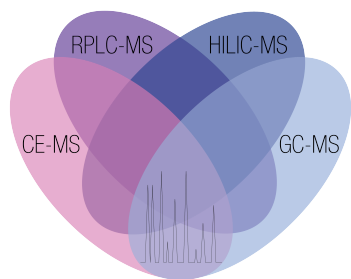


---

# 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*

<b>TITULANTE</b>	<b>ANALITO</b>	<b>OBSERVAÇÃO</b>
<b>Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, tiouréia</b>	os produtos são complexos de Hg(II) neutros; diversos indicadores são usados
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	<b>CN<sup>-</sup></b>	o produto é [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ; indicador I <sup>-</sup> ; titula-se até a primeira turbidez causada pelo AgI (s)
<b>KCN</b>	<b>Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup></b>	os produtos são [Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [Hg(CN) <sub>2</sub> ] e [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> ; 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  $\text{AgNO}_3$ .

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  $\text{Ag}^+$  são complexados. Imediatamente após a reação de todo cianeto, o primeiro excesso de  $\text{Ag}^+$  causa uma turbidez permanente na solução em virtude da precipitação do **AgI (s)**, de acordo com:



# AGENTES COMPLEXANTES ORGÂNICOS – *extração*

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

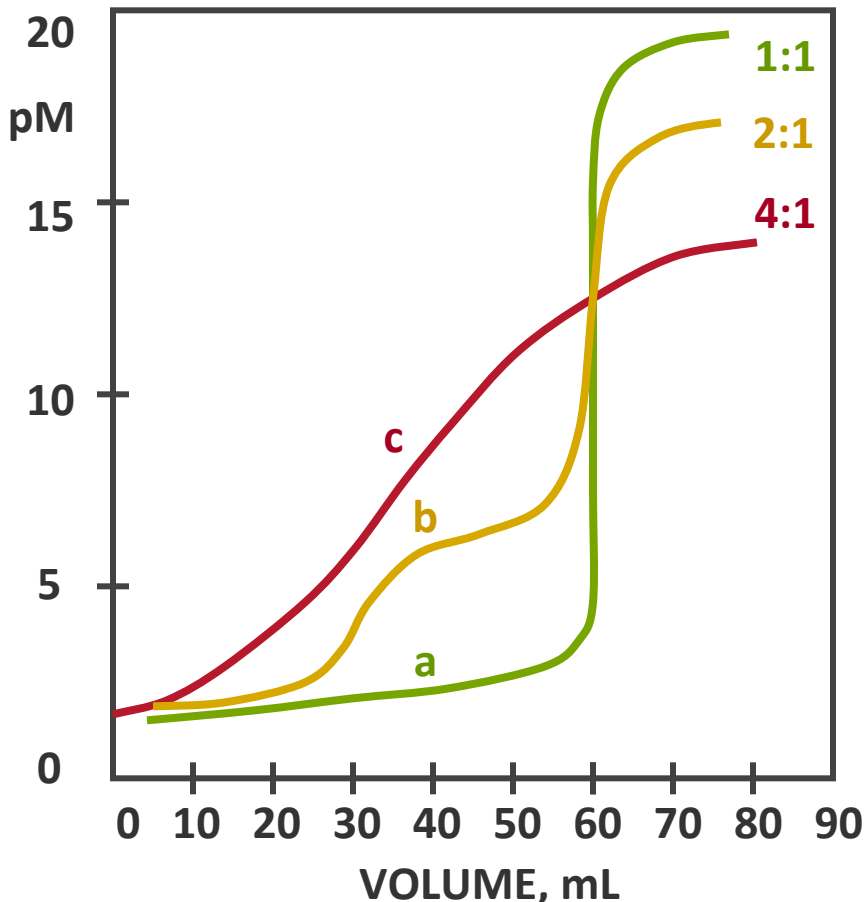
---

# 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<sub>2</sub>**;  $n=4$ ; **B é bidentado**

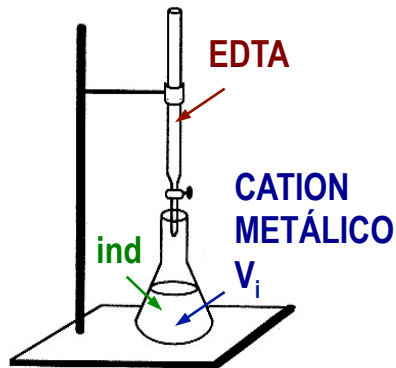
$$K_1 = 10^{12}; K_2 = 10^8$$

c) **MA<sub>4</sub>**;  $n=4$ ; **A é monodentado**

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



# TITULAÇÕES COM EDTA



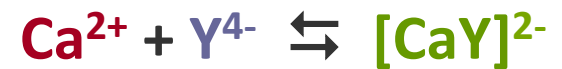
## pM versus VOLUME EDTA

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

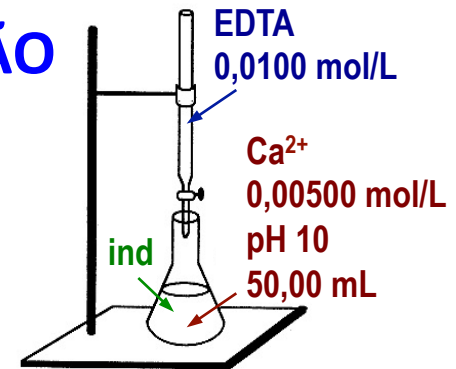
$$[M^{n+}] \cong C_{M^{n+}}$$

- **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  $\text{Ca}^{2+}$  0,00500 mol/L COM EDTA 0,0100 mol/L, TAMPONADA A pH 10,0



Antes do p.e.:

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

Adição de 10,00 mL EDTA:

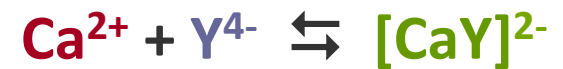
$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL} - 10,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mmol/mL}}{60,00 \text{ mL}} + C_T$$

~~$+C_T$~~

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

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

# 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  $\text{Ca}^{2+}$ : proveniente da dissociação do complexo (igual a  $C_T$ , EDTA não complexado)

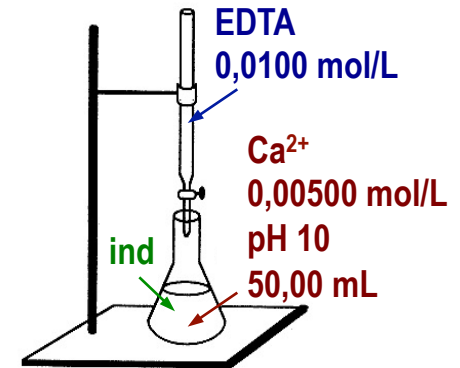
Adição de 25,00 mL EDTA: p.e.

