] \cong C_{Mn+}$$

- # **no p.e. e após p.e:** a constante de formação ( $K_{MY}$ ) e o **pH** precisam ser conhecidos ( $Y^{4-}$  é o ligante; sua disponibilidade depende do **pH**)

# CURVAS DE TITULAÇÃO DE $\text{Ca}^{2+}$ 0,00500 M E $\text{Mg}^{2+}$ 0,00500 COM EDTA 0,0100 M, A pH 10,0



A pH = 10,0:

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

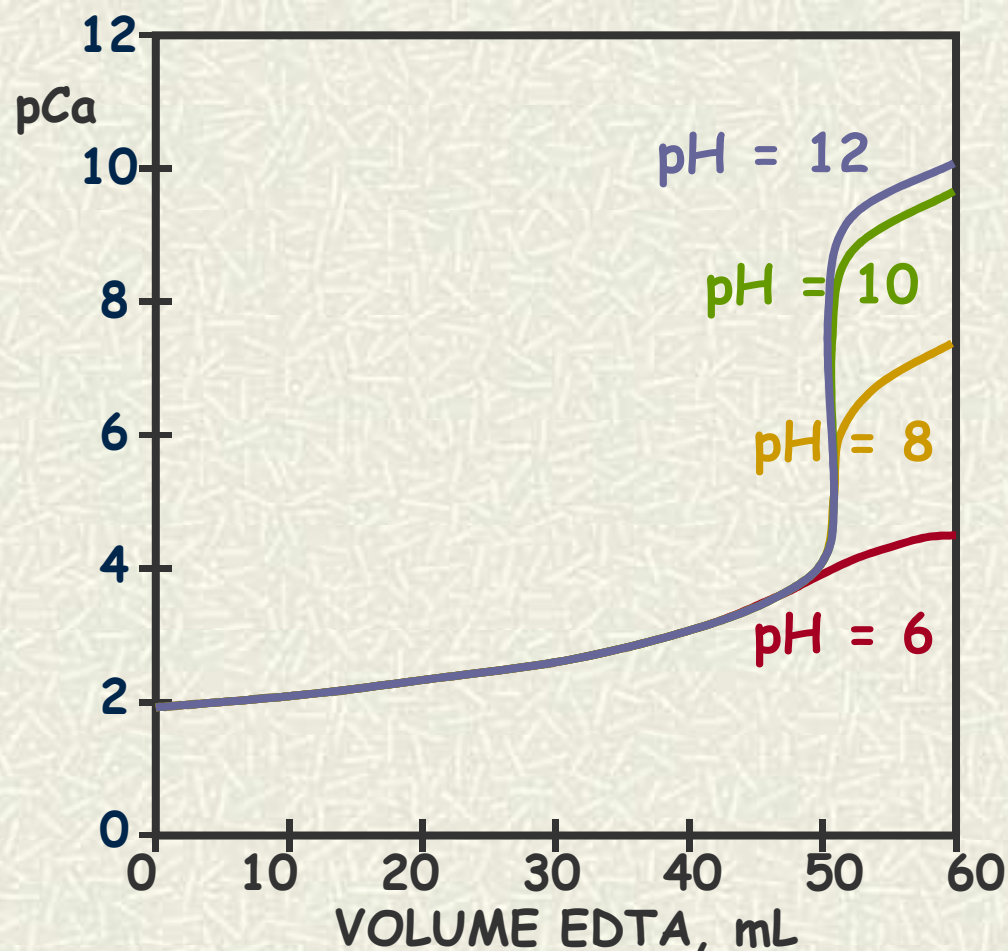
$$K_{\text{MgY}^{2-}} = 1,72 \times 10^8$$

