

Volumetria de complexação

Profa. Dra. Mariza Pires de Melo

Volumetria de complexação

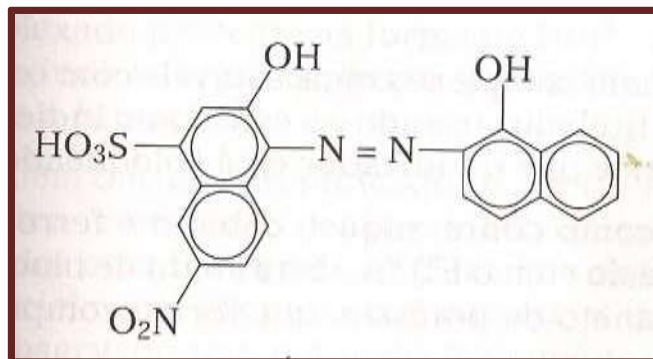
Como determinar o ponto final da titulação?

Quais os fatores são importante para detecção do ponto final da titulação?

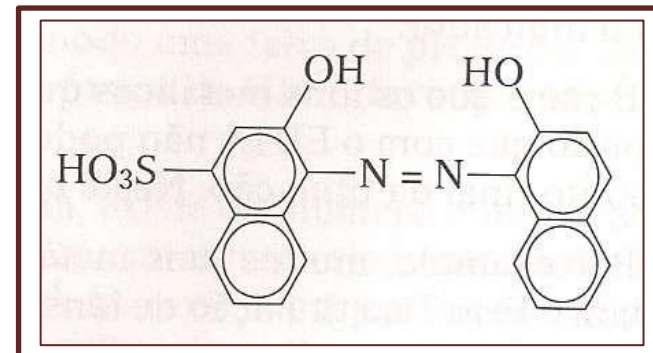
INDICADORES PARA TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

O **Indicador de Íons Metálicos** ou **Indicadores Metalocrômico** é a técnica mais comum para detectar o ponto final em titulações com EDTA.

Os indicadores metalocrômicos são compostos orgânicos coloridos que formam quelatos com M^{n+} alterando a coloração do meio.



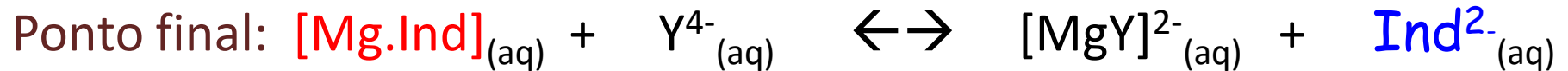
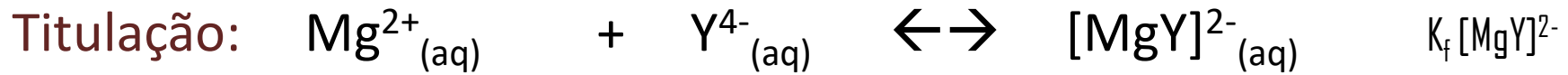
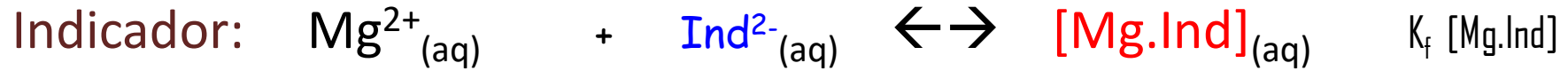
NEGRO DE ERIOCROMO T



CALCON

OBS: existem outras técnicas, tais como, potenciométrica, amperométrica, espectrofotométrica para determinação do ponto final na volumetria de complexação