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

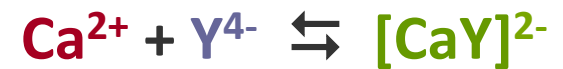
$$[[\text{CaY}]^{2-}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol/mL}}{50,00 + 25,00 \text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

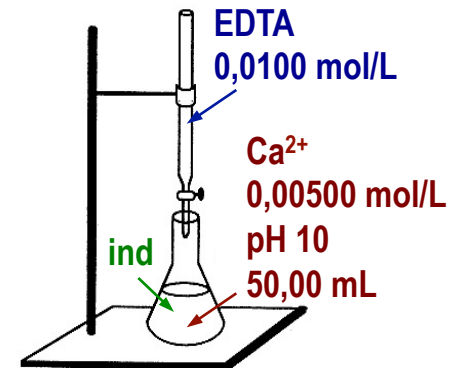
$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,31 \times 10^{-7} \text{ mol/L}; \quad \text{pCa} = 6,36$$



# 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:*

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

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

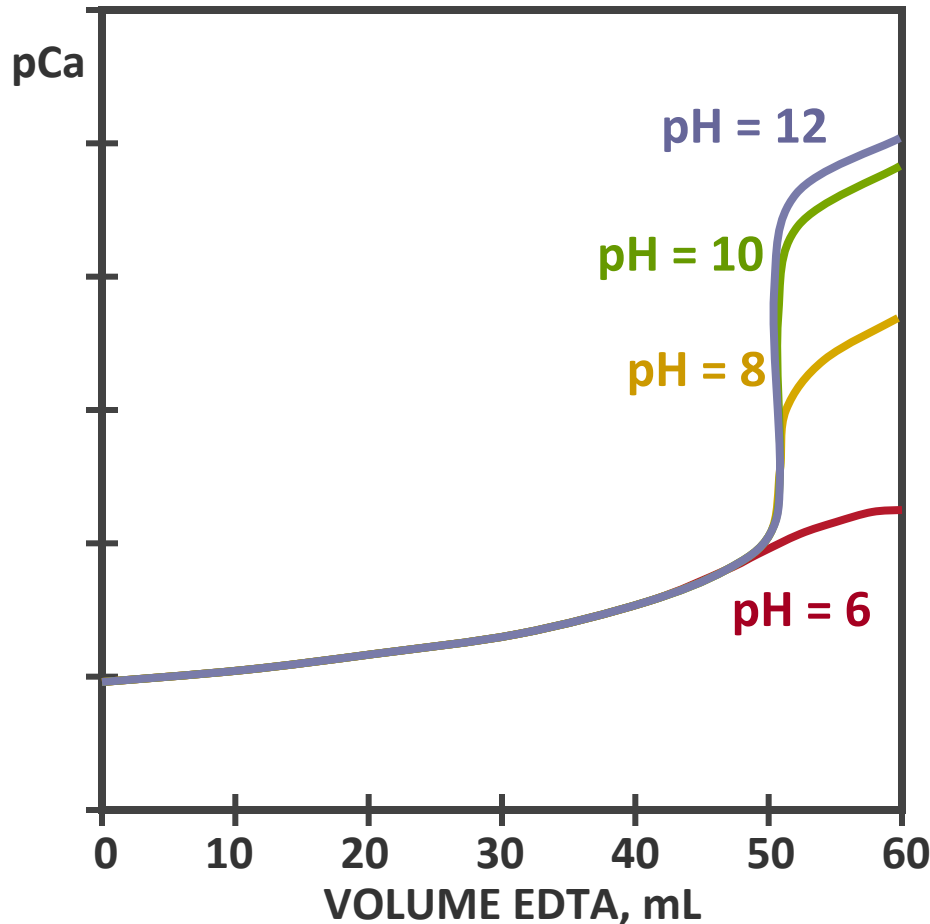
$$1,78 \times 10^{10} = \frac{[[\text{CaY}]^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] C_T} = \frac{2,94 \times 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}] 1,18 \times 10^{-3}}$$

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

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

# CURVAS DE TITULAÇÃO – *efeito do pH*

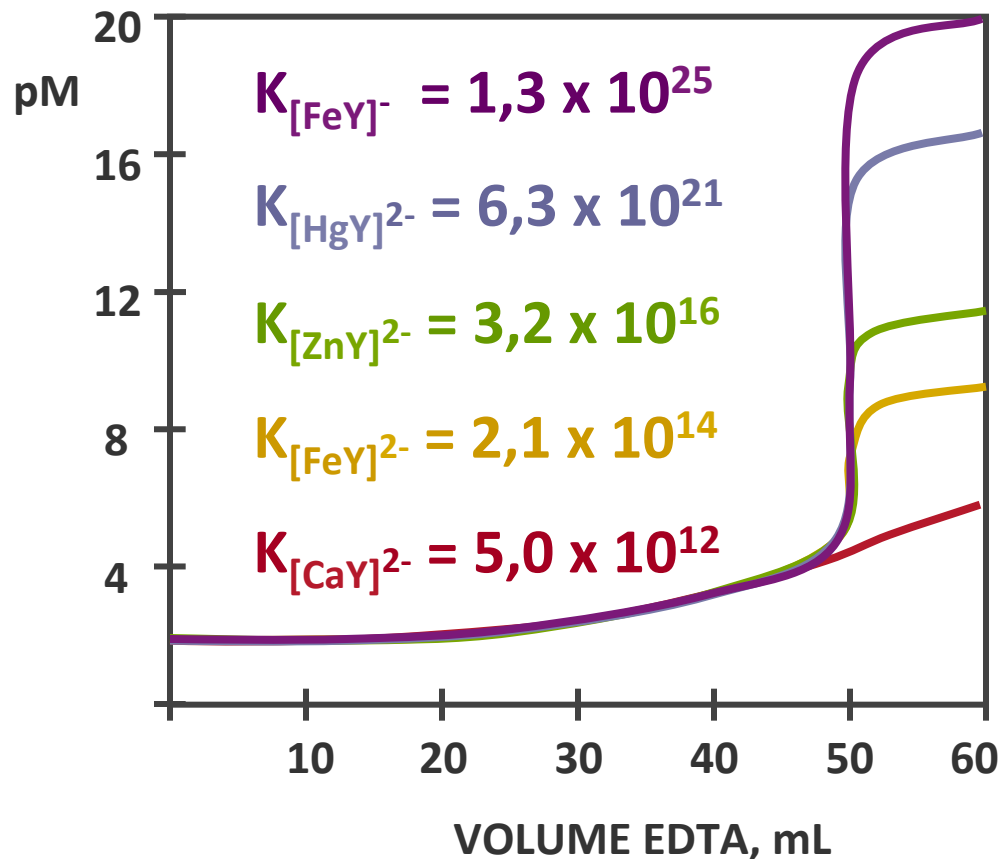
titulação de  $\text{Ca}^{2+}$  0,0100 mol/L com EDTA 0,0100 mol/L



- soluções foram tamponadas em níveis diferentes de pH
- $\alpha_6$  (e, portanto,  $K'_{\text{CaY}}$ ) 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  $K_{\text{MY}}$  maiores que a do  $\text{Ca}^{2+}$  devem fornecer uma variação de **pM** melhor a pH menores