⚡ reação de  $\text{Ca}^{2+}$  com EDTA é mais completa; portanto, a variação de pM na região do p.e. é maior para  $\text{Ca}^{2+}$

faixa de transição do negro de eriocromo T

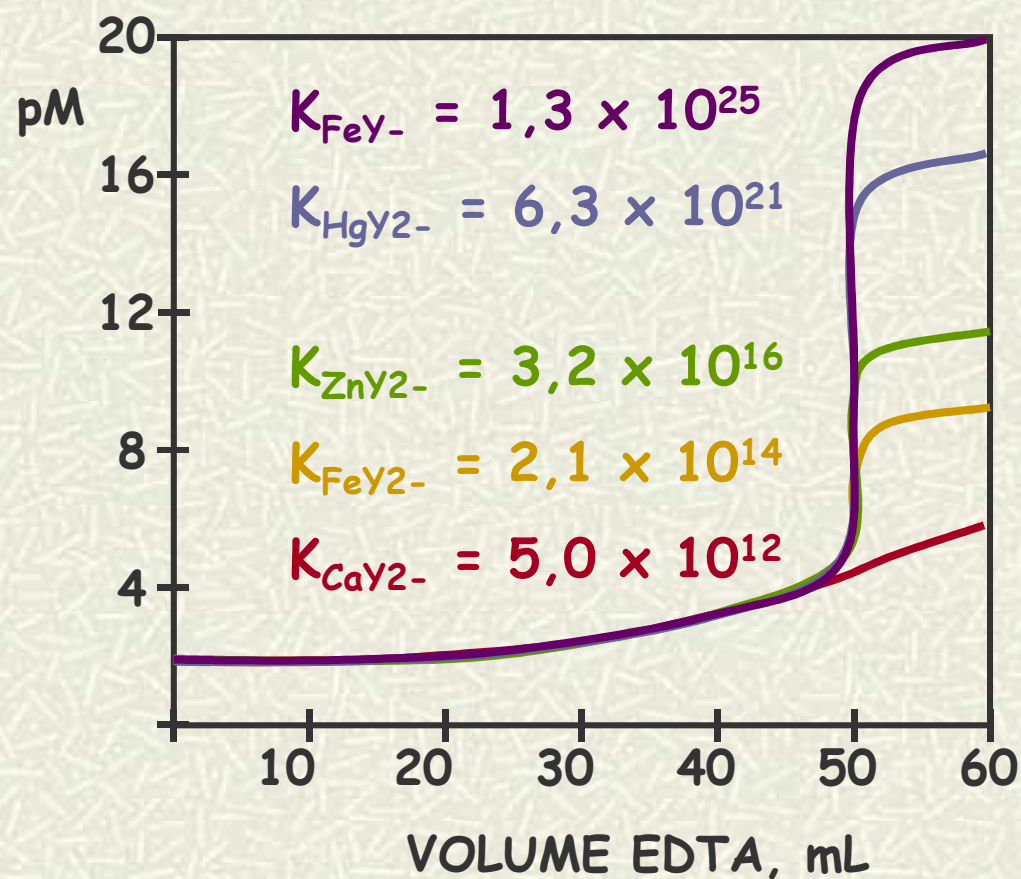


## INFLUÊNCIA DO pH NA TITULAÇÃO DE $\text{Ca}^{2+}$ 0,0100 M COM EDTA 0,0100 M



- Soluções foram tamponadas em níveis diferentes de pH
- $\alpha_4$  (e, portanto,  $K'_{\text{CaY}^{2-}}$ ) é menor com a diminuição do pH
- Variação de **pCa** na região do p.e. é menor com a diminuição do pH
- Acima de pH 8, variação adequada de **pCa**
- Cátions com  $K_{\text{MY}}$  maiores que a do  $\text{Ca}^{2+}$  devem fornecer uma variação de **pM** melhor a pH menores