INDICADORES METALOCRÔMICOS



Condição para ponto final: $K_f [\text{MgInd}] \ll_1 K_f [\text{MgY}]^{2-}$

INDICADORES METALOCRÔMICOS

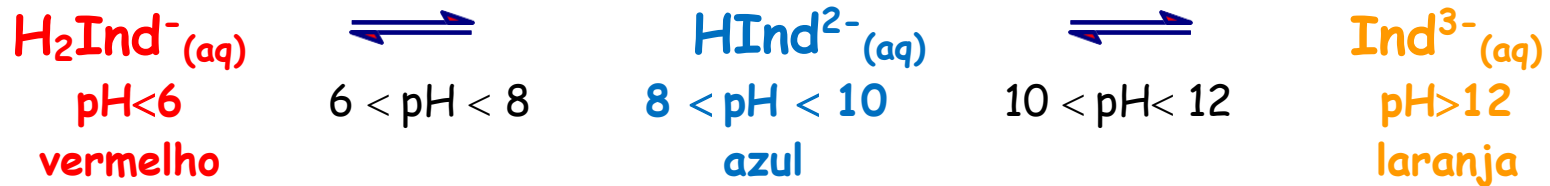
No pH utilizado o indicador metalocrômico deve:

- Formar solução fortemente colorida próxima ao ponto final
- Ter uma reação com $M^{n+} + In^{m-}$ específica
- Formar complexo estável de M-In (M-In menos estável que M-EDTA)
e a mudança rápida e perceptível no equilíbrio;
- Apresentar boa diferenciação de cor entre In e M-In (boa visualização)
- Ser sensível ao íon metálico (mudança de cor próxima do ponto final).

NEGRO DE ERIOCROMO T

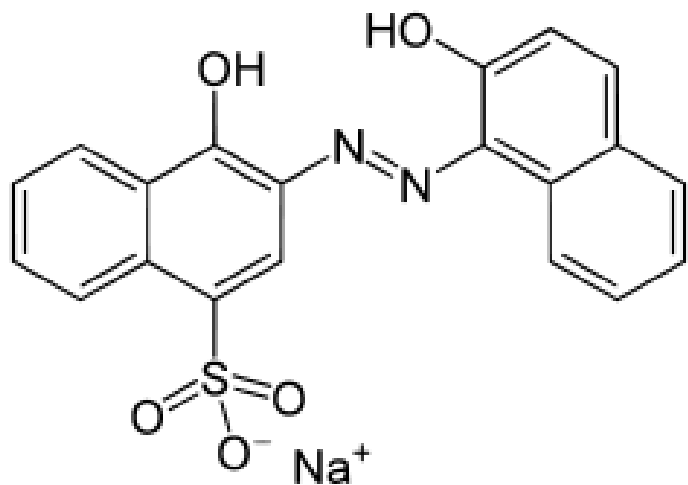
1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato

O **negro de eriocromo T** ou **Erio-T** é o indicador metalocrômico mais utilizado. Ele é usado nas titulações de **magnésio, cálcio, estrôncio, bário, cádmio, chumbo, manganês e zinco**. A solução é comumente tamponada em pH 10 com tampão amoniacal.



- Eriocromo-T forma quelatos estáveis de coloração vermelha, com os íons metálicos na proporção de 1:1.
- As titulações com EDTA na presença de Erio-T são realizadas em pH entre 8 e 10. Neste intervalo de pH há predomínio da cor azul do indicador livre.
- Cobre, cobalto, níquel e ferro (bloqueiam o indicador) interferem na titulação de Mg^{2+} e Ca^{2+} . A interferência pode ser evitada com adição de um agente mascarante (ex. CN^-).

CALCON



Calcon (H₂D⁻)
(sal sódico do ácido 1-(2-hidróxi-1-naftilazo)-
2-naftol-4-sulfônico)

- A mudança de cor das soluções são devidas ao deslocamento de prótons dos grupos fenólicos entre pH 7,4 e 13,5.
- Útil para titular Ca²⁺ na presença de Mg²⁺ em pH 12,3 (tampão dietilamina). Mudança de cor de **rosa pink** para **azul intenso**.