# CURVAS DE TITULAÇÃO – *efeito do $K_{MY}$*

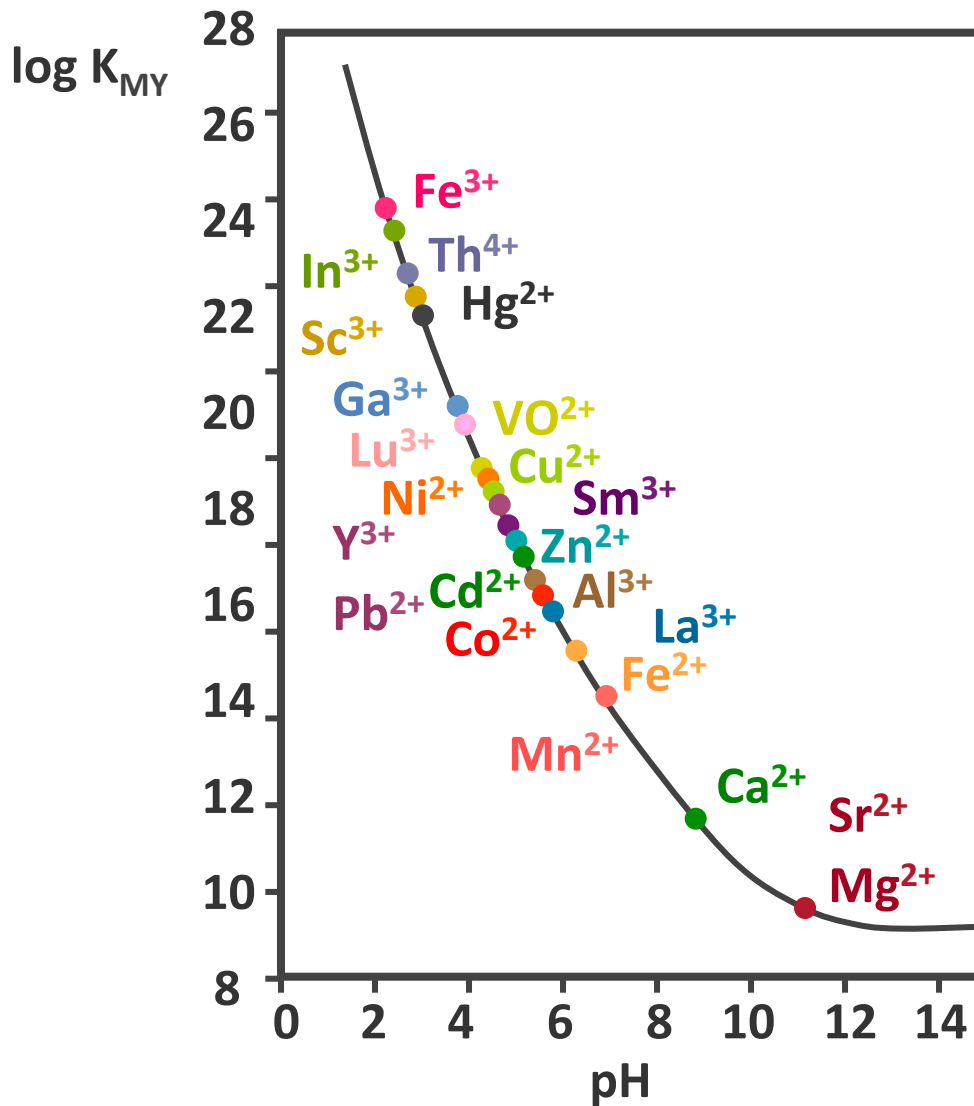
titulação de 50,00 mL do **cátion metálico** a 0,0100 mol/L com **EDTA** 0,0100 mol/L, a **pH 6,00**



**pH = 6,00**

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

# TITULAÇÕES COM EDTA – *pH mínimo*

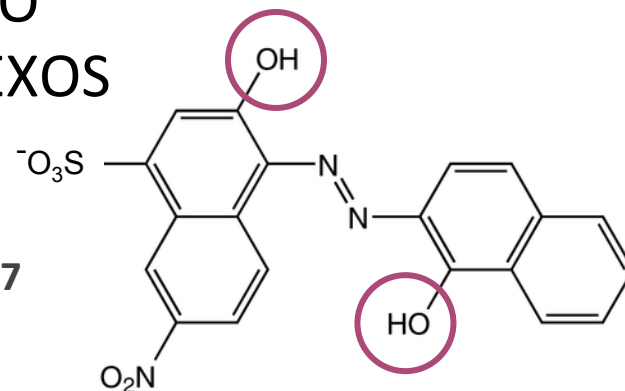
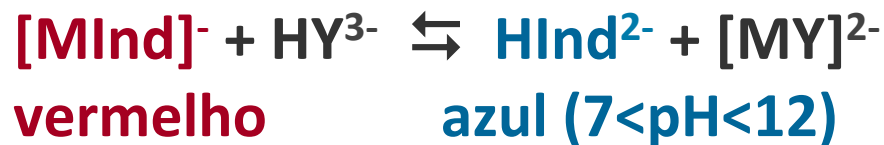
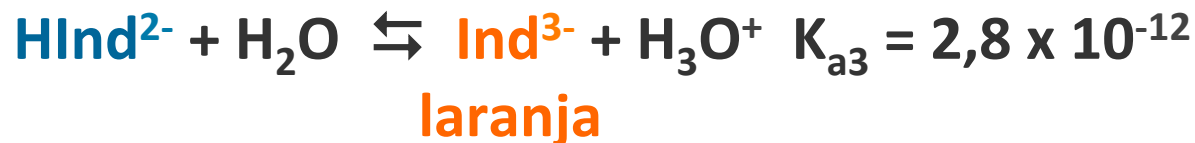
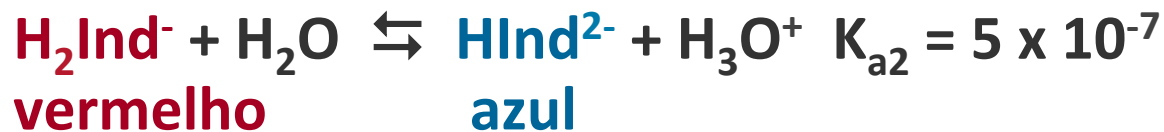


pH mínimo para se obter uma variação satisfatória de **pM** na região do **p.e.**



# INDICADORES

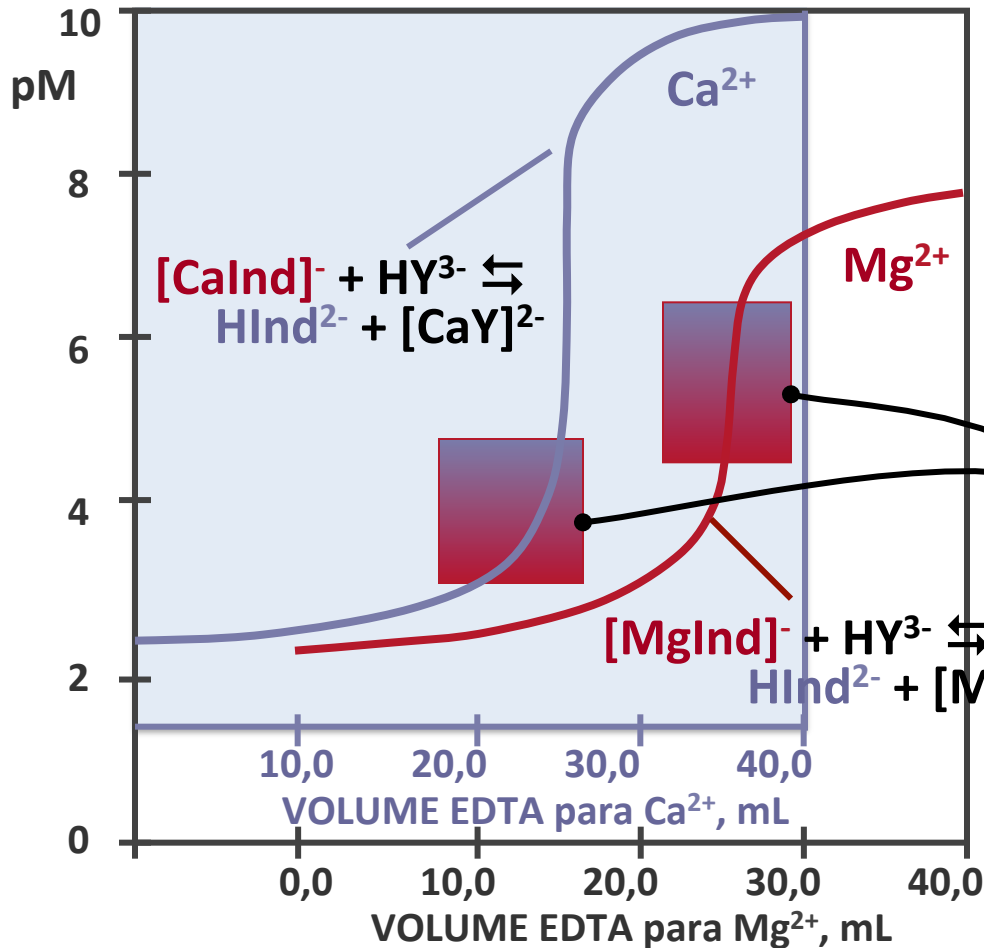
**NEGRO DE ERIOCROMO T** FUNCIONA COMO INDICADOR ÁCIDO-BASE E FORMA COMPLEXOS COLORIDOS COM ÍONS METÁLICOS