## CURVAS DE TITULAÇÃO DE 50,00 mL DO CÁTION METÁLICO 0,0100 M COM EDTA 0,0100 M, A pH 6,00

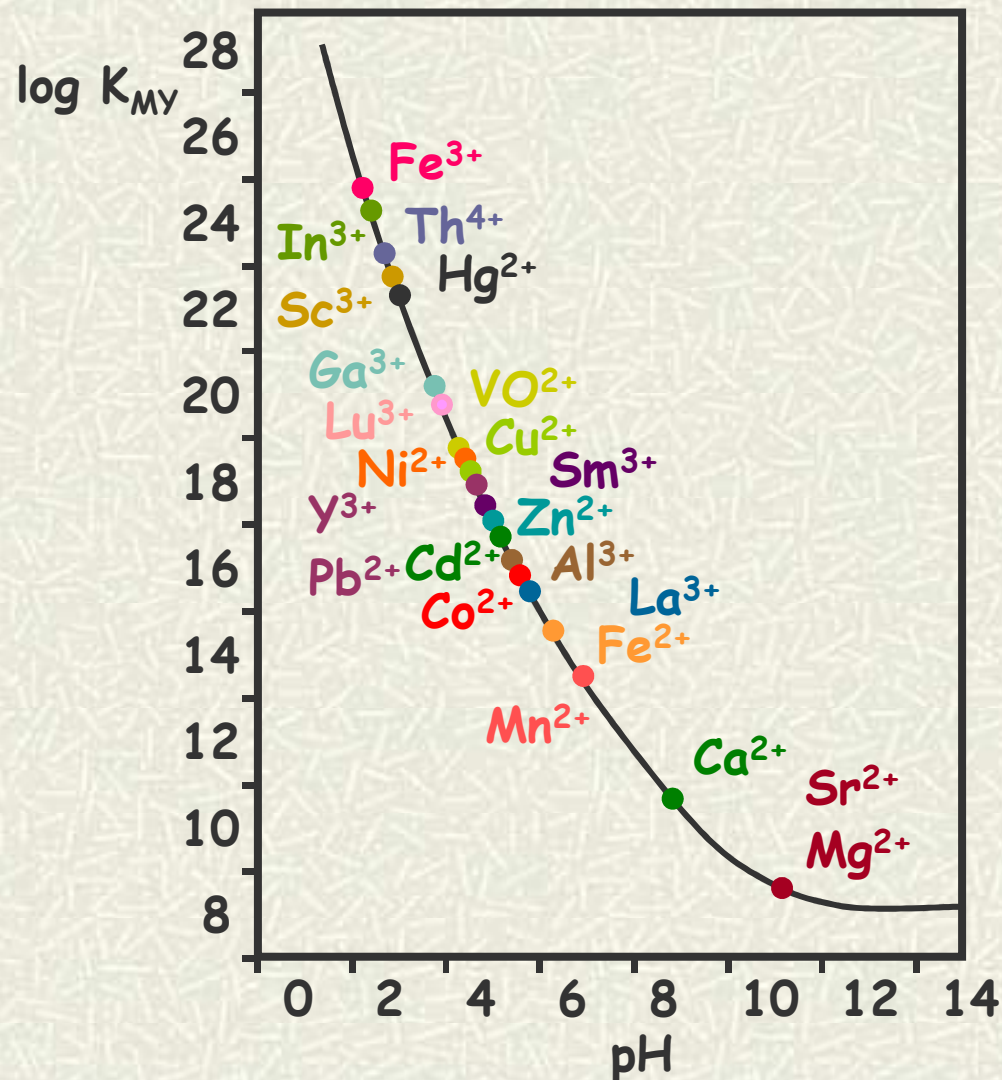


pH = 6,00

- Cátions com  $K_{MY}$  maiores fornecem uma variação de pM adequado em pH menores



## pH MÍNIMO PARA UMA VARIAÇÃO SATISFATÓRIA DE pM NA REGIÃO DO p.e.

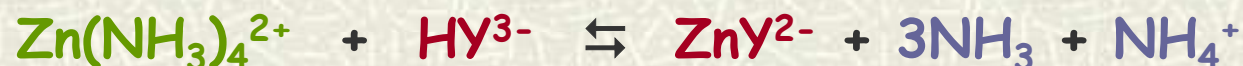


## EFEITO DE OUTROS AGENTES COMPLEXANTES NAS TITULAÇÕES COM EDTA

- # 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:**  $\text{Zn}^{2+}$  é titulado em meio  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$

