

## VOLUMETRIA DE COMPLEXAÇÃO

### I-Introdução

A volumetria com formação de complexos, ou complexometria, baseia-se em reações que envolvem um íon metálico M e um ligante L com formação de um complexo suficientemente estável. O caso mais simples é o de uma reação que origina um complexo do tipo 1:1,



cuja constante de estabilidade ou de formação é:

$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

É possível construir uma curva de titulação representando pM em função da quantidade de agente complexante adicionado.

A titulação de metais com agentes complexantes monodentados como, por exemplo, a amônia, usualmente não é muito bem sucedida e, portanto, é pouco usada uma vez que dificilmente se consegue um ponto final bem definido correspondente ao complexo estequiométrico. A grande maioria dos íons metálicos tem número de coordenação 4 ou 6 e, portanto, se combinam com o mesmo número de ligantes monodentados. Os ligantes são adicionados seqüencialmente e cada etapa é representada por uma constante de equilíbrio. Essas constantes de formação são freqüentemente muito próximas uma das outras e não muito grandes de modo que uma das etapas não se completa antes que a seguinte se inicie; isto significa que não se pode fazer a titulação em etapas. Por outro lado, a constante global pode ser suficientemente grande para uma titulação, no entanto, a quantidade de íon metálico livre nesse ponto da titulação é muito pequena e o pM torna-se grande muito antes do ponto de equivalência. As poucas aplicações de sucesso com ligantes monodentados envolvem íons metálicos com número de coordenação 2.

Os ligantes polidentados, que têm 2 ou mais grupos complexantes na molécula, são excepcionalmente úteis para titulações de íons metálicos. Tais ligantes, também chamados agentes quelantes, reagem com os metais em uma única etapa, evitando, assim, as complicações das reações em etapas. Além disso, são mais seletivos do que os ligantes monodentados. A seletividade é determinada pela geometria do ligante e pelo tipo do átomo doador que contém.

A introdução do uso do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), em 1.945, e outros ácidos aminocarboxílicos, posteriormente, ampliou notavelmente o campo da análise complexiométrica. Os ácidos aminocarboxílicos, conhecidos como complexonas, formam complexos do tipo 1:1, solúveis em água e bastante estáveis com a maioria dos metais, inclusive os alcalino-terrosos.

Analiticamente, a complexona mais importante é o EDTA, embora também sejam usados o ácido nitrilotriacético (NTA), o ácido trans-1,2-diaminocicloexanotetracético (DCTA), o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e o ácido bis-(2-aminoetil)etilenoglicol-NNN'-N'-tetracético (EGTA).

A grande maioria das aplicações da complexometria com ácidos aminocarboxílicos baseia-se no uso do EDTA. O DCTA forma complexos geralmente mais estáveis do que os do EDTA; os complexos do DCTA são mais "robustos", isto é, se formam mais lentamente e também se dissociam mais lentamente, o que pode ser vantajoso em casos especiais. O DTPA complexa íons metálicos com número de coordenação 8 melhor do que o EDTA; isso pode ser útil na titulação de cátions grandes (lantânídeos e actínídeos). O EGTA tem a particularidade de exibir uma grande diferença entre a estabilidade de seu complexo com o magnésio e a dos complexos com os demais alcalinos terrosos.

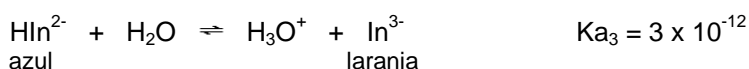
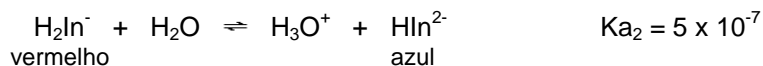


onde M se refere ao íon metálico e o In ao indicador. As cargas foram omitidas para melhor clareza. O frasco de titulação contém então M e MIn. Quando o titulante é adicionado ocorre a reação com o metal livre até que essencialmente ele acabe e, nesse ponto, começa a acontecer o deslocamento do metal do complexo MIn.

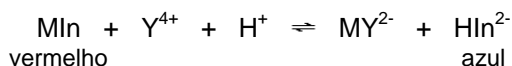


Isso constitui o ponto final da reação e é responsável pela mudança de cor que sinaliza o fim da titulação. Para essa reação ocorrer o complexo metal-titulante deve ser mais estável do que o complexo metal-indicador.