- 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  $\text{Ca}^{2+}$  0,00500 mol/L ou  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{Ca}^{2+}$  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

# INDICADORES

**EXEMPLO:** Calcule o intervalo de transição do negro de eriocromo T nas titulações de  $\text{Ca}^{2+}$  0,00500 mol/L e  $\text{Mg}^{2+}$  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)

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

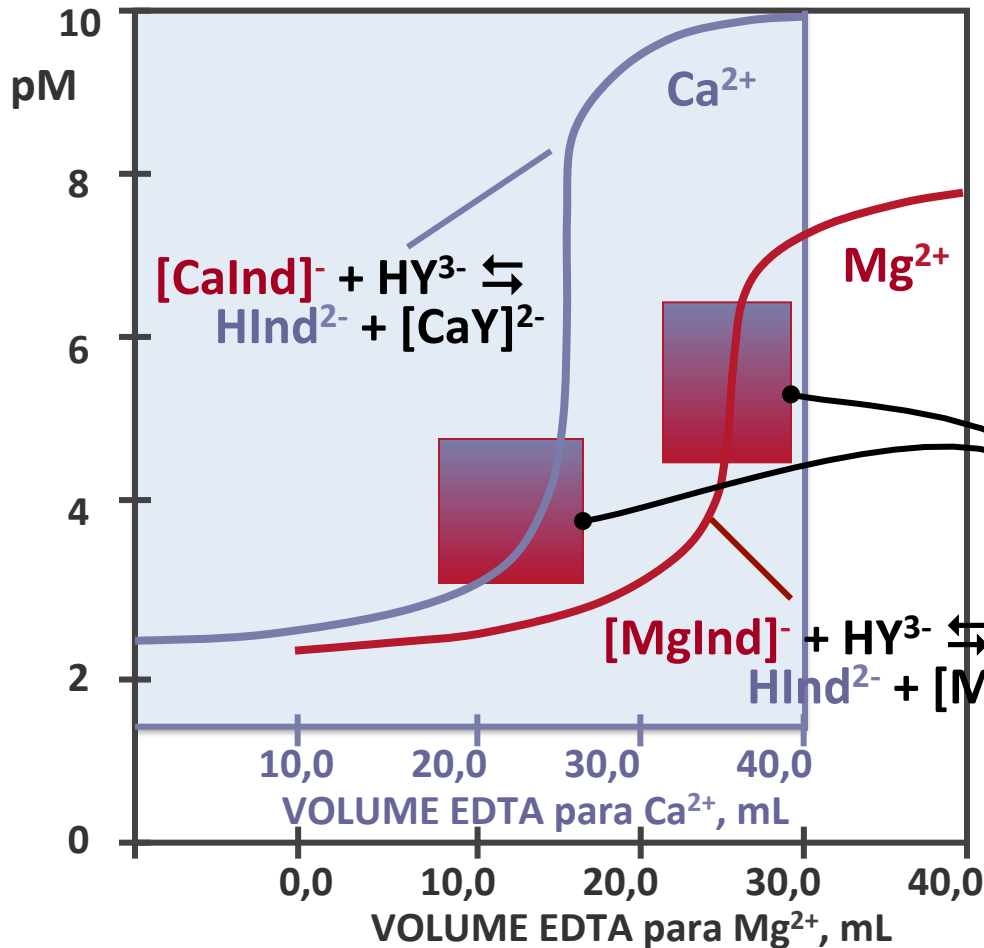
pH = 10,0  
 $1,0 \times 10^{-10}$

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

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

# CURVAS DE TITULAÇÃO

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



## NEGRO DE ERIOCROMO T:

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

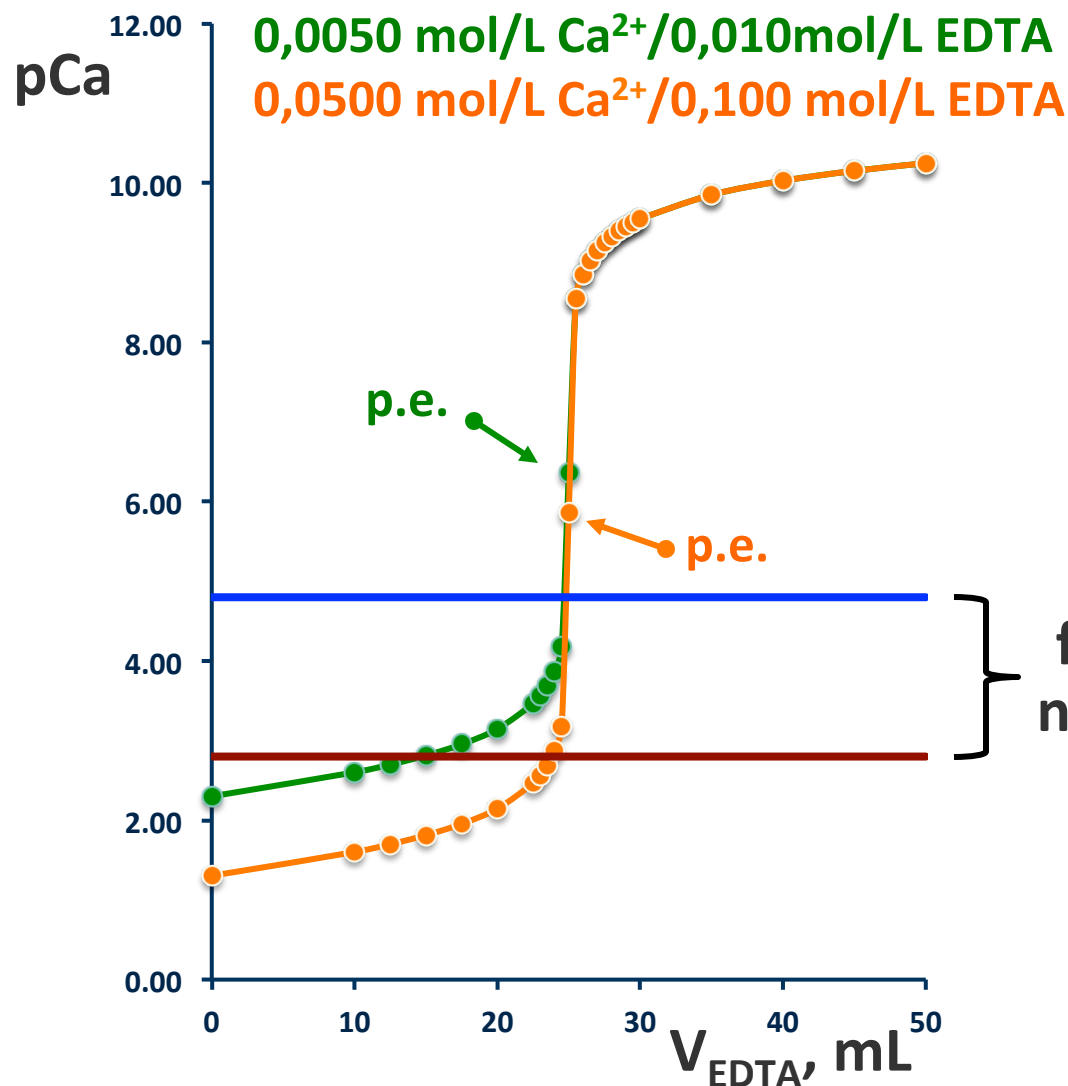


faixas de transição do negro de eriocromo T