MÉTODOS NA COMPLEXOMETRIA

1) TITULAÇÃO DIRETA: Íons metálicos são titulados diretamente com EDTA, sendo o ponto final visualizado com um indicador metalocrômico.

Ex.: Padronização da solução de EDTA com solução padrão de CaCO_3

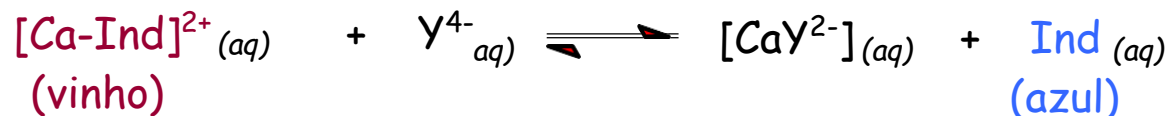
Pequena fração do íon
forma complexo com o Ind.



Titulação com EDTA



Reação indicativa do Ponto final

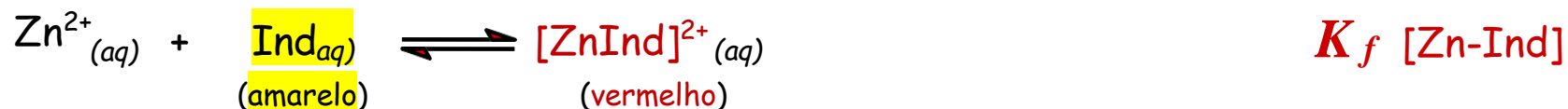
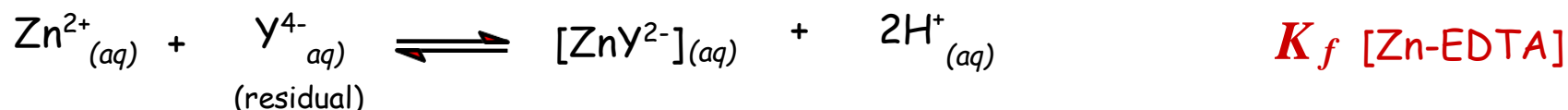


Para que ocorra deslocamento do
íon do complexo $[\text{Ca-Ind}]$



TITULAÇÃO DE RETORNO: Uma quantidade de EDTA conhecida e em excesso é adicionada a solução do analito. A porção residual do EDTA é titulada com uma solução de padrão de um outro íon metálico, geralmente, Zn^{2+} ou Mg^{2+} .

Ex.: Titulação do Al^{3+}



Condição para o Ponto Final $K_f [Zn-EDTA] \gg K_f [Zn-Ind]$

Íon da solução Padrão na titulação do EDTA residual não pode deslocar o analito do complexo.

Obs: Indicador: alaranjado de xilenol

QUANDO A TITULAÇÃO DE RETORNO É APLICADA?

- Reação entre o íon metálico e EDTA é muito lenta.
- O analito não pode ser conservado no pH adequado para realização da titulação direta (analito é instável nas condições para titulação direta).
- Analito precipita na ausência do EDTA.
- Não há indicador adequado para a titulação direta do íon.
- O analito bloqueia o indicador

AGENTE MASCARANTE

Agente Mascarante: É um reagente que protege algum componente da amostra da reação com EDTA.

Ex:

- O Al^{3+} e Mg^{2+} presentes em uma amostra podem ser determinados por titulação com EDTA após o mascaramento do Al^{3+} com F^- .

$$K_{f\text{AlY}^-} = 1,3 \times 10^{16} \text{ e } K_{f\text{MgY}^{2-}} = 4,9 \times 10^8$$

- Ni^{2+} e Pb^{2+} presentes em uma amostra podem ser determinados por titulação com EDTA após o mascaramento do Ni^{2+} com CN^- .

$$K_{f\text{NiY}^{2-}} = 4,2 \times 10^{18} \text{ e } K_{f\text{PbY}^{2-}} = 1,1 \times 10^{18}$$

