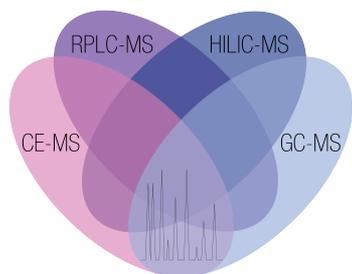

VOLUMETRIA DE COMPLEXAÇÃO

Marina F.M. Tavares

marina.tavares@usp.br



VOLUMETRIA DE COMPLEXAÇÃO –

sumário

D. COMPLEXOS INORGÂNICOS & ORGÂNICOS

E. TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS

- CURVAS DE TITULAÇÃO (EDTA)
- INDICADORES
- AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES

F. TÉCNICAS DE TITULAÇÃO (*material de apoio*)

- TITULAÇÃO DIRETA/INDIRETA
- TITULAÇÃO DE RETORNO
- TITULAÇÃO DE DESLOCAMENTO
- MASCARAMENTO/DESMASCARAMENTO
- OUTROS AGENTES QUELANTES

COMPLEXOS INORGÂNICOS & ORGÂNICOS

MÓDULO D

Marina F.M.Tavares

2023

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS –

complexos inorgânicos

TITULANTE	ANALITO	OBSERVAÇÃO
Hg(NO₃)₂	Br⁻, Cl⁻, SCN⁻, CN⁻, tiouréia	os produtos são complexos de Hg(II) neutros; diversos indicadores são usados
AgNO₃	CN⁻	o produto é [Ag(CN) ₂] ⁻ ; indicador I ⁻ ; titula-se até a primeira turbidez causada pelo AgI (s)
KCN	Cu²⁺, Hg²⁺, Ni²⁺	os produtos são [Cu(CN) ₄] ²⁻ , [Hg(CN) ₂] e [Ni(CN) ₄] ²⁻ ; diversos indicadores são usados

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS – *complexos inorgânicos*

APLICAÇÃO: Determinação de cianeto de hidrogênio em efluentes de fábricas de acrilonitrila

A **acrilonitrila**, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$, é uma substância química muito importante na produção de poliacrilonitrila. Esse termoplástico é esticado em fios finos e empregado em tecidos sintéticos como o Orlon, o Acrilan e o Creslan. O **ácido cianídrico** constitui uma impureza nos efluentes das fábricas que contêm acrilonitrila aquosa.

O cianeto é normalmente determinado pela titulação com AgNO_3 .

A reação de titulação é:



Para determinar o ponto final da titulação, a amostra aquosa é misturada a uma solução básica de **KI** antes da titulação. Antes do ponto de equivalência, o cianeto está em excesso e todos os íons Ag^+ são complexados. Imediatamente após a reação de todo cianeto, o primeiro excesso de Ag^+ causa uma turbidez permanente na solução em virtude da precipitação do **AgI (s)**, de acordo com:



AGENTES COMPLEXANTES ORGÂNICOS – *extração*

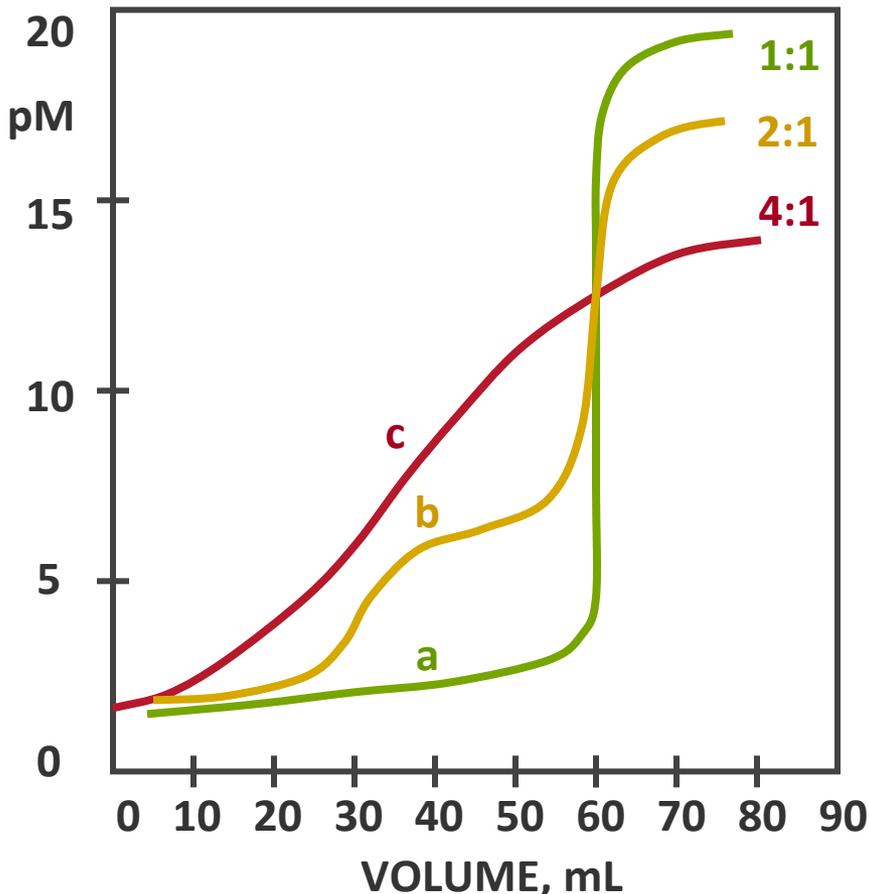
REAGENTE	ÍON METÁLICO EXTRAÍDO	SOLVENTE
8-hidroxiquinolina	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺ , etc.	água → clorofórmio
difeniltiocarbazona (ditizona)	Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , etc.	água → clorofórmio ou CCl ₄
acetilacetona	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , U(VI), etc.	água → clorofórmio, CCl ₄ , ou C ₆ H ₆
ditiocarbamato de pirrolidina e amônio	metais de transição	água → metil-isobutil-cetona
tenoiltrifluoracetona	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , La ³⁺ , e outras terras raras	água → benzeno
dibenzo-18-coroa-6	metais alcalinos e alcalino terrosos	água → benzeno

TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS

MÓDULO E

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Ligantes multidentados são bastante úteis em titulações complexométricas:



- 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) MC ; $n=4$; C é tetradentado

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

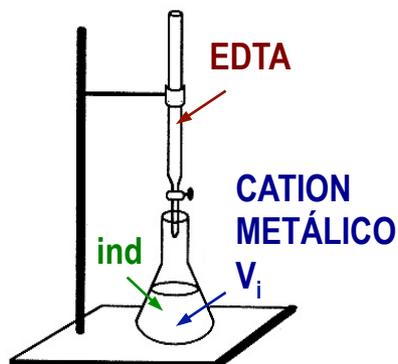
b) MB_2 ; $n=4$; B é bidentado

$$K_1 = 10^{12}; K_2 = 10^8$$

c) MA_4 ; $n=4$; A é monodentado

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

TITULAÇÕES COM EDTA



pM versus VOLUME EDTA

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

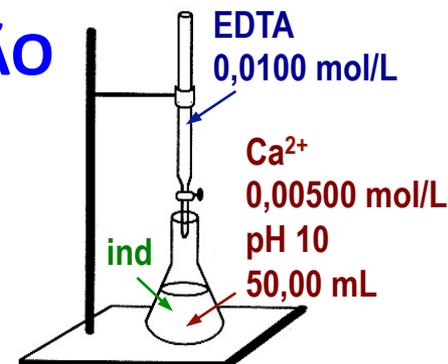
$$[M^{n+}] \cong C_{M^{n+}}$$

- **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



EXEMPLO: CALCULE pCa PARA A TITULAÇÃO DE 50,00 mL Ca^{2+} 0,00500 mol/L COM EDTA 0,0100 mol/L, TAMPONADA A pH 10,0



Antes do p.e.:

FONTE DE Ca^{2+} : excesso não titulado e o proveniente da dissociação do complexo (igual a C_T , EDTA não complexado)

Adição de 10,00 mL EDTA:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL} - 10,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mmol/mL}}{60,00 \text{ mL}} + C_T$$

~~$+C_T$~~

$$= 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

CURVAS DE TITULAÇÃO



$$K'_{\text{CaY}} = \alpha_6 K_{\text{CaY}} = \frac{[[\text{CaY}]^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] C_T} = 0,355 \times 5,0 \times 10^{10} = 1,78 \times 10^{10}$$

No p.e.:

FONTE DE Ca^{2+} : proveniente da dissociação do complexo (igual a C_T , EDTA não complexado)

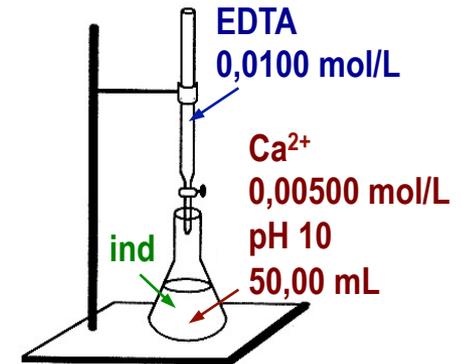
Adição de 25,00 mL EDTA: p.e.