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

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

# CURVAS DE TITULAÇÃO – *efeito da concentração*

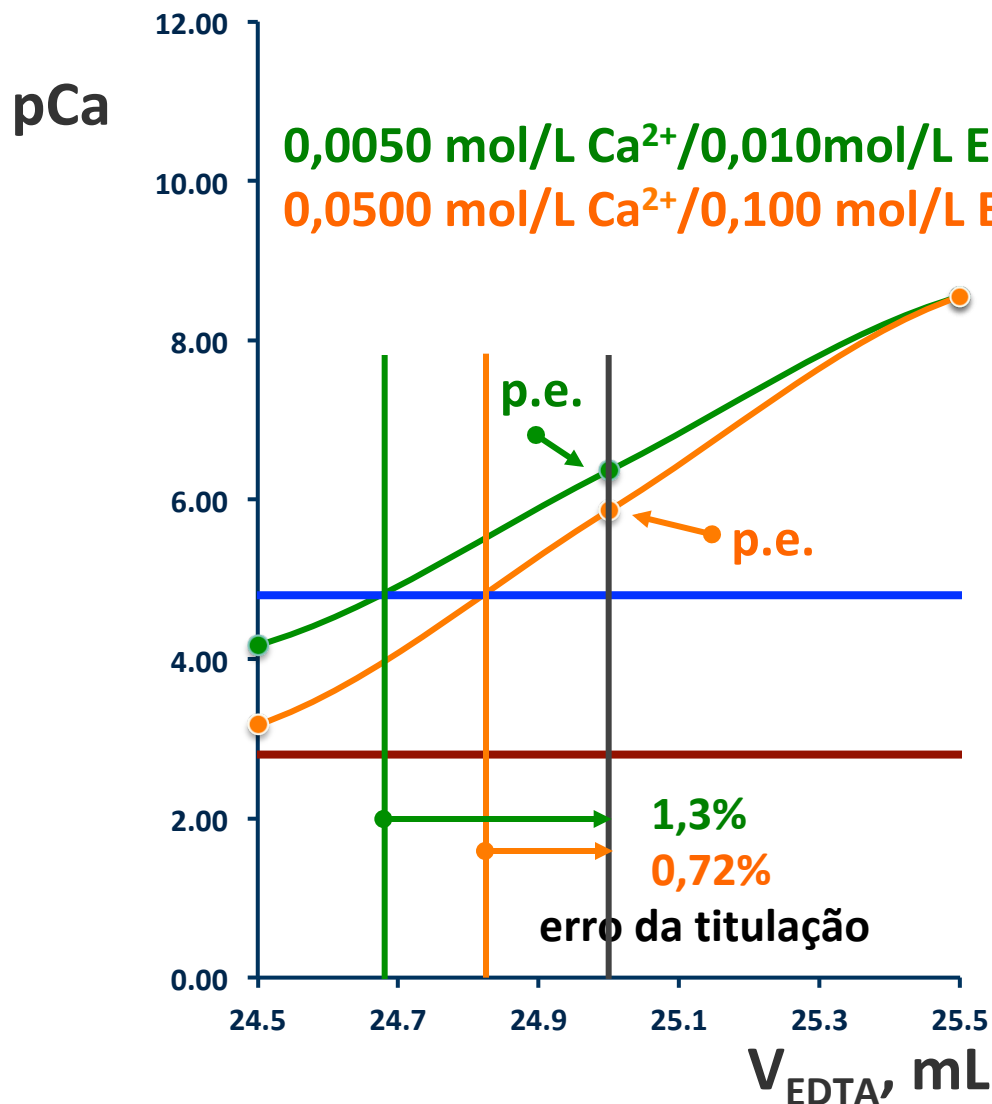


NEGRO DE ERIOCROMO T:  
- faixa de transição  
pertence à região de  
maior inflexão da curva  
para as soluções mais  
concentradas

# CURVAS DE TITULAÇÃO – *efeito da concentração*

NEGRO DE ERIOCROMO T:

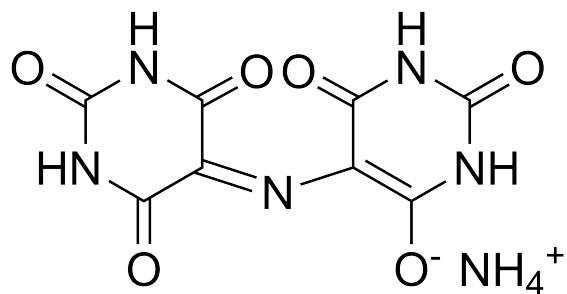
- erro da titulação diminui para as soluções mais concentradas





# OUTROS INDICADORES

**MUREXIDA**



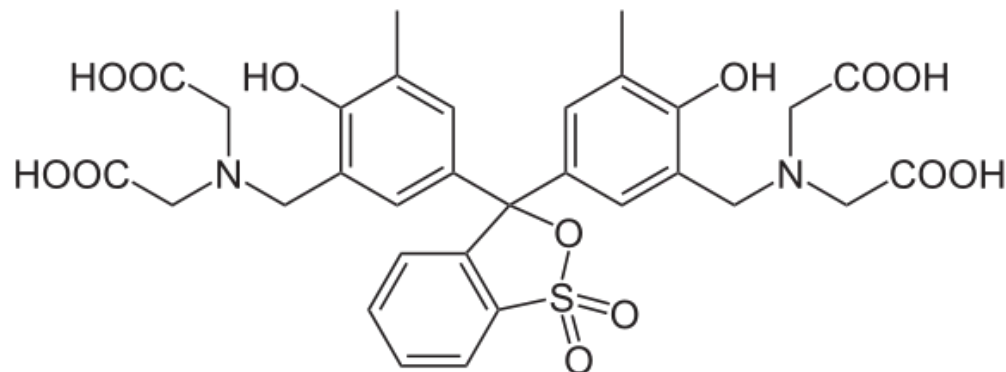
$pK_{a2}=9,2$   $H_4Ind^-$  **vermelho**  
 $pK_{a3}=10,9$   $H_3Ind^{2-}$  **violeta**  
 $H_2Ind^{3-}$  **azul**

[MInd]:

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

**vermelho** ( $Ca^{2+}$ )

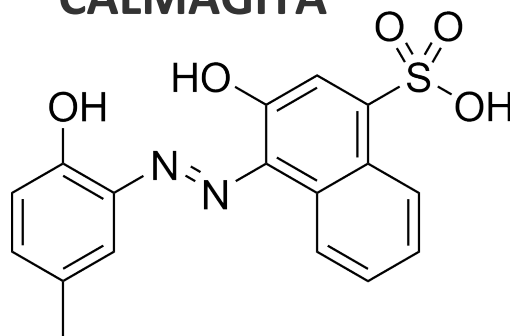
**ALARANJADO DE XILENOL**



$pK_{a2}=2,32$   $H_5Ind^-$  **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**