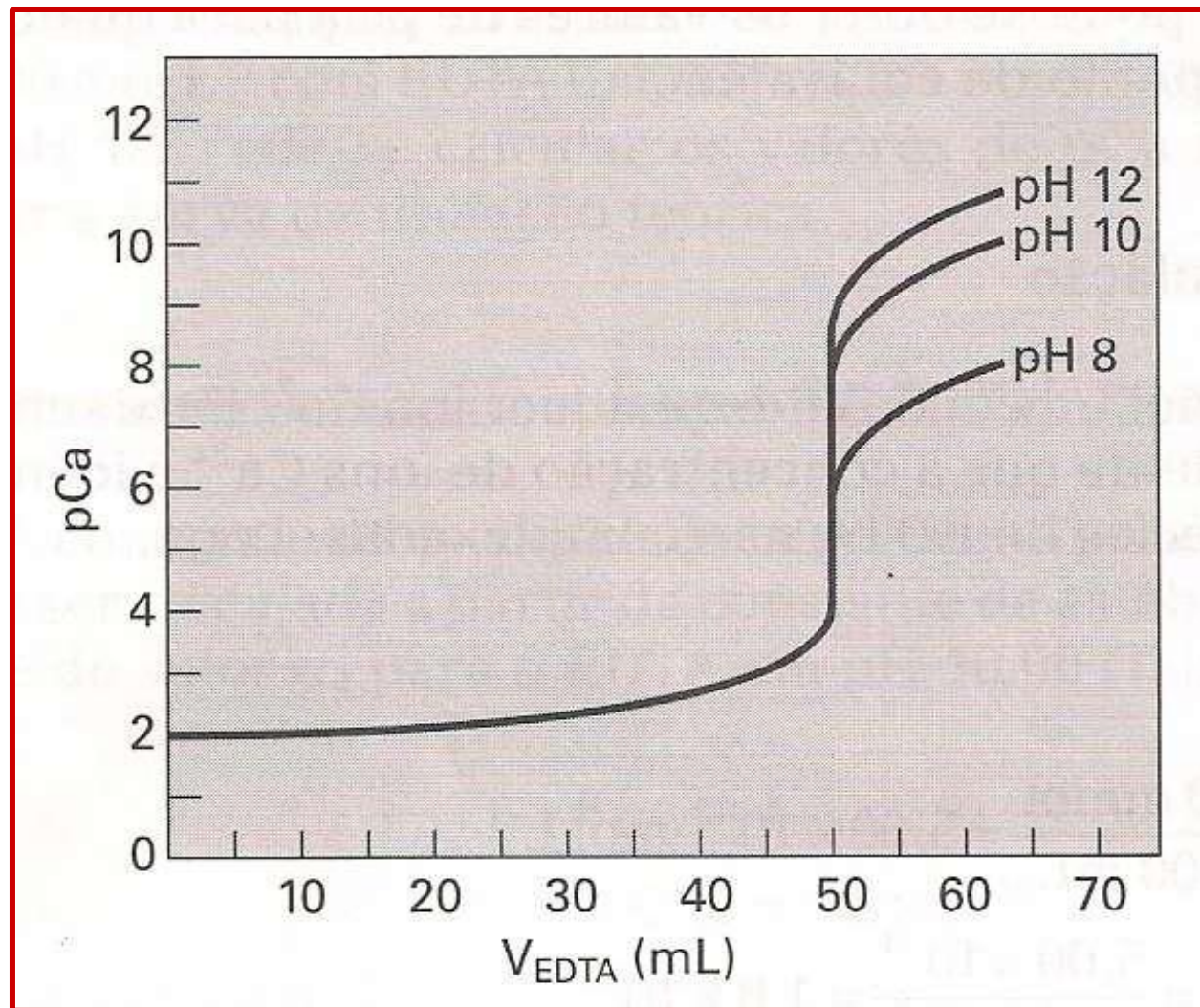
Agente Mascarante	Ions Metálicos Mascarados
Cianeto (CN^-)	Cd^{2+} ; Zn^{2+} ; Hg^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^+ ; Ag^+ ; Ni^{2+} ; Pd^{2+} ; Pt^{2+} ; Fe^{2+} e Fe^{3+}
Fluoreto (F^-)	Al^{3+} ; Fe^{3+} ; Ti^{4+} e Be^{2+}