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

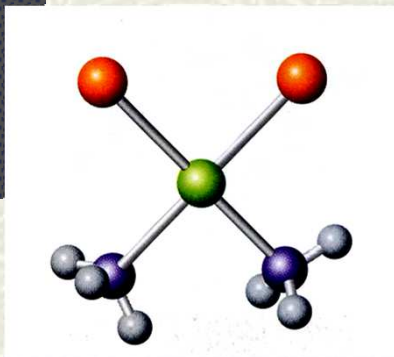


**inconveniente:** diminuição da variação de pM na região do p.e. com o aumento da concentração do complexante auxiliar



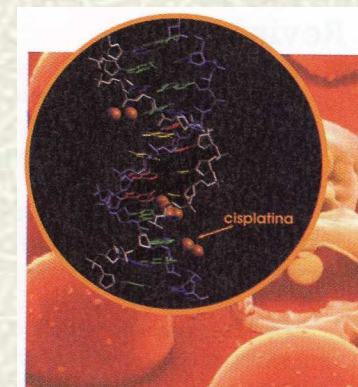
## Medicina

Um dos complexos de maior sucesso na área da terapêutica é a cisplatina  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



cisplatina  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

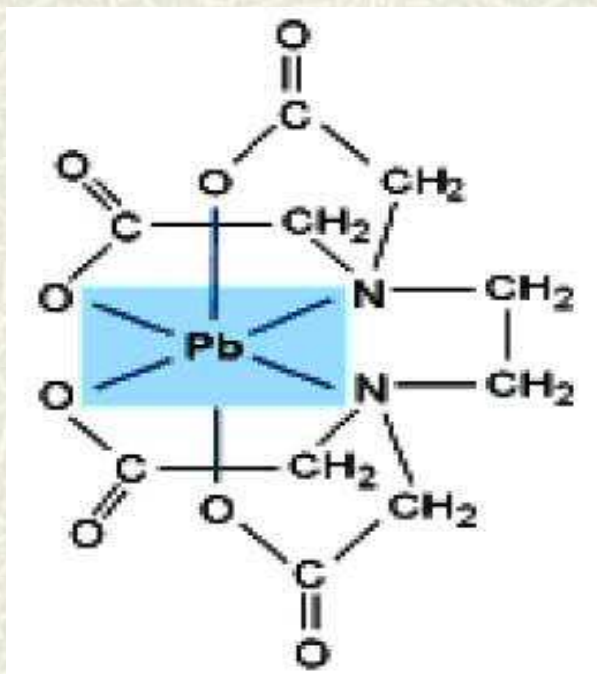
Este complexo tem a capacidade de se introduzir nas cadeias de DNA do núcleo das células. Como consequência desta introdução anômala na cadeia DNA, a célula deixa de se replicar o que permite que a cisplatina seja um instrumento eficaz na cura do câncer. É injetada nas células tumorais o que as impede de se replicarem.