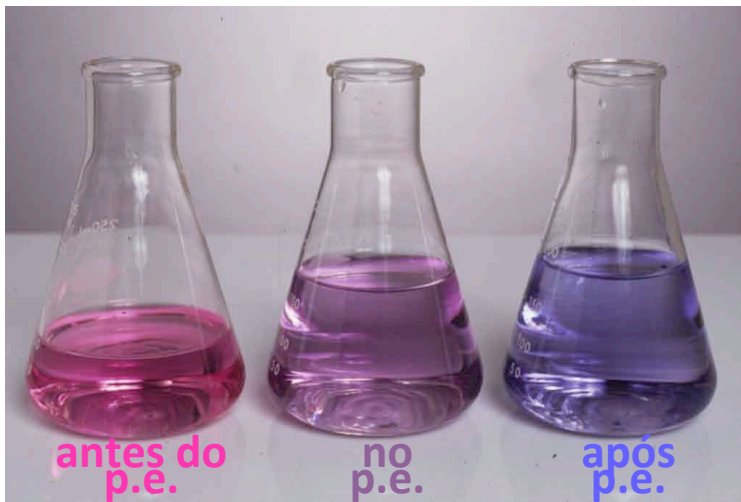
**CALMAGITA**



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

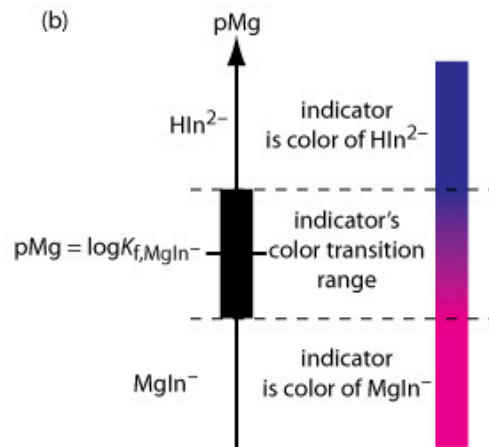
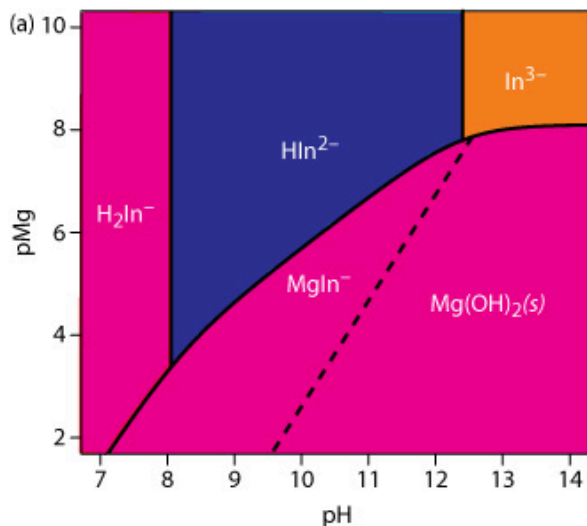
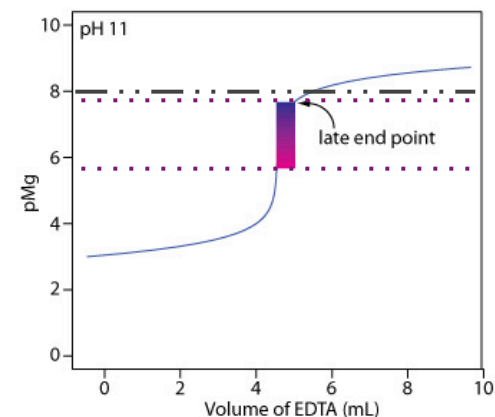
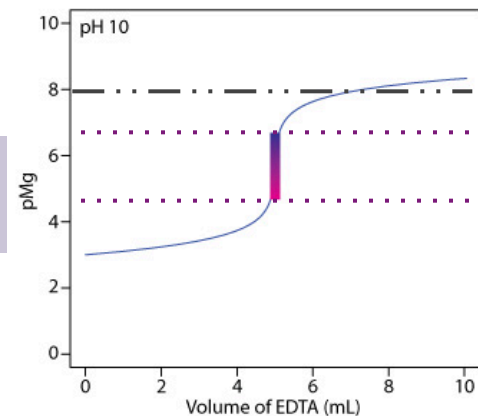
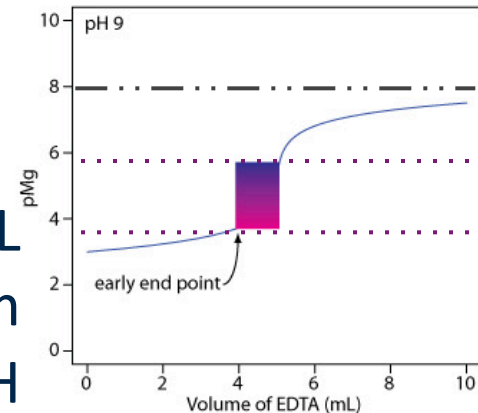
[MInd]: **vermelho-vinho**

# 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

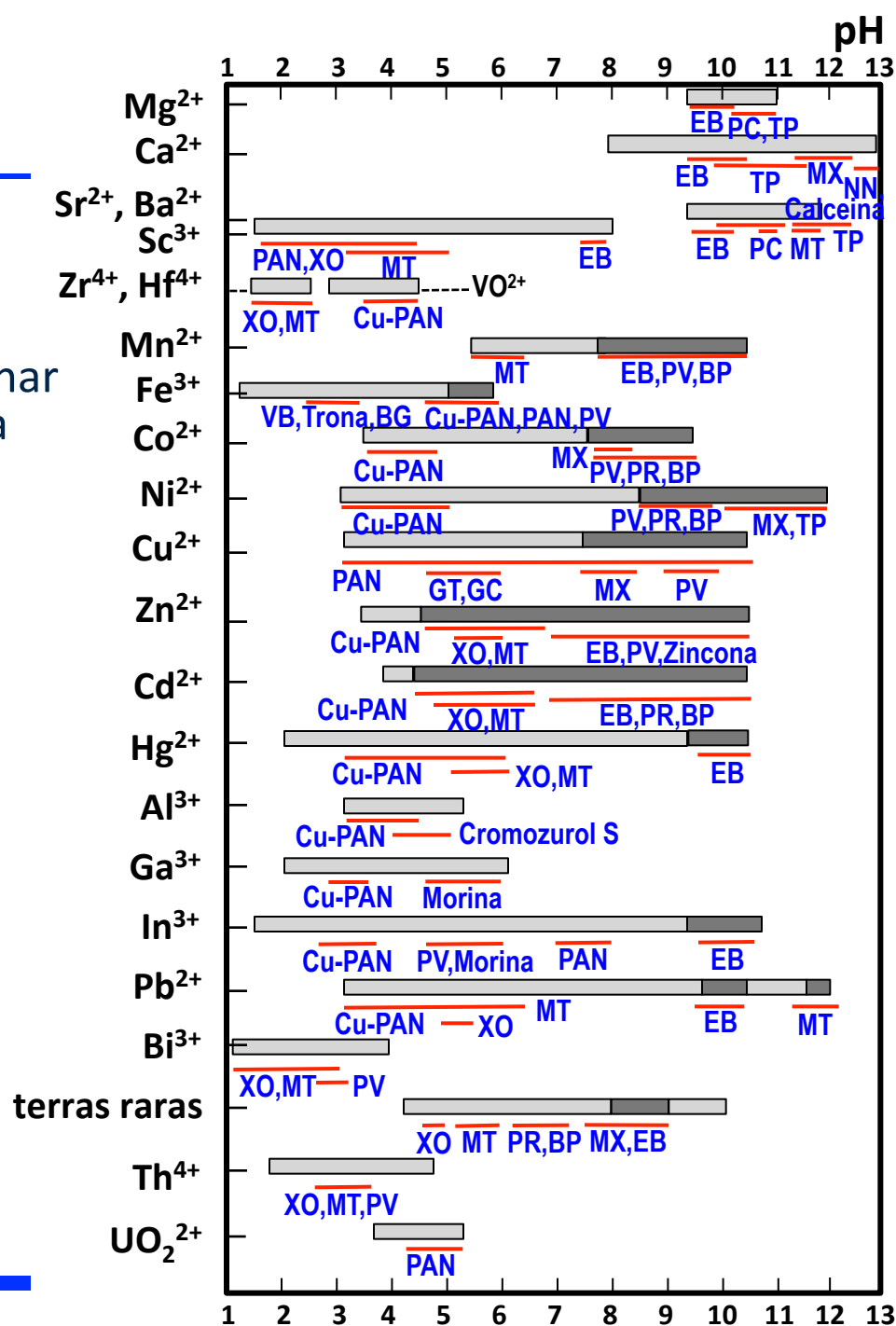
PR, Vermelho de pirogalol

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:

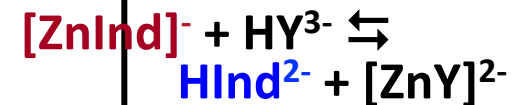
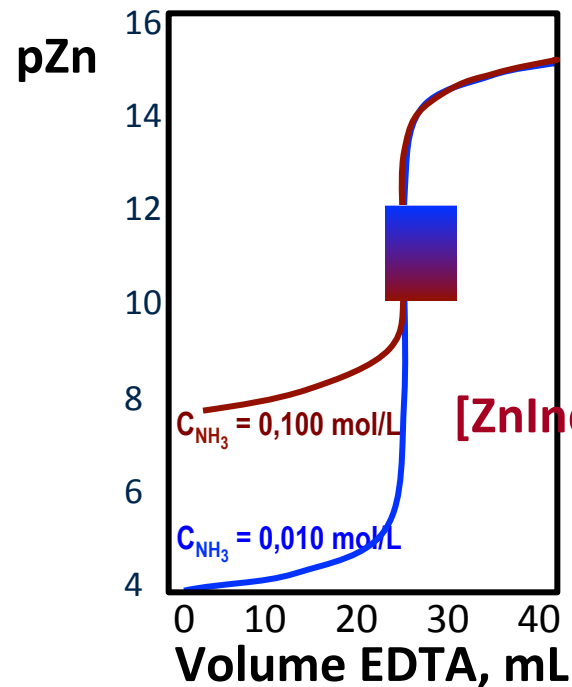


**inconveniente:** diminuição da variação de pM na região do p.e. com o aumento da concentração do complexante auxiliar

# 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 Zn<sup>2+</sup>  
tamponada a pH 9,00

# AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES

---

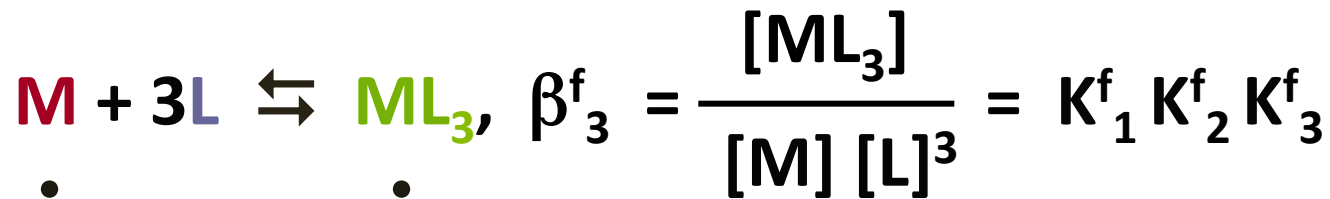
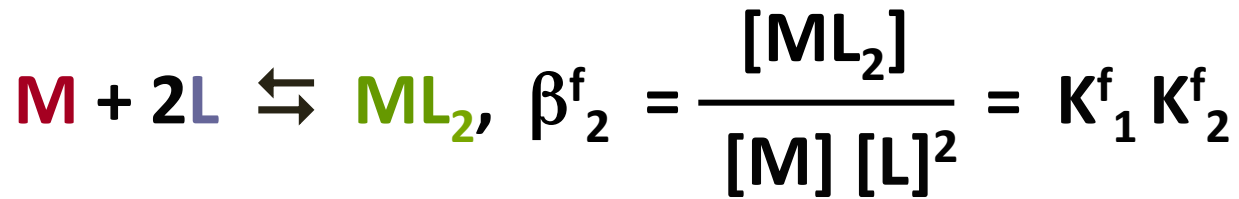
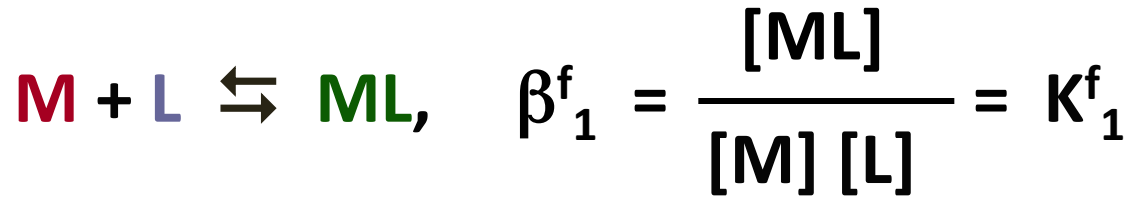
NAS CURVAS DE TITULAÇÃO DO **CÁTION METÁLICO** COM EDTA NA PRESENÇA DE UM **COMPLEXANTE AUXILIAR (L)**, há 3 equilíbrios a considerar:

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

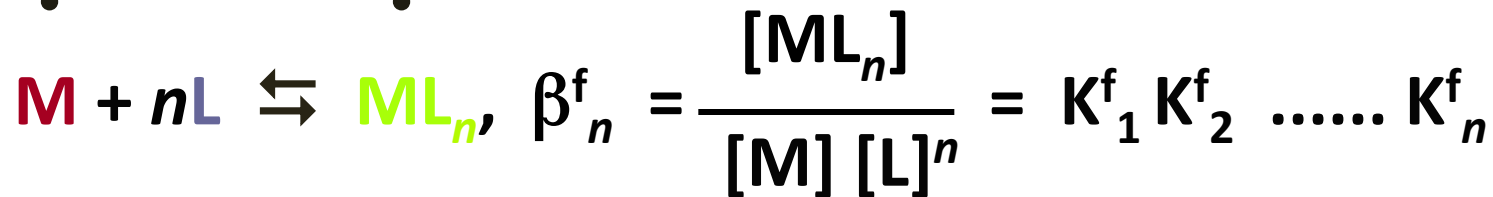
Obs. eventualmente um 4o. equilíbrio deve ser considerado:  
sistema ácido-base do ligante auxiliar



# AGENTES COMPLEXANTES AUXILIARES – *equilíbrios globais*



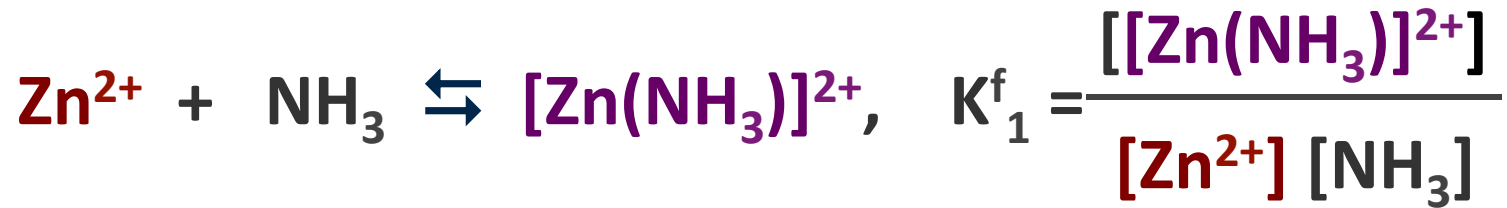
⋮                    ⋮



- onde **L**, ligante auxiliar; **M**, cátion metálico;  $\beta^f$ , 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:

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

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

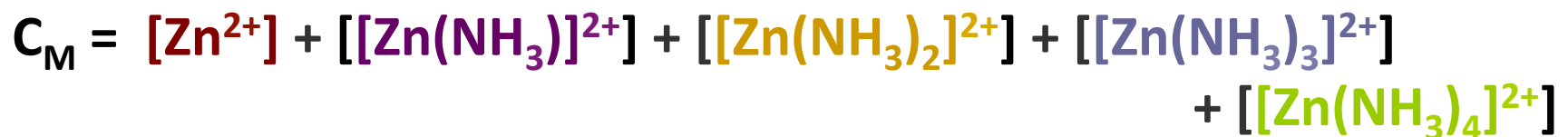
$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = K_1^f K_2^f K_3^f K_4^f [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^4$$

# 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:**

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

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

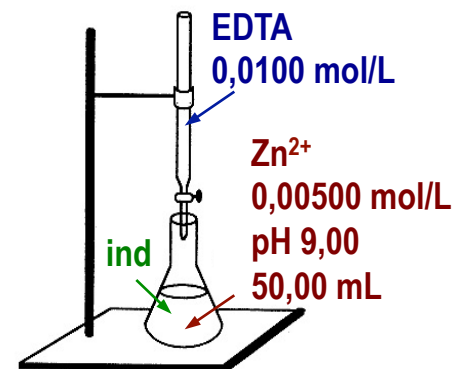
$$K_3^f = 2,29 \times 10^2$$

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

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

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

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



# 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

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

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

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

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

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

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

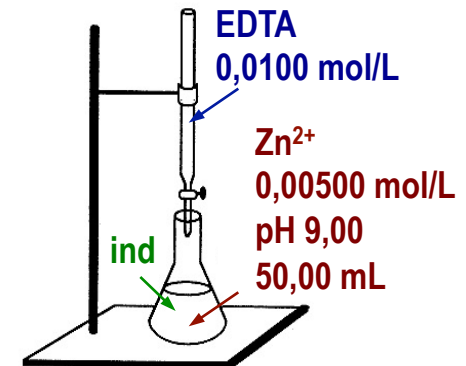
# CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

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)



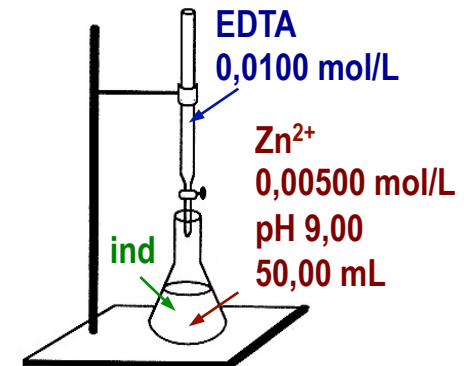
# CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

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)

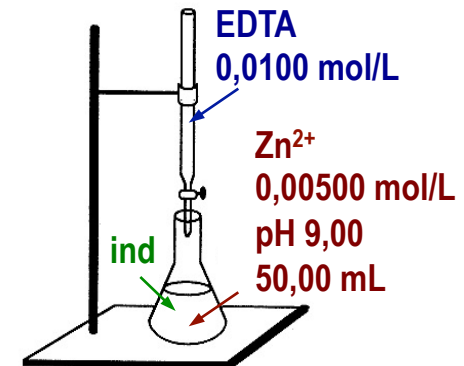
# CURVA DE TITULAÇÃO – $Zn^{2+}/EDTA/NH_3$

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*



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

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

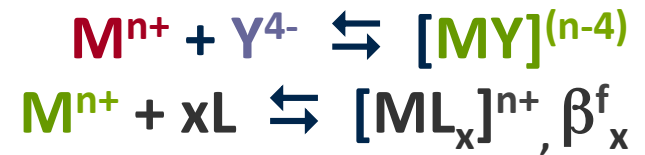
$$\alpha_6 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

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

- $K'_{MY}$  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  $\alpha_6$  (pH fixo)  
calcula  $K'_{MY}$

**M:L:EDTA**

calcula  $\alpha_6$  (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.

- $\text{Al}^{3+}$  precipita como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  em pH 7 na ausência de EDTA
  - solução ácida de  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\log K^f = 16,50$ )
-

# TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA – *titulação de retorno*

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

- 25,00 mL de uma solução de  $\text{Ni}^{2+}$  em HCl diluído é tratada com 25,00 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  0,02299 mol/L consumiu 17,61 mL da solução de EDTA para atingir a cor vermelha no ponto final
- Qual a molaridade de  $\text{Ni}^{2+}$  na solução original?

# TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA – *titulação de retorno*

**EXEMPLO:** Ni<sup>2+</sup> pode ser analisado por titulação de retorno usando-se uma solução padrão de Zn<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup> 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  $\text{Mg}^{2+}$ , que posteriormente é titulado com solução padrão de EDTA



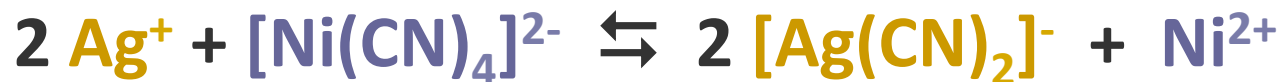


# TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA –

## *titulação de deslocamento*

### EXEMPLOS:

- 1. O** íon  $\text{Hg}^{2+}$  pode ser determinado por esse procedimento. Neste caso, para que o deslocamento do  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{Ag}^+$ , mas  $\text{Ag}^+$  irá deslocar  $\text{Ni}^{2+}$  complexado com cianeto:



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

# 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  $\text{Ba}^{2+}$  em pH 1

- o  $\text{BaSO}_4$  é lavado e em seguida fervido com excesso de EDTA em pH 10, para solubilizar o  $\text{Ba}^{2+}$  como  $[\text{BaY}]^{2-}$
- o excesso de EDTA é titulado por retorno com solução padrão de  $\text{Mg}^{2+}$

# 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

-  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  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:**

- **Al<sup>3+</sup>** em uma mistura de Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> pode ser titulado, mascarando-se primeiramente o Al<sup>3+</sup> com F<sup>-</sup>, restando então apenas o Mg<sup>2+</sup> livre para reagir com EDTA; a titulação sem fluoreto indica a concentração total dos dois cátions; por diferença encontra-se a concentração do Al<sup>3+</sup>.
- **cianeto** é bastante usado como agente de mascaramento, formando complexos com Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, mas não com Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ou Pb<sup>2+</sup>; quando se adiciona CN<sup>-</sup> a uma solução contendo Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, apenas o **Pb<sup>2+</sup>** reage com EDTA.

# TÉCNICAS DE TITULAÇÃO COM EDTA –

---

## *mascamamento*

### **EXEMPLOS, cont.:**

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

# 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  $\text{Cu}^{2+}$ , reduzindo-o a  $\text{Cu}^+$  e complexando o  $\text{Cu}^+$  formado; o cobre pode ser liberado do complexo com tiouréia por oxidação com  $\text{H}_2\text{O}_2$

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

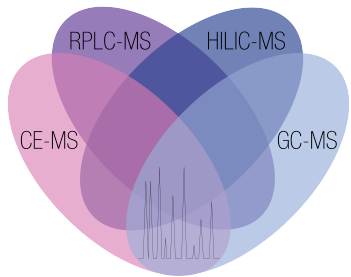
---

## 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