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

$$[[\text{CaY}]^{2-}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL}}{50,00 + 25,00 \text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$1,78 \times 10^{10} = \frac{[[\text{CaY}]^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] C_T} = \frac{3,33 \times 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}]^2}$$

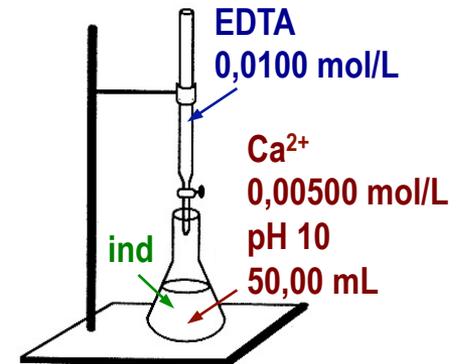
$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,31 \times 10^{-7} \text{ mol/L}; \quad \text{pCa} = 6,36$$



CURVAS DE TITULAÇÃO



Adição de 35,00 mL EDTA: após o p.e.



$$[[\text{CaY}]^{2-}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL}}{50,00 + 35,00 \text{ mL}} = 2,94 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{35,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mmol/mL} - 50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL}}{85,00 \text{ mL}}$$
$$= 1,18 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

CURVAS DE TITULAÇÃO



Rigorosamente:

$$[[\text{CaY}]^{2-}] = 2,94 \times 10^{-3} - [\text{Ca}^{2+}] \cong 2,94 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_T = C_{\text{EDTA}} + [\text{Ca}^{2+}] \cong 1,18 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

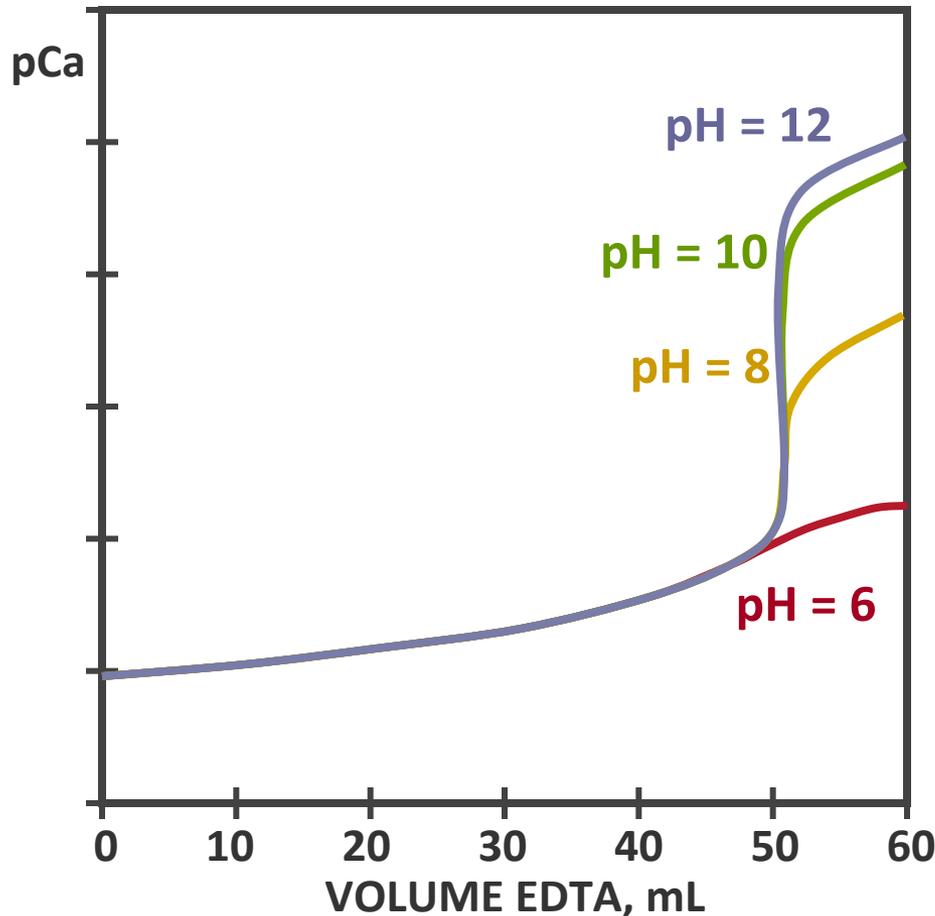
$$1,78 \times 10^{10} = \frac{[[\text{CaY}]^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] C_T} = \frac{2,94 \times 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}] 1,18 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,40 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \text{ (aproximações válidas!!!)}$$

$$\text{pCa} = 9,85$$

CURVAS DE TITULAÇÃO – *efeito do pH*

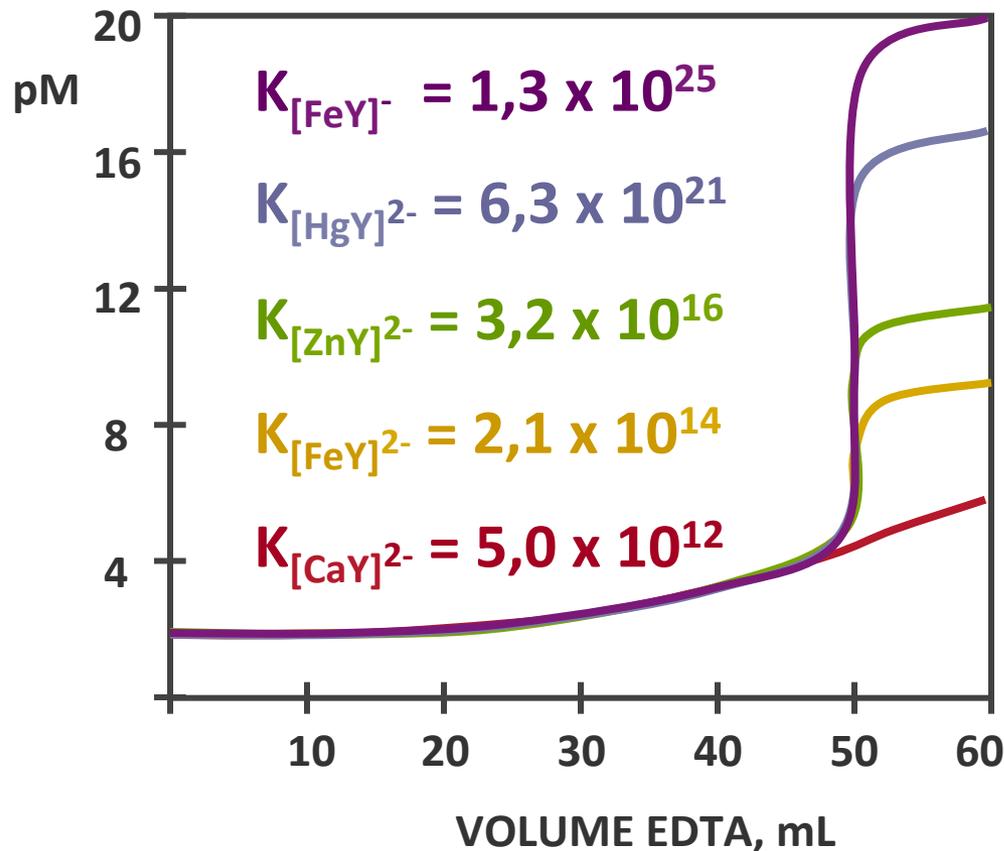
titulação de Ca^{2+} 0,0100 mol/L com EDTA 0,0100 mol/L



- soluções foram tamponadas em níveis diferentes de pH
- α_6 (e, portanto, K'_{CaY}) 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_{MY} maiores que a do Ca^{2+} devem fornecer uma variação de **pM** melhor a pH menores

CURVAS DE TITULAÇÃO – efeito do K_{MY}

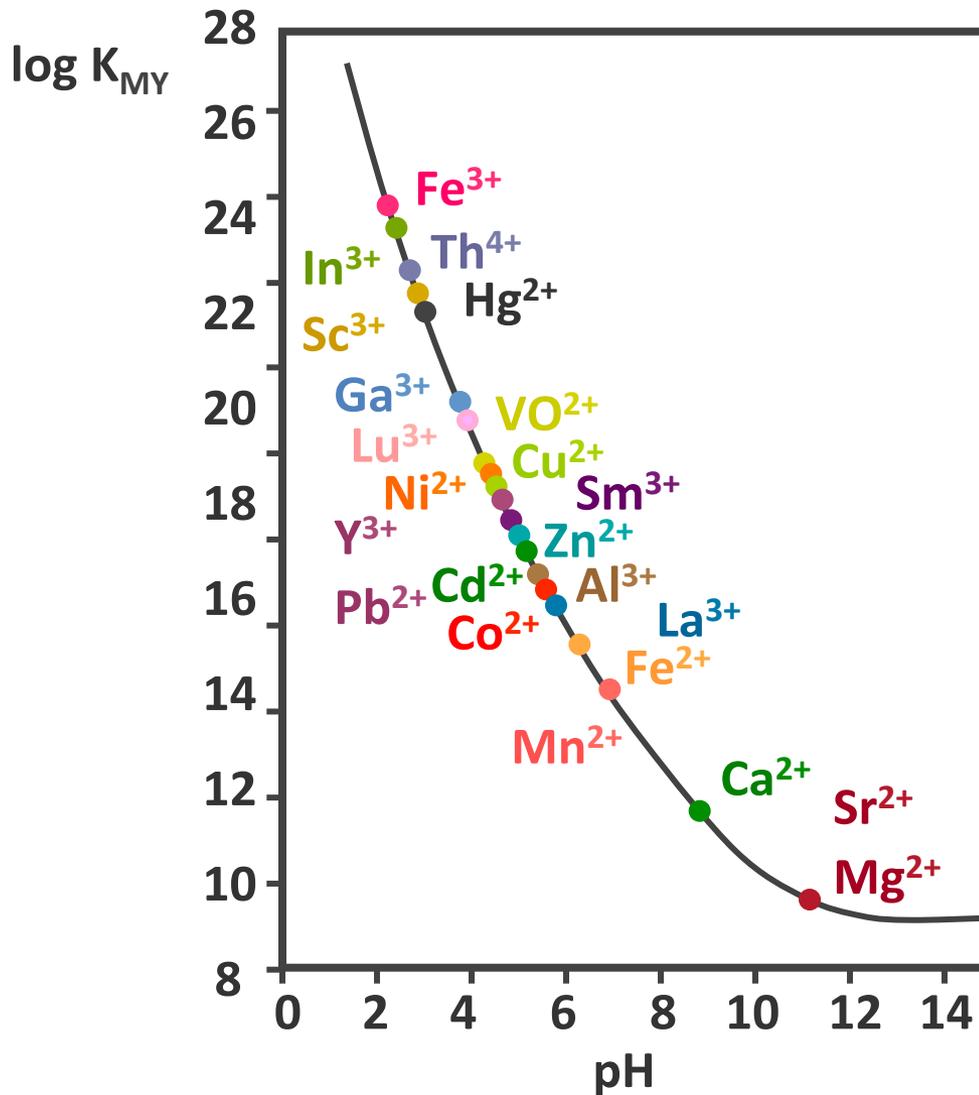
titulação de 50,00 mL do **cátion metálico** a 0,0100 mol/L com **EDTA** 0,0100 mol/L, a **pH 6,00**