Muitos indicadores são afetados pelo pH de maneira similar ao EDTA. Isto é, eles formam diferentes espécies protonadas que podem exibir diferentes reatividades em relação ao íon metálico. Além disso, essas espécies freqüentemente apresentam cores diferentes. Por exemplo, o indicador Negro de Eriocromo T (Erio T) é um ácido triprótico que pode ser representado como H<sub>3</sub>In. Em soluções aquosas um próton está sempre completamente dissociado. As propriedades ácido-base do indicador podem ser resumidas pelas seguintes reações de ionização:



Os complexos metálicos do Erio T são geralmente vermelhos. Assim, para se observar a mudança de cor com esse indicador o pH da solução deve estar entre 7 e 11 de modo que a cor azul do indicador domine quando o titulante “quebrar” o complexo vermelho metal-Erio T no ponto final. Em pH 10 a reação do ponto final é:



Vários compostos orgânicos têm sido sugeridos como indicadores em potencial para titulações com o EDTA. Alguns mais comumente usados são citados abaixo.

#### **-Negro de Eriocromo T (Negro de Solocromo):**

É um dos mais antigos e mais usados indicadores de complexação. É usado exclusivamente na faixa de pH entre 7 e 11 onde a forma azul do indicador predomina na ausência de íons metálicos. Embora o Erio T forme complexos vermelhos com aproximadamente 30 metais somente poucos desses complexos tem a estabilidade necessária para permitir uma mudança de cor apropriada no ponto final de uma titulação direta com o EDTA. O indicador é usado mais freqüentemente na titulação direta de Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>. Íons como Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ni<sup>2+</sup> formam complexos tão estáveis com o Erio T que impedem a ocorrência da reação do ponto final. Esses íons “bloqueiam” o indicador e devem estar ausentes ou quimicamente mascarados quando o Erio T é usado como indicador. Em solução o Erio T é lentamente oxidado pelo oxigênio dissolvido e um agente redutor como o ácido ascórbico é, algumas vezes, adicionado para retardar essa reação. Outra maneira de evitar a oxidação é adicionar o Erio T sólido na solução exatamente antes de iniciar a titulação.

#### **-Calmagita:**

A estrutura desse indicador é muito similar a do Erio T de modo que suas propriedades como indicador também são semelhantes. A calmagita é mais estável do que o Erio T em

solução aquosa o que justifica a sua crescente popularidade como um substituto para o Erio T.

**-Arsenazo I:**

É um excelente indicador para as titulações de terras raras com o EDTA. Também encontra alguma utilidade nas titulações de cálcio e magnésio porque, ao contrário do Erio T e da calmagita, não é “bloqueado” por pequenas quantidades de íons cobre e ferro (III).

**-Alaranjado de xilenol:**

Esse é um dos poucos indicadores que pode ser usado em soluções ácidas. O indicador livre é amarelo em valores de pH menores do que 6 enquanto os complexos metálicos são vermelhos ou violeta. É usado mais comumente nas titulações diretas de Bi (III) e Th (IV) e nas contratitulações onde o excesso de EDTA é titulado com Bi (III).

**-Murexida:**

O indicador forma, em solução alcalina, complexos suficientemente estáveis para encontrar interesse na complexometria com EDTA dos íons cálcio, cobalto, níquel e cobre (II); os complexos formados com os três últimos são amarelados. A solução aquosa do indicador é instável e deve ser preparada diariamente e, por isso, é preferível usar uma dispersão sólida do reagente em cloreto de sódio.

**-Calcon (Solocromo Azul Escuro):**

Esse indicador é, às vezes, também designado de azul-negro Eriocromo RC. Uma aplicação importante desse indicador é na titulação de cálcio na presença de magnésio em pH acima de 12 para evitar a interferência do magnésio. Sob essas condições, o magnésio fica quantitativamente precipitado como hidróxido. A sua solução é preparada em metanol.

### **3.2-Soluções padrão de EDTA**

As formas do EDTA mais comumente disponíveis são a do ácido livre  $H_4Y$  e a do sal dissódico  $Na_2H_2Y$ .