Possui no entanto grandes efeitos secundários a nível renal

## Medicina

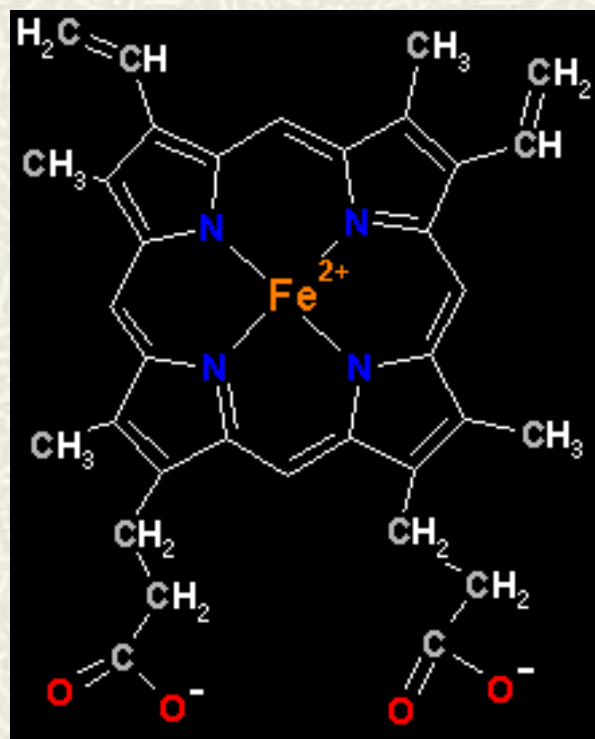
**EDTA é um composto orgânico que age como ligante polidentado, formando complexos muito estáveis com diversos íons metálicos. Devido a isso, é usado como preservante do sangue, pois "inativa" os íons de cálcio, que promovem a coagulação sanguínea.**



**Esta habilidade de complexar e assim "inativar" íons metálicos é também usada como antídoto para envenenamento por chumbo**



# Bioquímica



A molécula de hemoglobina ( $C_{2952}H_{4664}O_{832}N_{812}S_8Fe_4$ ) é um complexo de ferro. A parte principal da molécula é um anel heterocíclico contendo um átomo de Fe. Este átomo de Fe é o responsável por manter o O<sub>2</sub> ligado à molécula e assegurar o seu transporte no sangue .

Imagem 1



Representações do teste de tiocianato de cobalto em cocaína (à esquerda), em açúcar (ao centro) e em procaina (à direita). Fonte: Y. Tsumura et al.. *Forensic Science International*, v. 155, p. 158-164,2005.

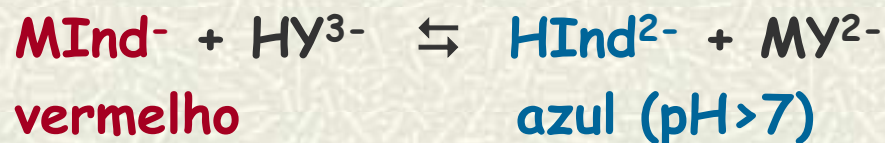
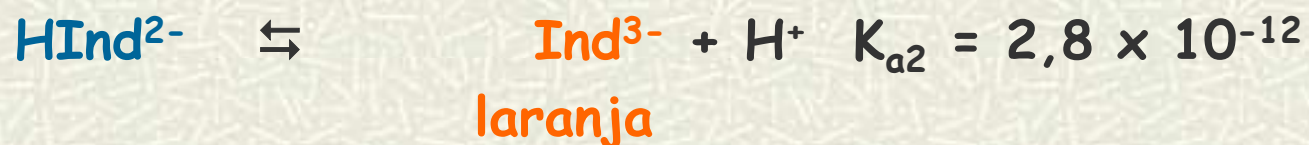
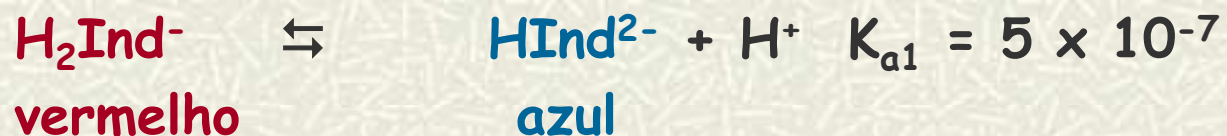