pH = 6,00

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

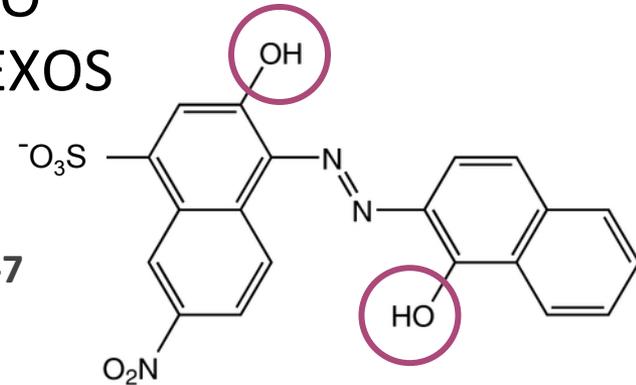
TITULAÇÕES COM EDTA – *pH mínimo*



pH mínimo para se obter uma variação satisfatória de **pM** na região do **p.e.**

INDICADORES

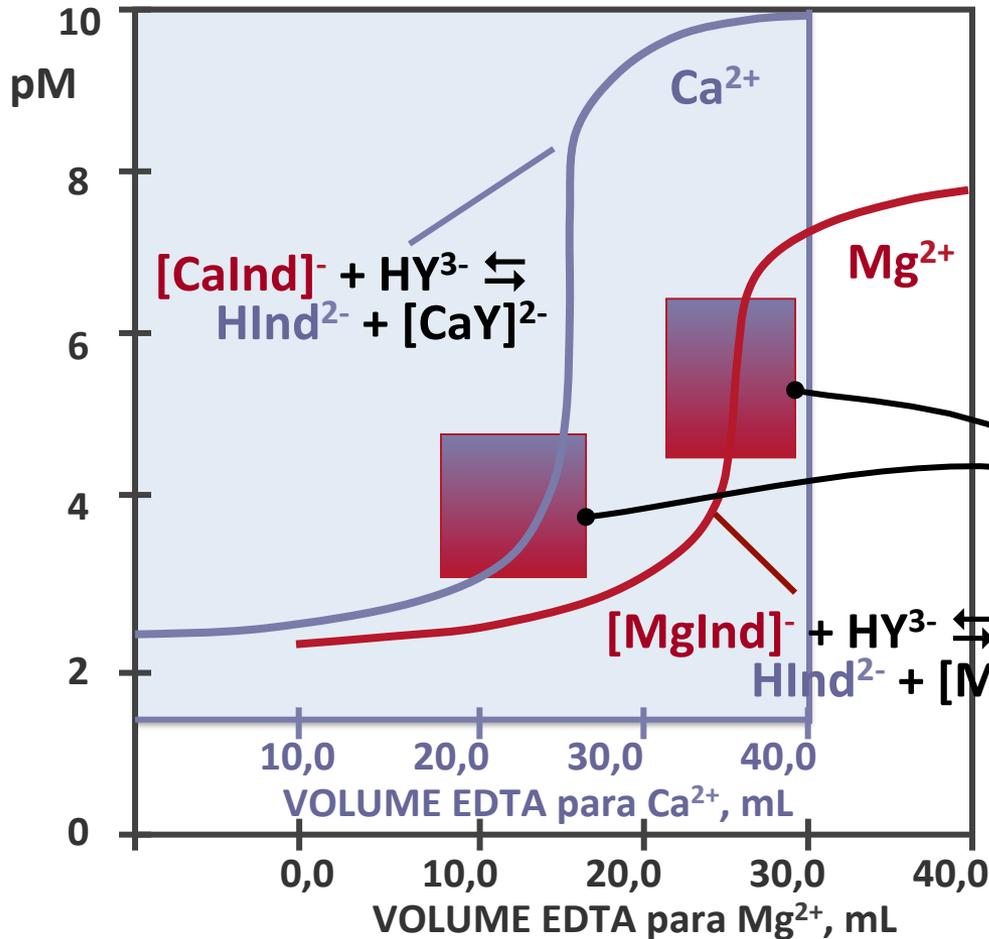
NEGRO DE ERIOCROMO T FUNCIONA COMO INDICADOR ÁCIDO-BASE E FORMA COMPLEXOS COLORIDOS COM ÍONS METÁLICOS



- até o p.e., o cátion metálico está complexado com o indicador e a solução é vermelha
- no primeiro excesso de EDTA, a solução torna-se azul; o indicador livre é azul a 7 < pH < 12

INDICADORES

CURVAS DE TITULAÇÃO de Ca^{2+} 0,00500 mol/L ou Mg^{2+} 0,00500 mol/L com EDTA 0,0100 mol/L a pH 10,0



A pH = 10,0:

$$K'_{[\text{CaY}]^{2-}} = 1,78 \times 10^{10}$$

$$K'_{[\text{MgY}]^{2-}} = 1,74 \times 10^8$$

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

faixa de transição do negro de eriocromo T

INDICADORES

EXEMPLO: Calcule o intervalo de transição do negro de eriocromo T nas titulações de Ca^{2+} 0,00500 mol/L e Mg^{2+} 0,00500 mol/L com EDTA 0,0100 mol/L, a pH 10,0



- MULTIPLICAR K_{a3} por K^f :

$$\frac{[\text{Ind}^{3-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}^{2-}]} \times \frac{[[\text{MgInd}]^-]}{[\text{Mg}^{2+}] [\text{Ind}^{3-}]} = (2,8 \times 10^{-12}) (1,0 \times 10^7)$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [[\text{MgInd}]^-]}{[\text{HInd}^{2-}] [\text{Mg}^{2+}]} = 2,8 \times 10^{-5}$$

INDICADORES

EXEMPLO - *continua*



- assumir que a viragem de cor requer $[\text{MgInd}]^-/[\text{HInd}^{2-}]$ esteja entre 0,10 e 10 (intervalo perceptível ao olho humano)

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{MgInd}]^-}{[\text{HInd}^{2-}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{2,8 \times 10^{-5}}$$

pH = 10,0
 $1,0 \times 10^{-10}$

$$3,6 \times 10^{-7} < [\text{Mg}^{2+}] < 3,6 \times 10^{-5}$$

$$\text{pMg} = 5,4 \pm 1,0$$

INDICADORES

EXEMPLO - *continua*



- assumir que a viragem de cor requer $[\text{CaInd}]^- / [\text{HInd}^{2-}]$ esteja entre 0,10 e 10 (intervalo perceptível ao olho humano)

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaInd}]^-}{[\text{HInd}^{2-}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{7,0 \times 10^{-7}}$$

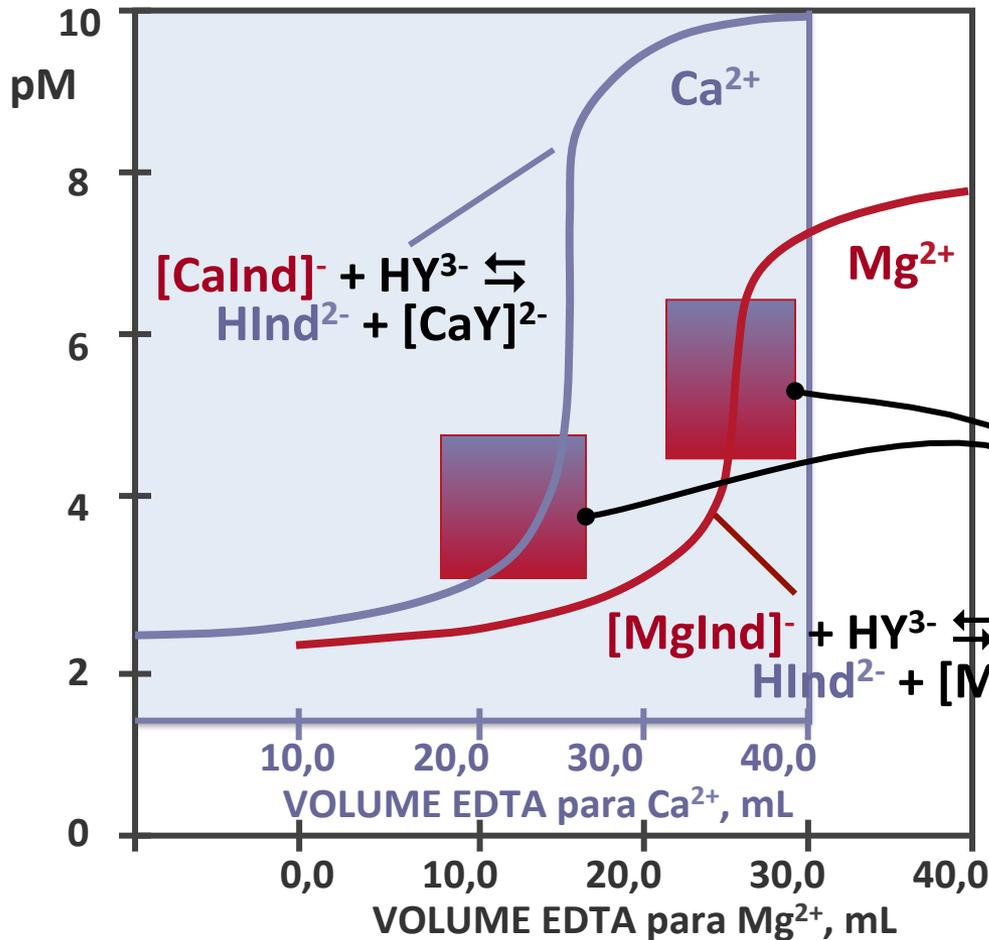
pH = 10,0
 $1,0 \times 10^{-10}$

$$1,4 \times 10^{-5} < [\text{Ca}^{2+}] < 1,4 \times 10^{-3}$$

$$\text{pCa} = 3,8 \pm 1,0$$

CURVAS DE TITULAÇÃO

Ca^{2+} 0,00500 mol/L e Mg^{2+} 0,00500 mol/L com EDTA 0,0100 mol/L, a pH 10,0



NEGRO DE ERIOCROMO T:

- indicador adequado para Mg^{2+}
- mas não satisfatório para Ca^{2+}

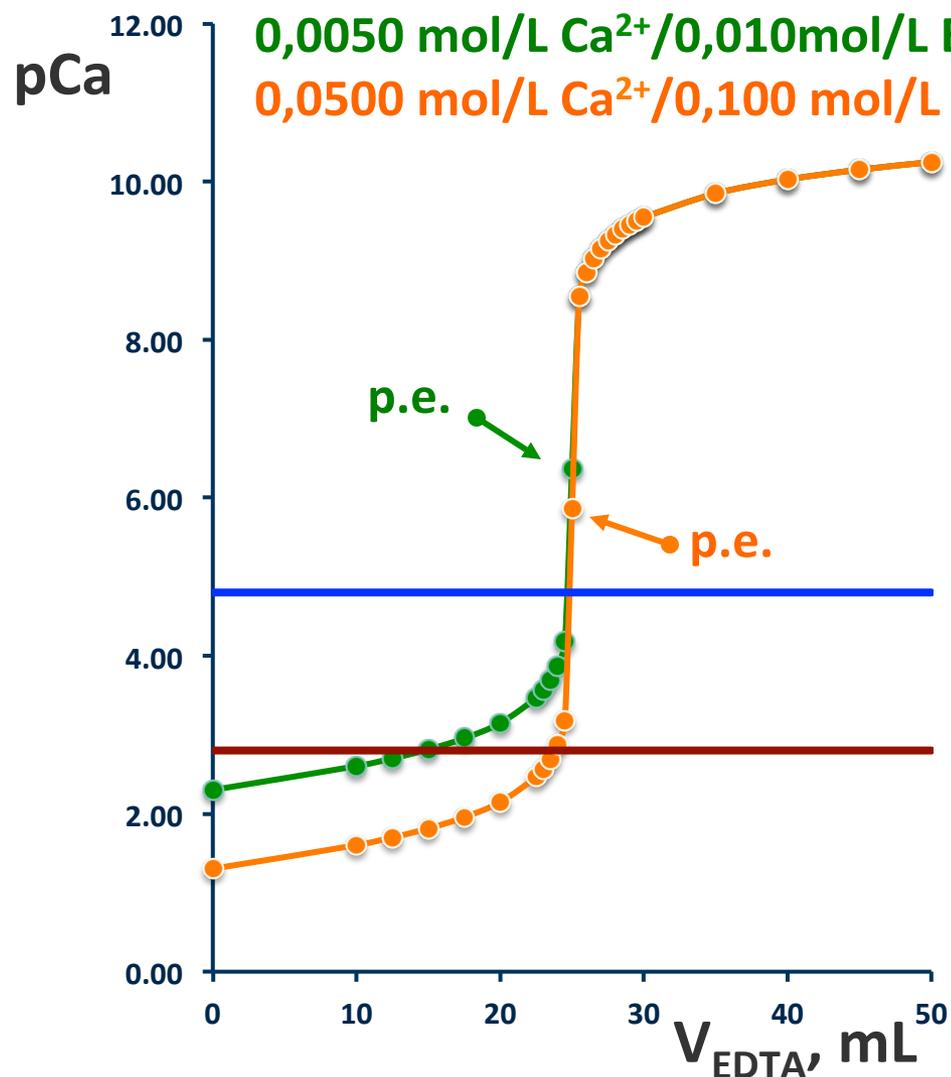


faixas de transição do negro de eriocromo T

$\text{pMg} = 5,4 \pm 1,0$

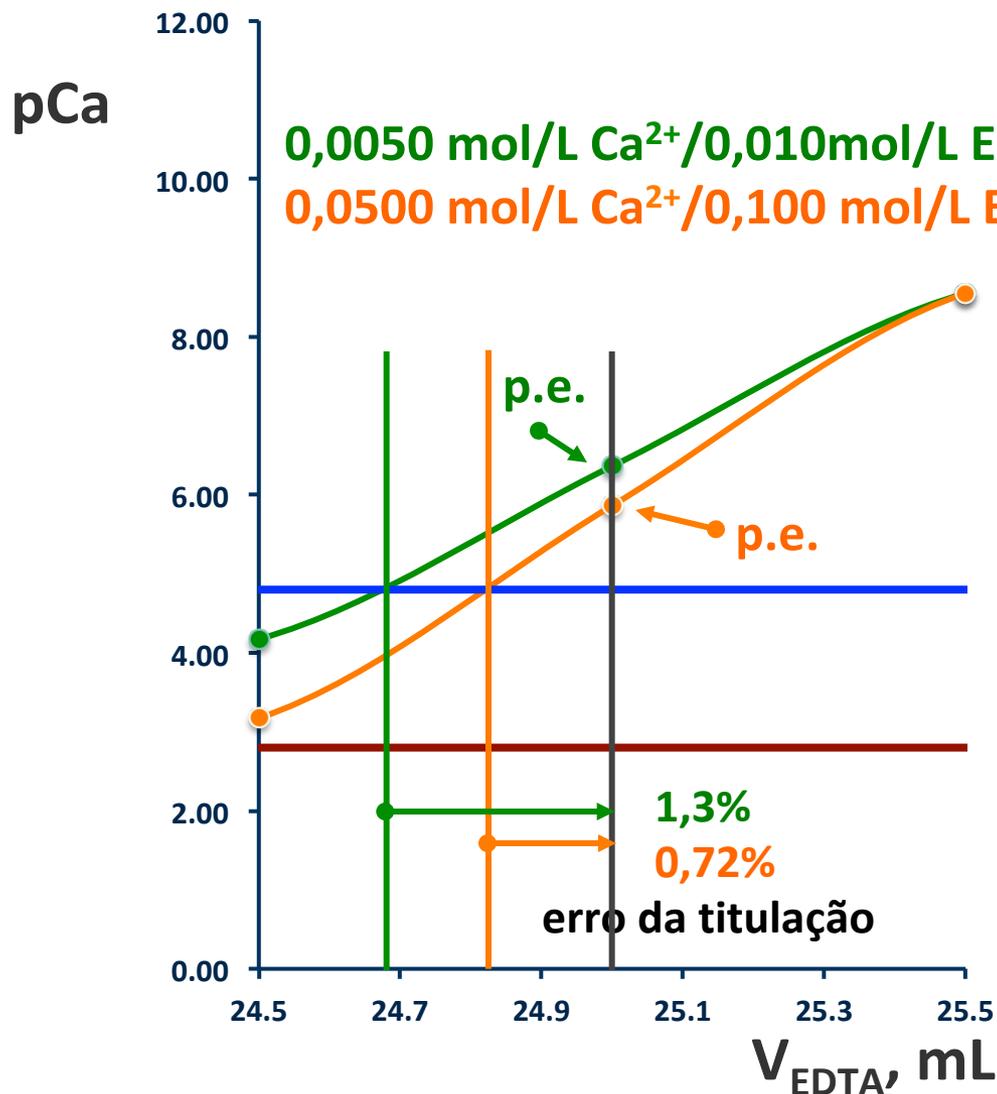
$\text{pCa} = 3,8 \pm 1,0$

CURVAS DE TITULAÇÃO – *efeito da concentração*



NEGRO DE ERIOCROMO T:
- faixa de transição
pertence à região de
maior inflexão da curva
para as soluções mais
concentradas

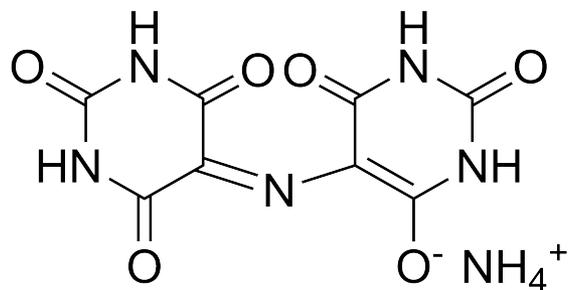
CURVAS DE TITULAÇÃO – *efeito da concentração*



NEGRO DE ERIOCROMO T:
- erro da titulação diminui
para as soluções mais
concentradas

OUTROS INDICADORES

MUREXIDA



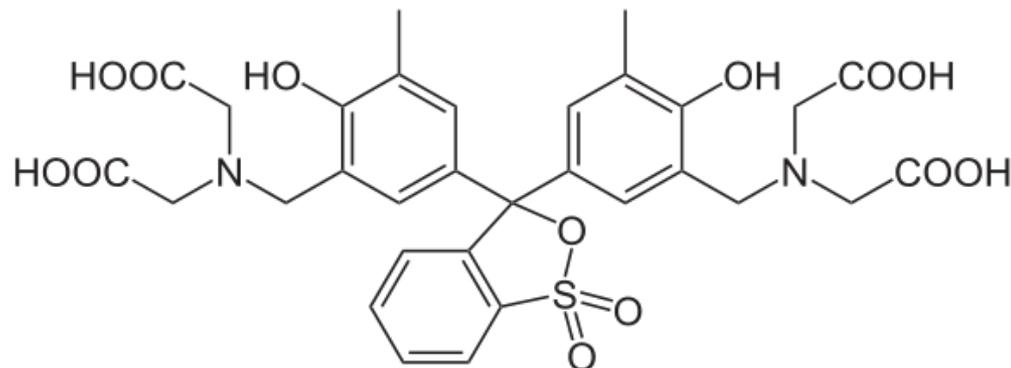
$pK_{a2}=9,2$ H_4Ind^- **vermelho**
 $pK_{a3}=10,9$ H_3Ind^{2-} **violeta**
 H_2Ind^{3-} **azul**