O ácido livre é pouco solúvel em água (~2g/L) e deve ser dissolvido em solução diluída de hidróxido de sódio, ao contrário do sal dissódico que é bastante solúvel em água (~108 g/L). O sal dissódico adquirido comercialmente pode conter traços de umidade. Após secagem a 80 °C a sua composição concorda exatamente com a fórmula  $Na_2H_2Y \cdot 2 H_2O$  (MM = 372,24 g/mol), mas não deverá ser usado como padrão primário. A menos que seja feito um procedimento de purificação a solução deve ser padronizada com um padrão primário adequado.

As soluções de EDTA são bastante estáveis e podem ser estocadas por longos períodos sem nenhuma alteração significativa em sua concentração. A água empregada na preparação dessas soluções, especialmente as soluções diluídas, deverá estar isenta de traços de íons polivalentes. A estocagem prolongada deve ser feita em recipientes de polietileno, uma vez que os frascos de vidro liberam, com o tempo, quantidades apreciáveis de cátions e ânions para as soluções de EDTA.

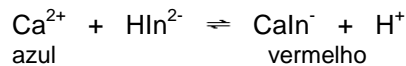
#### **3.1-Purificação da solução de EDTA**

O sal comercial poderá ser purificado preparando-se uma solução à temperatura ambiente com cerca de 20 g do sal por 200 mL de água. A essa solução adiciona-se etanol até que apareça um precipitado permanente e, então, filtra-se a solução. O filtrado é diluído com um volume igual de etanol e novamente filtrado em um funil de vidro sinterizado, lavado com acetona e, por último, com éter etílico. O precipitado é secado ao ar, à temperatura ambiente, durante 12 horas e depois em estufa a 80 °C por pelo menos 24 horas.

#### **3.2-Padronização da solução de EDTA**

O EDTA é usualmente padronizado contra uma solução de íons cálcio preparada pela dissolução de carbonato de cálcio puro e seco em ácido clorídrico e aquecimento até a

ebulição para eliminar o dióxido de carbono resultante da reação. A titulação apresenta excelentes resultados quando o Arsenazo I é usado como indicador, mas um pequeno problema surge quando é usado o Erio T ou a Calmagita. Esses indicadores, na verdade, não são indicados para a titulação do cálcio porque formam complexos pouco estáveis. No início da titulação o complexo cálcio-indicador não estará apreciavelmente dissociado devido à presença de um grande excesso de íons de cálcio não titulados. Assim, a posição de equilíbrio favorece os produtos da reação:

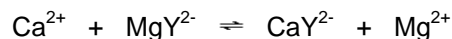


e a solução permanece vermelha. À medida que a titulação prossegue e mais  $\text{Ca}^{2+}$  é complexado com o titulante, a posição de equilíbrio se desloca para esquerda, causando uma mudança gradual da cor da solução.

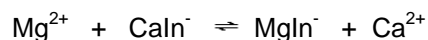
Esse problema pode ser resolvido se forem considerados os seguintes pontos:

- em pH 10,  $K_{\text{CaY}} = 1,8 \times 10^{10}$  e o  $K_{\text{MgY}} = 1,8 \times 10^8$ , o que significa que  $\text{CaY}^{2-}$  é mais estável do que  $\text{MgY}^{2-}$ ;
- em pH 10,  $K_{\text{MgIn}} = 1,3 \times 10^7$  e o  $K_{\text{CaIn}} = 1,3 \times 10^5$ , o que significa que  $\text{MgIn}^-$  é mais estável do que  $\text{CaIn}^-$ ;
- $\text{MgIn}^-$  é suficientemente estável, de modo que não é apreciavelmente dissociado antes do ponto de equivalência.

Se uma pequena quantidade de magnésio for adicionada à solução de EDTA não padronizada ocorrerá a formação do  $\text{MgY}^{2-}$ . Como o EDTA ainda não está padronizado a ligeira alteração na concentração da solução não é significativa. Quando o titulante é adicionado à solução padrão ocorrerá uma reação de troca com os íons de cálcio:



Os íons  $\text{Mg}^{2+}$  agora livres deslocarão os íons de cálcio de seu complexo com o indicador:



O  $\text{MgIn}^-$  produzido, por ser mais estável do que o seu análogo de cálcio, permanecerá sem dissociar até que o ponto de equivalência seja alcançado e o problema da mudança gradual de cor é evitado.