# Determinação de $\text{Ca(II)}$ e $\text{Mg(II)}$ na casca do ovo

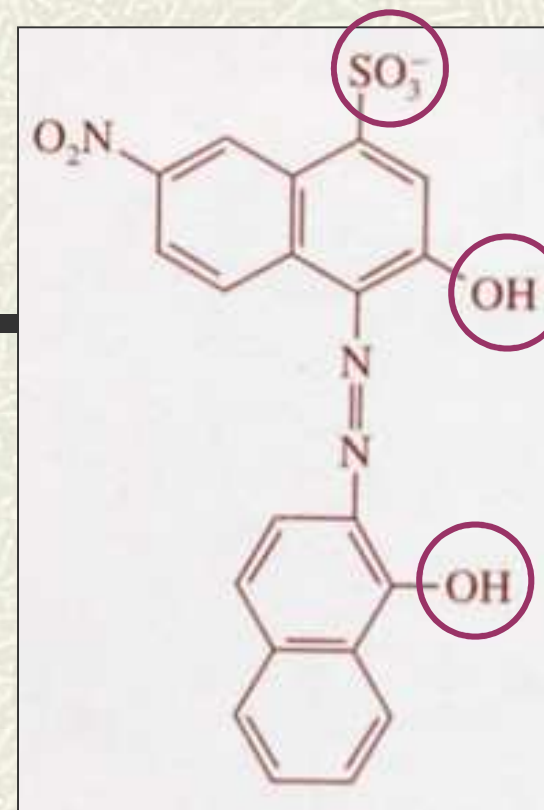


## INDICADORES

NEGRO DE ERIOCROMO T A COR DO INDICADOR VARIA COM A ACIDEZ DO MEIO E FORMA COMPLEXOS COLORIDOS COM ÍONS METÁLICOS



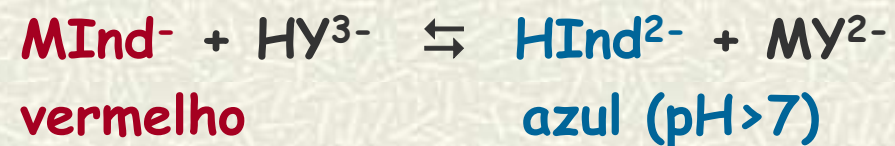
- Até o p.e., o cátion metálico está complexado com o indicador e a solução é vermelha.
- Quando o EDTA estiver em excesso, a solução torna-se azul; o indicador livre é azul a pH > 7.