[MInd]:

amarelo (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})

vermelho (Ca^{2+})

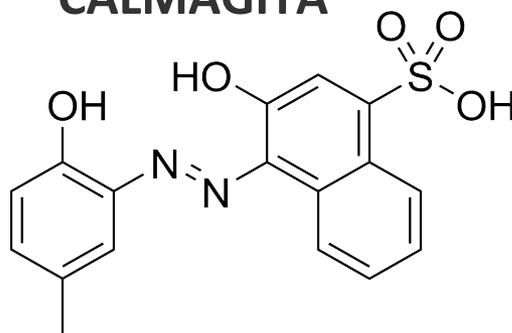
ALARANJADO DE XILENOL



$pK_{a2}=2,32$ H_5Ind^- **amarelo**
 $pK_{a3}=2,85$ H_4Ind^{2-} **amarelo**
 $pK_{a4}=6,70$ H_3Ind^{3-} **amarelo**
 $pK_{a5}=10,47$ H_2Ind^{4-} **violeta**
 $pK_{a6}=12,23$ $HInd^{5-}$ **violeta**
 Ind^{6-} **violeta**

[MInd]: **vermelho**

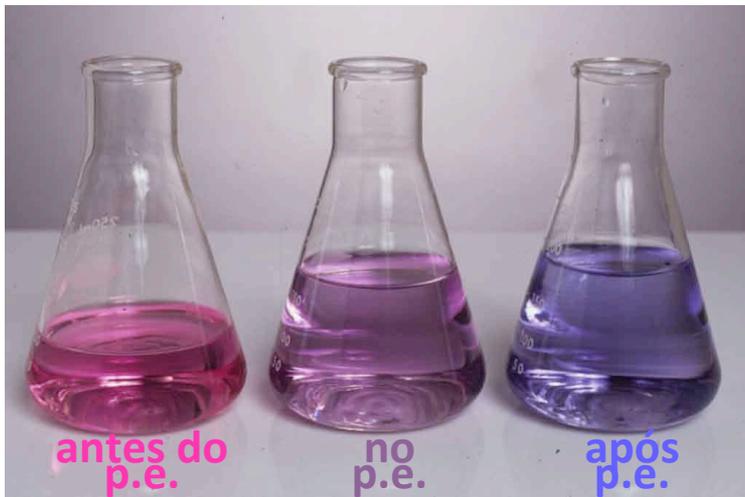
CALMAGITA



$pK_{a2}=8,1$ H_2Ind^- **vermelho**
 $pK_{a3}=12,4$ $HInd^{2-}$ **azul**
 Ind^{3-} **laranja**

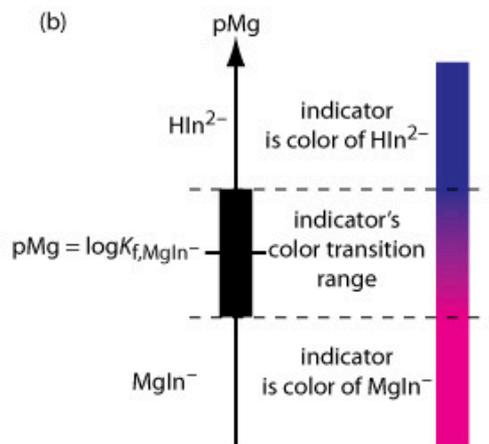
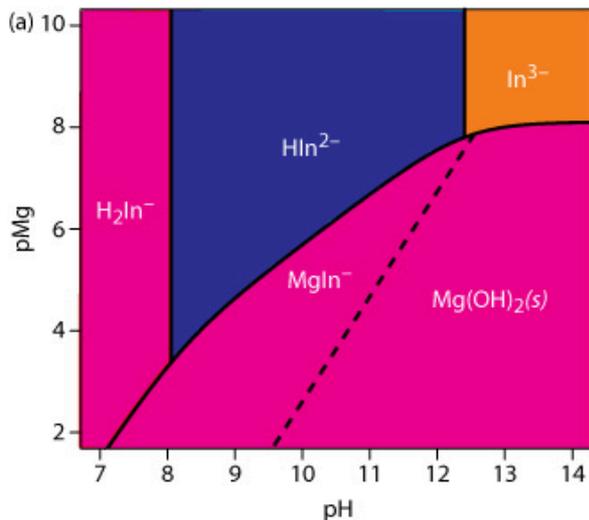
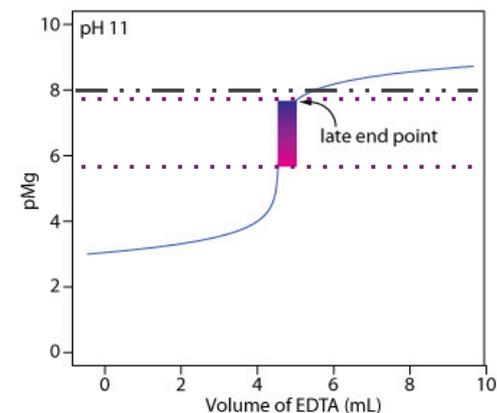
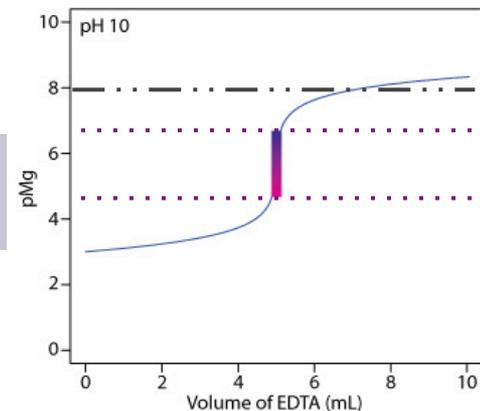
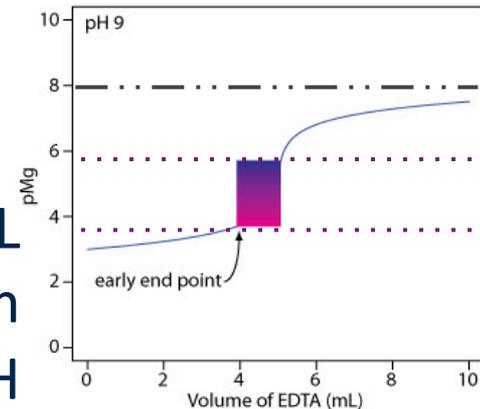
[MInd]: **vermelho-vinho**

CALMAGITA



Titulação: 50 mL Mg^{2+} 1 mmol/L com EDTA 1 mmol/L a pH 9, 10 e 11

$$[Mg^{2+}] = \frac{[[MgInd^-]]}{[HInd^{2-}]} \times \frac{[H_3O^+]}{K_{a3} \times K^f}$$



GUIA

faixa de pH onde a reação com EDTA é quantitativa

faixa de pH onde é necessário adicionar um agente complexante auxiliar para prevenir a precipitação de hidróxido

Legenda:

BG, Leucobase verde de Bindschedler

BP, Vermelho de bromopirogalol

EB, Negro de eriocromo T

GC, Vermelho de glicinocresol

MT, Azul de metilimol

MX, Murexida

NM, Corante de Patton & Reeder

PAN, Piridilazonaftol

Cu-PAN, PAN mais Cu-EDTA

PC, Complexona da o-cresolftaleína

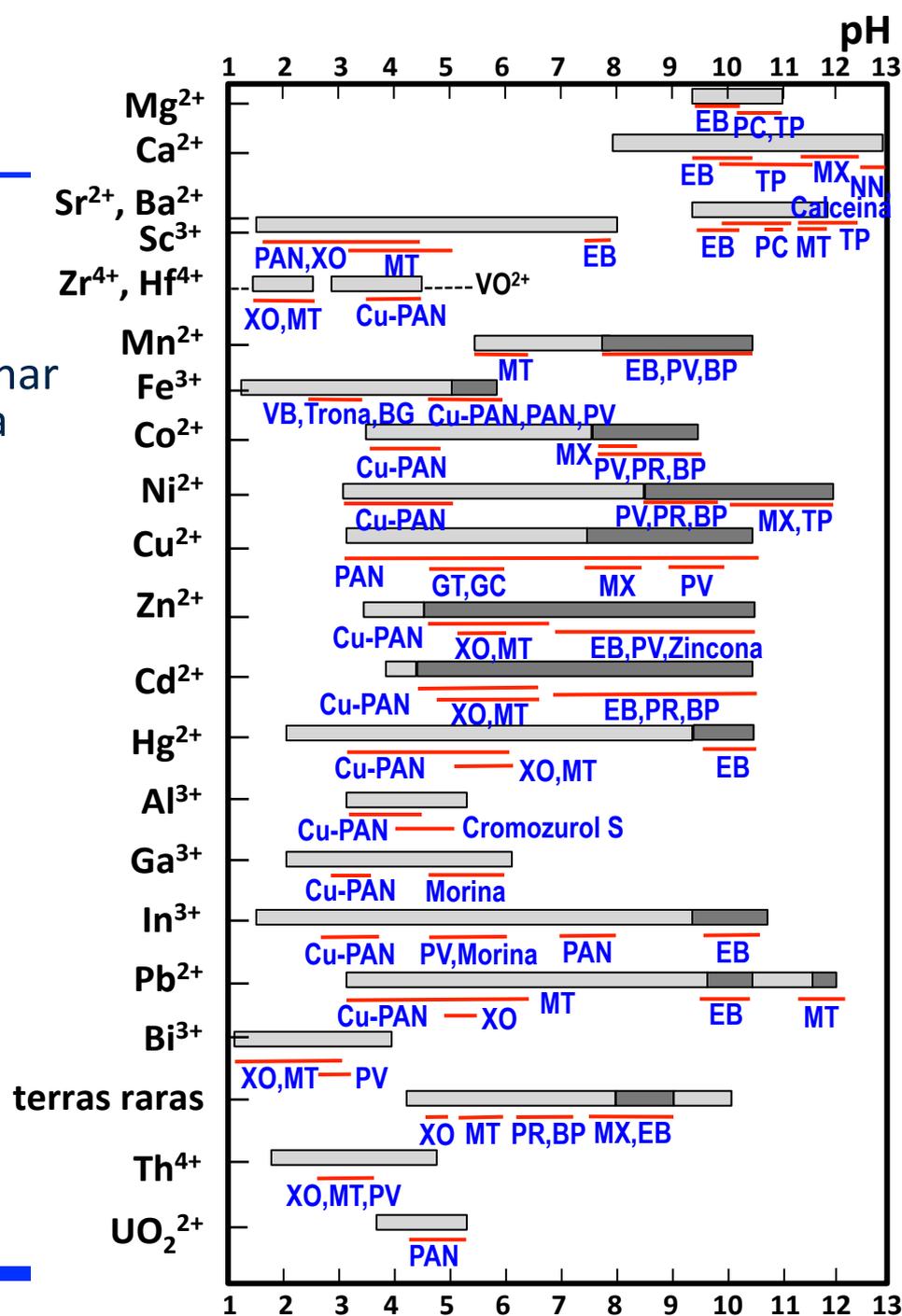
PR, Vermelho de pirogalol

PV, Violeta de pirocatecol

TP, Complexona da timolftaleína

VB, Base da varianina azul B

XO, Alaranjado de xilenol



AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES

- muitos cátions formam precipitados (óxidos hidratados) quando o pH aumenta para atingir o nível de interesse para a titulação com EDTA
- um ***complexante auxiliar*** é então usado para manter o cátion em solução
- o agente auxiliar deve ser forte o suficiente para evitar que o cátion precipite como hidróxido ou óxido hidratado, mas fraco o suficiente para liberar o cátion metálico, quando o EDTA é adicionado

AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES

EXEMPLO: Zn^{2+} é titulado com EDTA em meio NH_3/NH_4^+

- efeito tampão: assegurar o pH apropriado para a titulação com EDTA (fração de Y^{4-} adequada)
- amônia complexa Zn^{2+} evitando a formação do hidróxido de zinco, pouco solúvel



- a solução também contém outras espécies que, devem ser levadas em consideração no cálculo de pZn:

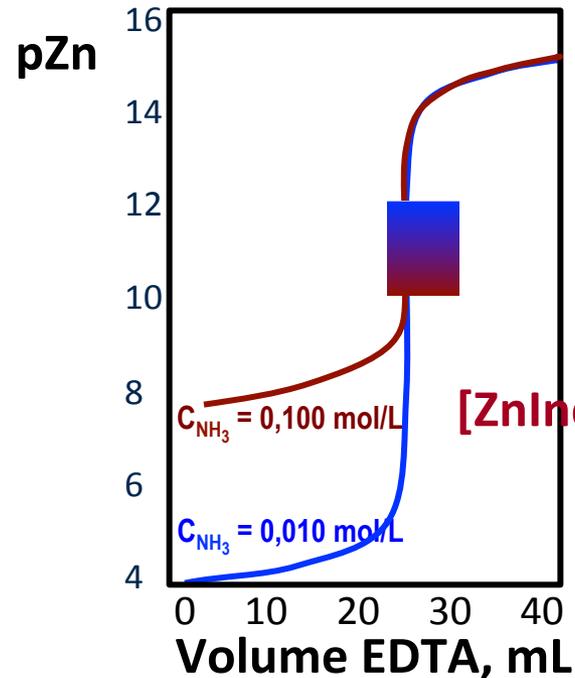


inconveniente: diminuição da variação de pM na região do p.e. com o aumento da concentração do complexante auxiliar

AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE AMONIA NA TITULAÇÃO DE Zn(II) COM EDTA

- complexação do cátion metálico pelo agente complexante auxiliar gera valores de pM maiores na região antes do p.e., quando comparada à titulação sem o reagente
- agente complexante auxiliar deve ser mantido numa concentração mínima



50,00 mL de solução 0,0050 mol/L Zn²⁺
tamponada a pH 9,00

AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES

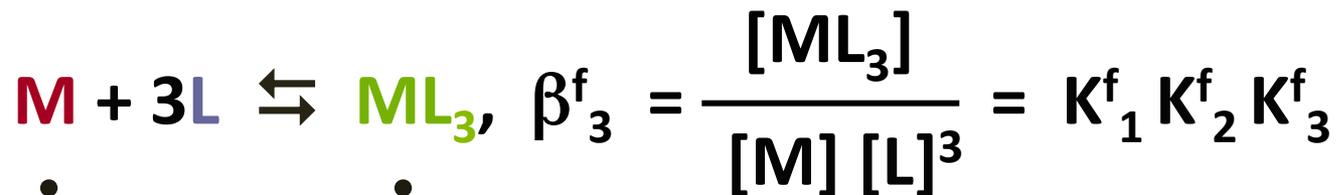
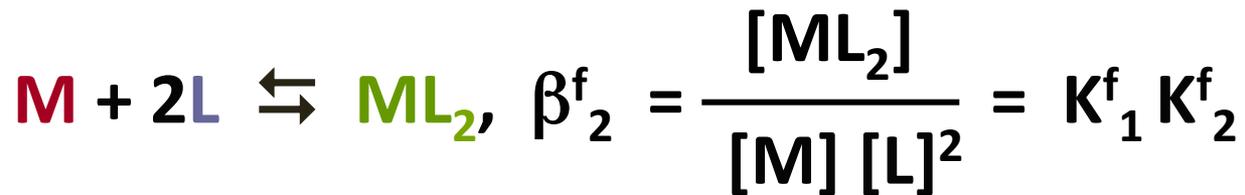
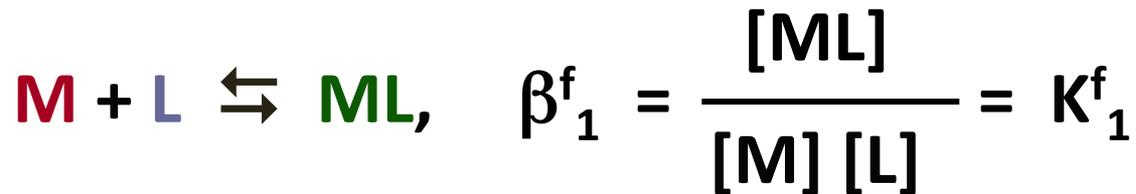
NAS CURVAS DE TITULAÇÃO DO **CÁTION METÁLICO** COM EDTA NA PRESENÇA DE UM **COMPLEXANTE AUXILIAR (L)**, há 3 equilíbrios a considerar:

- sistema ácido-base do EDTA
- sistema de formação do complexo **M-EDTA**
- sistema de formação do complexo **M-L**

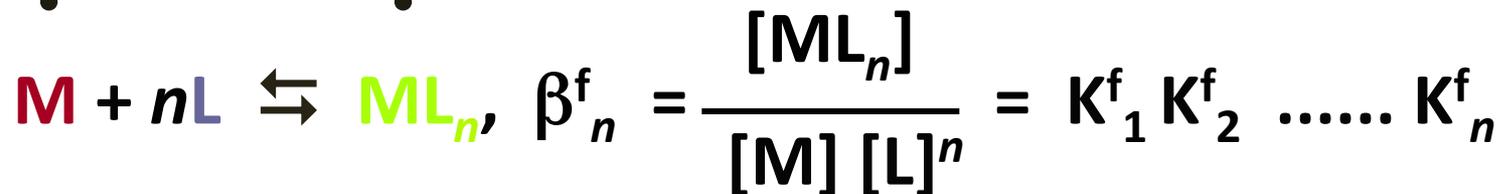
Obs. eventualmente um 4o. equilíbrio deve ser considerado:
sistema ácido-base do ligante auxiliar



AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES – *equilíbrios globais*



⋮ ⋮



- onde **L**, ligante auxiliar; **M**, cátion metálico; β^f , constantes de formação globais

AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES – *equilíbrios sucessivos*



$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+} = K_1^f [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]$$

Similarmente:

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = K_1^f K_2^f [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^2$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+} = K_1^f K_2^f K_3^f [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^3$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = K_1^f K_2^f K_3^f K_4^f [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^4$$

AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES – *fração molar do cátion metálico*

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M^{n+}]}{C_M}$$

- $\alpha_{M^{n+}}$, fração molar do cátion livre, não complexado
- C_M é a soma das concentrações das espécies contendo o cátion metálico no sistema ML

No caso da titulação Zn(II)/EDTA na presença de NH_3 :



AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES – *fração molar do cátion metálico*

Substituindo as concentrações dos complexos na expressão de definição de C_M e $\alpha_{M^{n+}}$:

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M^{n+}]}{C_M}$$

$$C_M = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}]$$

temos:

$$C_M = [Zn^{2+}] (1 + K_1^f [NH_3] + K_1^f K_2^f [NH_3]^2 + K_1^f K_2^f K_3^f [NH_3]^3 + K_1^f K_2^f K_3^f K_4^f [NH_3]^4)$$

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{1}{1 + K_1^f [NH_3] + K_1^f K_2^f [NH_3]^2 + K_1^f K_2^f K_3^f [NH_3]^3 + K_1^f K_2^f K_3^f K_4^f [NH_3]^4}$$

AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES –

constantes condicionais

SISTEMA M/EDTA:



$$K'_{MY} = \alpha_6 K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{[M^{n+}] C_T}$$

- K'_{MY} é válida num determinado pH

SISTEMA M/EDTA/L:

Na presença do complexante auxiliar:

$$K''_{MY} = \alpha_6 \alpha_{M^{n+}} K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{C_M C_T}$$

- K''_{MY} é válida num determinado pH e para uma determinada concentração do ligante auxiliar