INFLUENCIA DO pH NA CURVA DE TITULAÇÃO

Quanto maior o PH, maior é a variação da concentração do cátion próximo ao ponto de equivalência.



Melhor detecção do ponto final

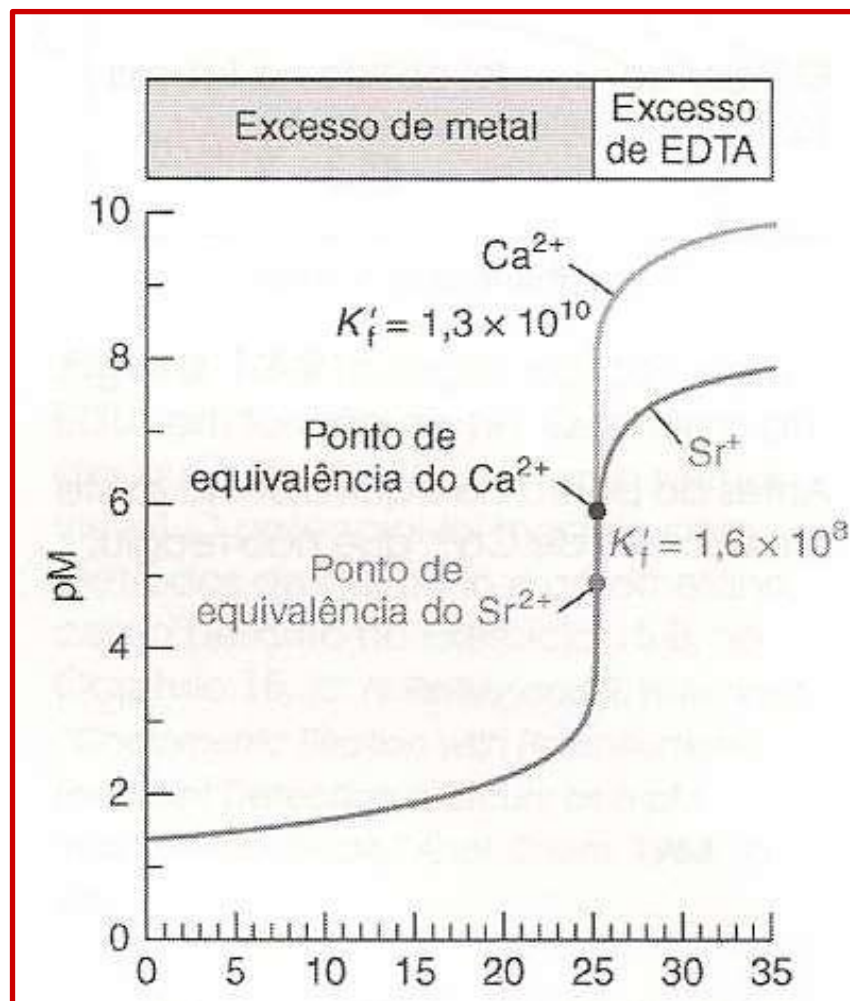


INFLUENCIA DA $K'_f = k_{cond}$ NA CURVA DE TITULAÇÃO

Quanto maior o K_{cond} maior é a variação da , maior do cátion próximo ao ponto de equivalência.



Melhor detecção do ponto final



$$K_{cond} \text{ do [Ca-EDTA]} > K_{cond} \text{ do [Sr-EDTA]}$$