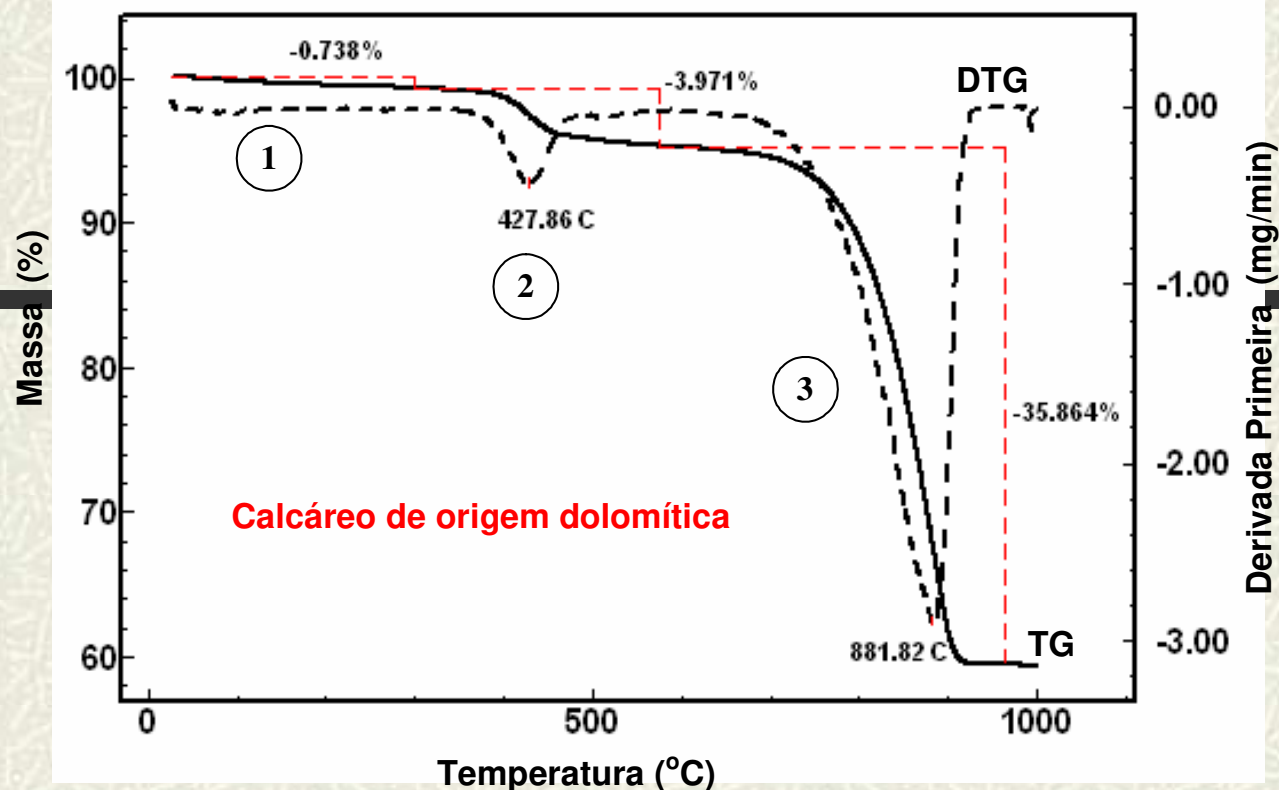




$K_{MgY} = 4,9 \times 10^8$  é maior que  $K_{MgInd} = 5,6 \times 10^5$

$K_{CaY} = 5 \times 10^{10}$  é maior que  $K_{CaInd} = 10^3$





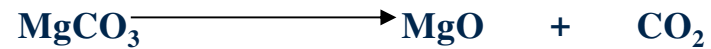
Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar 50 ( mL/min) de uma amostra de calcáreo de origem dolomítica ( $m_{amostra} = 77,39$  g).

- 1) Entre 25 e 250°C ocorre uma perda de massa de 0,73% correspondente à eliminação de água superficial
- 2) Entre 300 e 550°C ocorre a 2ª perda de massa de 3,97% correspondente à eliminação de CO<sub>2</sub> da decomposição térmica do MgCO<sub>3</sub>.
- 3) Entre 550 e 950°C ocorre a 3ª perda de massa de 35,86% correspondente à eliminação de CO<sub>2</sub> da decomposição térmica do CaCO<sub>3</sub>.

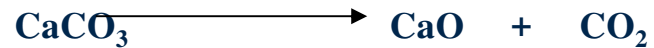


## Cálculo da composição com base nas curvas TG/DTG

- 1) Entre 25 e 250°C ocorre uma perda de massa de 0,73% correspondente à eliminação de água superficial.
- 2) Entre 300 e 550°C ocorre a 2ª perda de massa de 3,97% correspondente à eliminação de CO<sub>2</sub> da decomposição térmica do MgCO<sub>3</sub>.



- 2) Entre 550 e 950°C ocorre a 3ª perda de massa de 35,86% correspondente à eliminação de CO<sub>2</sub> da decomposição térmica do CaCO<sub>3</sub>.



## **Determinação de Mg(II)/Ca(II) na casca de ovo**

### **Material calcinado**

---

**Pesar duas amostras (material calcinado) de 0,1000g (balança analítica) em erlenmeyer: amostra + 1 mL HCl conc.  
(CUIDADO)**

**Acrescentar 20 mL de água deslilada aquecer até 60 graus celsius  
Verificar a completa dissolução, adicionar 10 mL de  
tampão amoniacal e indicador (ponta de espátula)**

**•  
Proceder a titulação com solução EDTA padrão**

---