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M^{n+}]}{C_M}$$

CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

EXEMPLO: Calcule pZn para adição de 20,00, 25,00 e 30,00 mL de EDTA 0,0100 mol/L a 50,00 mL Zn^{2+} 0,00500 mol/L, ambas soluções tamponadas a pH 9,00 (0,100 mol/L NH_3 e 0,175 mol/L NH_4Cl)

DADOS: constantes de formação sucessivas para o sistema Zn^{2+}/NH_3 :
 $\log K_1^f = 2,21$; $\log K_2^f = 2,29$; $\log K_3^f = 2,36$; $\log K_4^f = 2,03$

Portanto:

$$K_1^f = 1,62 \times 10^2$$

$$K_2^f = 1,95 \times 10^2$$

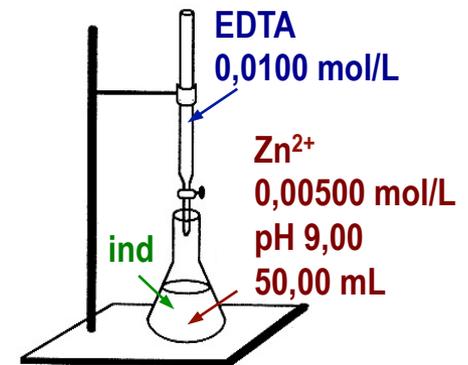
$$K_3^f = 2,29 \times 10^2$$

$$K_4^f = 1,07 \times 10^2$$

$$K_1^f K_2^f = 3,16 \times 10^4$$

$$K_1^f K_2^f K_3^f = 7,24 \times 10^6$$

$$K_1^f K_2^f K_3^f K_4^f = 7,76 \times 10^8$$



CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

EXEMPLO, *continua*



- cálculo da constante condicional

$$K''_{MY} = \alpha_6 \alpha_{M^{n+}} K_{MY} = \frac{[MY]^{(n-4)}}{C_M C_T}$$
$$1$$

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{1}{1 + K^f_1 [NH_3] + K^f_1 K^f_2 [NH_3]^2 + K^f_1 K^f_2 K^f_3 [NH_3]^3 + K^f_1 K^f_2 K^f_3 K^f_4 [NH_3]^4}$$

soluções tamponadas a pH 9,00:

0,100 mol/L NH_3 e 0,175 mol/L NH_4Cl

$C_{NH_3} = [NH_3] = 0,100$ mol/L, então:

$$\alpha_{Zn^{2+}} = 1,17 \times 10^{-5}$$

CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

EXEMPLO, *continua*



- cálculo da constante condicional

$$K''_{MY} = \alpha_6 \alpha_{M^{n+}} K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{C_M C_T}$$

$$\alpha_{Zn^{2+}} ([NH_3] = 0,10 \text{ mol/L}) = 1,17 \times 10^{-5}$$

$$K_{ZnY} = 3,2 \times 10^{16}$$

$$\alpha_6 (\text{pH } 9,00) = 0,0521 \text{ (equilíbrio ácido-base do EDTA)}$$

$$K'_{ZnY} = 3,2 \times 10^{16} \times 0,0521 = 1,67 \times 10^{15}$$

$$\begin{aligned} K''_{ZnY} &= 0,0521 \times 1,17 \times 10^{-5} \times 3,2 \times 10^{16} \\ &= 1,95 \times 10^{10} \end{aligned}$$

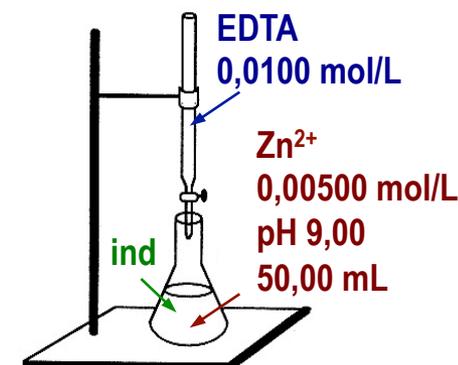
CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

EXEMPLO, *continua*



- cálculo do pZn após adição de 20,00 mL EDTA

antes do p.e., excesso de Zn^{2+} : parte foi complexada com EDTA, outra parte está como Zn^{2+} livre e complexos com NH_3



$$C_{Zn} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL} - 20,00 \text{ mL} \times 0,010 \text{ mmol/mL}}{70,00 \text{ mL}}$$
$$= 7,14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn} \alpha_{Zn^{2+}} = (7,14 \times 10^{-4}) (1,17 \times 10^{-5})$$
$$= 8,35 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$pZn = 8,08$$

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn}}$$

constante para a
concentração de NH_3 no
tampão (já calculado)

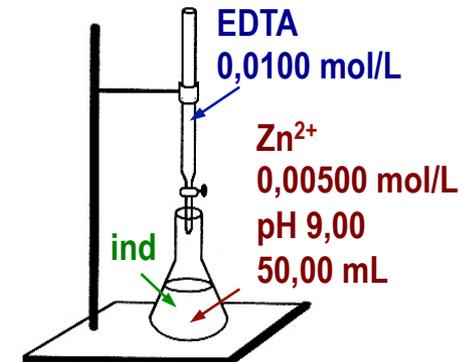
CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

EXEMPLO, *continua*



- cálculo do pZn após adição de 25,00 mL EDTA

no p.e.: formação estequiométrica do complexo $[ZnY]^{2-}$



$$C_{[ZnY]^{2-}} = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL}}{75,00 \text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- soma das concentrações das várias espécies de Zn^{2+} não complexado pelo EDTA (C_M ou C_{Zn}) e a soma das concentrações de EDTA livre não complexado (C_T ou C_{EDTA}) se equivalem

$$C_M = C_T$$

CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

EXEMPLO, *continua*



- cálculo do pZn após adição de 25,00 mL EDTA

no p.e.: $C_M = C_T$

$$K''_{MY} = \alpha_6 \alpha_{M^{n+}} K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{C_M C_T}$$

$$[[ZnY]^{2-}] = C_{[ZnY]^{2-}} - C_{Zn} \cong 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K''_{ZnY} = \alpha_6 \alpha_{Zn^{2+}} K_{ZnY} = 1,95 \times 10^{10} \text{ (já calculada)}$$

$$C_{Zn}^2 = [[ZnY]^{2-}]/K''_{ZnY} = 3,33 \times 10^{-3}/1,95 \times 10^{10}$$

$$C_{Zn} = 4,13 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

EXEMPLO, *continua*



- cálculo do pZn após adição de 25,00 mL EDTA

no p.e.: $C_M = C_T$

$$K''_{MY} = \alpha_6 \alpha_{M^{n+}} K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{C_M C_T}$$

$$C_{Zn} = 4,13 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} [Zn^{2+}] &= C_{Zn} \alpha_{Zn^{2+}} = (4,13 \times 10^{-7}) (1,17 \times 10^{-5}) \\ &= 4,83 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$pZn = 11,32$$

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn}}$$

constante para a
concentração de NH_3 no
tampão (já calculado)

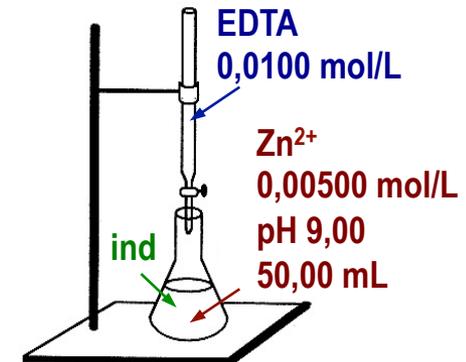
CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

EXEMPLO, *continua*



- cálculo do pZn após adição de 30,00 mL EDTA

após p.e.: excesso de EDTA



$$C_{EDTA} = \frac{30,00 \text{ mL} \times 0,010 \text{ mmol/mL} - 50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL}}{80,00 \text{ mL}}$$
$$= 6,25 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = C_T$$

$$C_{[ZnY]^{2-}} \cong [[ZnY]^{2-}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL}}{80,00 \text{ mL}}$$
$$= 3,12 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

EXEMPLO, *continua*



- cálculo do pZn após adição de 30,00 mL EDTA

após p.e.: excesso de EDTA

$$K''_{MY} = \alpha_6 \alpha_{M^{n+}} K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{C_M C_T}$$

$$C_{Zn} = \frac{[[ZnY]^{2-}]}{K''_{ZnY} C_T} = \frac{3,12 \times 10^{-3}}{(1,95 \times 10^{10}) (6,25 \times 10^{-4})}$$
$$= 2,63 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn} \alpha_{Zn^{2+}} = (2,63 \times 10^{-10}) (1,17 \times 10^{-5})$$
$$= 3,07 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

$$pZn = 14,51$$

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn}}$$

constante para a
concentração de NH_3 no
tampão (já calculado)

EQUAÇÕES IMPORTANTES –

sistema M:EDTA



$$K'_{MY} = \alpha_6 K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{[M^{n+}] C_T}$$

$$C_T = C_{EDTA} = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

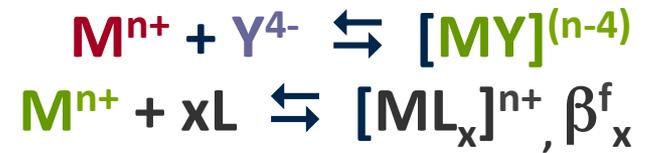
$$\alpha_6 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

$$\alpha_6 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5} K_{a6}}{[H^+]^6 + K_{a1}[H^+]^5 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^4 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}}$$

- K'_{MY} é válida num determinado pH

EQUAÇÕES IMPORTANTES –

sistema M:L:EDTA



$$K''_{MY} = \alpha_6 \alpha_{M^{n+}} K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{C_M C_T}$$

$$C_M = [M^{n+}] + [[ML]^{n+}] + [[ML_2]^{n+}] + [[ML_3]^{n+}] + \dots + [[ML_x]^{n+}]$$

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M^{n+}]}{C_M}$$

$$\alpha_{M^{n+}} = \frac{1}{1 + K_1^f [L] + K_1^f K_2^f [L]^2 + K_1^f K_2^f K_3^f [L]^3 + \underbrace{K_1^f K_2^f K_3^f \dots K_x^f [L]^x}_{\beta_x^f}}$$

- K''_{MY} é válida numa determinada concentração de ligante e pH

TITULAÇÕES COM EDTA – *cálculo de pM**



SISTEMA
inicialmente

M:EDTA

calcula α_6 (pH fixo)
calcula K'_{MY}

M:L:EDTA

calcula α_6 (pH fixo)
calcula $\alpha_{M^{n+}}$ (C_L fixo)
calcula K''_{MY}

antes do p.e.
excesso de M^{n+}

calcula C_M C_M são diferentes!!
 $[M^{n+}] = C_M$
pM

calcula C_M
 $[M^{n+}] = C_M \alpha_{M^{n+}}$
pM

no p.e.

$$K'_{MY} = \alpha_6 K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{[M^{n+}] C_T}$$

$$K''_{MY} = \alpha_6 \alpha_{M^{n+}} K_{MY} = \frac{[[MY]^{(n-4)}]}{C_M C_T}$$

calcula $[[MY]^{(n-4)}]$
 $[M^{n+}] = C_T$
usa K'_{MY} com $[M^{n+}]^2$
pM

calcula $[[MY]^{(n-4)}]$
 $C_M = C_T$
usa K''_{MY} com C_M^2
 $[M^{n+}] = C_M \alpha_{M^{n+}}$
pM

após p.e.
excesso de EDTA

calcula $[[MY]^{(n-4)}]$ e C_T
usa K'_{MY} com $[M^{n+}]$ e C_T
pM

calcula $[[MY]^{(n-4)}]$ e C_T
usa K''_{MY} com C_M e C_T
 $[M^{n+}] = C_M \alpha_{M^{n+}}$
pM

*pM = $-\log [M^{n+}]$

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO

MÓDULO F

Marina F.M.Tavares

2023

material de apoio para lista de exercícios

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA

- TITULAÇÃO DIRETA
- TITULAÇÃO DE RETORNO
- TITULAÇÃO DE DESLOCAMENTO
- TITULAÇÃO INDIRETA
- MASCARAMENTO

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA –

titulação direta

- analito titulado com solução padrão de EDTA
- meio é tamponado num pH conveniente
- cor do indicador livre deve diferir da cor do complexo [MInd]
- complexante auxiliar pode ser usado (amônia, tartarato, citrato ou trietanolamina) para evitar que o íon metálico precipite na ausência de EDTA

EXEMPLO: titulação de Pb^{2+} é feita em tampão amoniacal, em pH 10, na presença de tartarato (evita que $Pb(OH)_2$ precipite); complexo Pb-tartarato é menos estável que $[PbY]^{2-}$.

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA – *titulação de retorno*

- excesso conhecido de EDTA é adicionado à solução do analito; parte reage com analito
- o excesso de EDTA é então titulado com solução padrão de um segundo cátion metálico
- o cátion metálico usado na titulação de retorno não deve deslocar o complexo formado pelo analito com EDTA

Recomendadas quando:

- analito precipita na ausência de EDTA
 - reação analito-EDTA é lenta
 - analito “bloqueia” o indicador ($[MInd]$ é forte)
-

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA – *titulação de retorno*

EXEMPLO: uma titulação de retorno evita precipitação do analito.

- Al^{3+} precipita como $\text{Al}(\text{OH})_3$ em pH 7 na ausência de EDTA
 - solução ácida de Al^{3+} pode ser tratada com excesso de EDTA, ajustando-se o pH 7-8 com acetato de sódio e aquecendo-se à ebulição, para garantir a complexação completa do íon na forma estável e solúvel, $[\text{AlY}]^-$ ($\log K^f = 16,30$)
 - a solução é então esfriada, adiciona-se negro de eriocromo T e se faz a titulação de retorno com uma solução padrão de Zn^{2+} ($\log K^f = 16,50$)
-

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA – *titulação de retorno*

EXEMPLO: Ni^{2+} pode ser analisado por titulação de retorno usando-se uma solução padrão de Zn^{2+} em pH 5,5 com alaranjado de xilenol como indicador.

- 25,00 mL de uma solução de Ni^{2+} em HCl diluído é tratada com 25,00 mL de solução de Na_2EDTA 0,05283 mol/L.
- a solução é neutralizada com NaOH, e o pH ajustado para 5,5 com tampão acetato/ácido acético
- a solução torna-se amarela quando algumas gotas do indicador são adicionadas
- a titulação com uma solução de Zn^{2+} 0,02299 mol/L consumiu 17,61 mL da solução de EDTA para atingir a cor vermelha no ponto final
- Qual a molaridade de Ni^{2+} na solução original?

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA – *titulação de retorno*

EXEMPLO: Ni^{2+} pode ser analisado por titulação de retorno usando-se uma solução padrão de Zn^{2+} em pH 5,5 com alaranjado de xilenol como indicador.

Adição de EDTA em excesso:

$$\text{nmol EDTA} = 25,00 \text{ mL} \times 0,05283 \text{ mmol/mL} = 1,3208 \text{ mmols}$$

Titulação de retorno:

$$\text{nmol Zn}^{2+} = 17,61 \text{ mL} \times 0,02299 \text{ mmol/mL} = 0,4049 \text{ mmols}$$

Concentração de Ni^{2+} na amostra original:

Estequiometria 1:1 EDTA:qualquer cátion metálico

$$\text{nmol Ni}^{2+} = 1,3208 \text{ mmols} - 0,4049 \text{ mmols} = 0,9159 \text{ mmols}$$

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,9159 \text{ mmols} / 25,00 \text{ mL} = 0,03664 \text{ mol/L}$$

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA – *titulação de deslocamento*

- recomendada para íons metálicos que não tem indicadores satisfatórios
- analito é tratado com excesso de $[\text{MgY}]^{2-}$ e desloca o Mg^{2+} , que posteriormente é titulado com solução padrão de EDTA

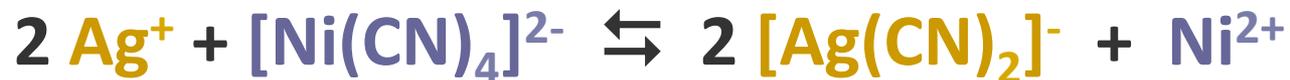


TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA –

titulação de deslocamento

EXEMPLOS:

- 1. O** íon Hg^{2+} pode ser determinado por esse procedimento. Neste caso, para que o deslocamento do Mg^{2+} seja possível, $K_{\text{MY}}^f > K_{\text{MgY}}^f$ ($\log K_{\text{HgY}}^f = 21,7$ vs $\log K_{\text{MgY}}^f = 8,79$).
- 2. Não** existe indicador que reaja convenientemente com Ag^+ , mas Ag^+ irá deslocar Ni^{2+} complexado com cianeto:



- o Ni^{2+} liberado é então titulado com EDTA para determinar a concentração de Ag^+

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA –

titulação indireta

- recomendada para **ânions** que precipitam com certos cátions metálicos

EXEMPLOS: sulfato pode ser analisado por precipitação com excesso de Ba^{2+} em pH 1

- o BaSO_4 é lavado e em seguida fervido com excesso de EDTA em pH 10, para solubilizar o Ba^{2+} como $[\text{BaY}]^{2-}$
- o excesso de EDTA é titulado por retorno com solução padrão de Mg^{2+}

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA –

titulação indireta

Outra possibilidade: precipitar o **ânion** com excesso do cátion metálico; o precipitado é lavado e filtrado; o excesso de de íon metálico no filtrado é então titulado com EDTA

- CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} e SO_4^{2-} podem ser determinados por titulação indireta com EDTA

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA –

mascamamento

- o mascaramento é usado para evitar que a presença de um íon/composto interfira na análise de outro

EXEMPLOS:

- **Al³⁺** em uma mistura de Mg²⁺ e Al³⁺ pode ser titulado, mascarando-se primeiramente o Al³⁺ com F⁻, restando então apenas o Mg²⁺ livre para reagir com EDTA; a titulação sem fluoreto indica a concentração total dos dois cátions; por diferença encontra-se a concentração do Al³⁺.
- **cianeto** é bastante usado como agente de mascaramento, formando complexos com Cd²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺, mas não com Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺ ou Pb²⁺; quando se adiciona CN⁻ a uma solução contendo Cd²⁺ e Pb²⁺, apenas o **Pb²⁺** reage com EDTA.

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA –

mascamamento

EXEMPLOS, cont.:

- **fluoreto** mascara Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e Be^{2+}
- **trietanolamina** mascara Al^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+}
- **2,3-dimercapto-1-propanol** mascara Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+}

TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA – *desmascaramento*

- é a reação que libera o íon metálico que se encontrava complexado pelo agente de mascaramento

EXEMPLOS:

- complexos de cianeto podem ser desmascarados com formaldeído



TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA – *desmascaramento*

EXEMPLOS:

- tiouréia mascara o Cu^{2+} , reduzindo-o a Cu^+ e complexando o Cu^+ formado; o cobre pode ser liberado do complexo com tiouréia por oxidação com H_2O_2

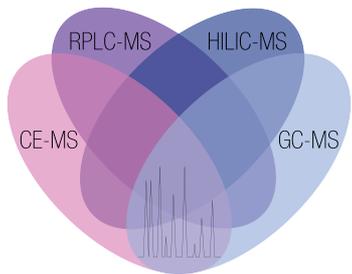
A seletividade produzida pelo mascaramento, desmascaramento e também pelo controle de pH permite que componentes individuais de misturas complexas de íons metálicos possam ser analisados, separadamente, por titulação com EDTA.

OUTROS AGENTES QUELANTES

ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO

EGTA (ethyleneglycol-bis-(2-aminoethyl ether)-
N,N,N',N'-tetraacetic acid)

TTHA (triethylenetetraamine-hexaacetic acid)



Centro de Estudos de
Metabolômica em Multiplataforma



Instituto de Química
Universidade de São Paulo