#### 4- Aplicações das titulações com EDTA

O fato de o EDTA formar complexos com praticamente todos os cátions pode levar a falsa idéia de baixa seletividade para a volumetria de complexação e, conseqüentemente, seu pouco uso em amostras "reais". No entanto, pode-se conseguir um considerável controle sobre a reatividade tanto do EDTA como dos íons metálicos pelo ajuste do pH do meio e pelo uso de agentes complexantes auxiliares.

Os procedimentos e as condições específicas para as titulações são numerosos, portanto serão discutidos apenas os tipos mais comumente encontrados na literatura.

##### 4.1-Titulação direta

Aproximadamente 40 cátions podem ser determinados por titulação direta com solução padrão de EDTA usando indicadores metalocrômicos. Aqueles que formam complexos "fracos" como o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$  devem ser titulados em solução básica com Erio T, Calmagita ou Arsenazo I. Os metais que formam complexos muito estáveis podem ser titulados tanto em meio ácido como em meio alcalino.

Agentes complexantes, como o citrato e o tartarato, são freqüentemente adicionados para prevenir a precipitação dos hidróxidos metálicos. O tampão amônia/cloreto de amônio, de pH 9 a 10, é usado para metais que formam complexos com a amônia.

Alguns cátions podem ser determinados por titulação direta mesmo quando não há o indicador adequado. Por exemplo, os indicadores para cálcio não são tão satisfatórios como

para o magnésio. No entanto, o cálcio pode ser determinado por titulação direta se uma pequena quantidade de cloreto de magnésio for adicionada a solução de EDTA antes da sua padronização. O titulante, em pH 10, é uma mistura de  $MgY^{2-}$  e  $Y^{4-}$ . À medida que o titulante vai sendo adicionado à solução contendo  $Ca^{2+}$  ocorrerá a formação do complexo mais estável  $CaY^{2-}$  e a liberação do íon  $Mg^{2+}$  que por sua vez reage com o indicador para formar o complexo vermelho  $MgIn^-$ . No ponto final da titulação uma quantidade adicional do titulante converte o complexo  $MgIn^-$  em  $MgY^{2-}$  e o indicador retoma a forma livre azul.

Três fatores principais podem inviabilizar o uso da titulação direta:

- a) reação lenta entre o EDTA e o cátion;
- b) dificuldade de manter o analito solúvel nas condições necessárias para a titulação direta;
- c) inexistência do indicador adequado.

#### 4.2 -Titulação de retorno

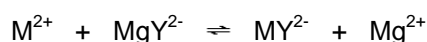
Os cátions que não podem ser titulados diretamente, mas que formam complexos muito estáveis com o EDTA, podem ser determinados por titulação de retorno ou contratitulação.

Uma grande quantidade exatamente medida de EDTA é adicionada à solução do analito e o excesso é contratitulado com uma solução padronizada de zinco ou de magnésio usando Calmagita ou Erio T como indicador. Para o procedimento apresentar bons resultados é necessário que o complexo Zn-EDTA ou Mg-EDTA seja menos estável do que o complexo analito-EDTA.

A contratitulação é também útil para a análise de amostras que contêm ânions que formam sais pouco solúveis com o analito nas condições necessárias para a completa complexação. O excesso de EDTA evita a formação do precipitado.

#### 4.3-Titulação de substituição

Essa técnica é usada quando não se tem o indicador adequado para o cátion a ser determinado. Um excesso de uma solução contendo o complexo magnésio-EDTA é adicionado à solução do analito e, então, o íon metálico  $M^{2+}$  desloca o magnésio do complexo relativamente fraco Mg-EDTA.



O  $Mg^{2+}$  deslocado é, então, titulado com uma solução padrão de EDTA usando Calmagita ou Erio T como indicador.

Para essa técnica ser usada é necessário que o complexo analito-EDTA seja mais estável do que o complexo magnésio-EDTA.

#### 4.4-Determinações indiretas

Certos cátions e ânions são ainda determináveis segundo técnicas indiretas diversas.

O sódio pode ser determinado mediante precipitação como acetato tríplice  $NaZn(UO_2)_3Ac_9$ , seguida de titulação do íon zinco com solução padrão de EDTA.

O fostato é determinado mediante precipitação com o  $NH_4MgPO_4 \cdot 6 H_2O$ , dissolução do precipitado em ácido clorídrico diluído, adição de excesso de solução padrão de EDTA, tamponado ao pH 10 e titulação com solução padrão de magnésio em presença de Erio T.

A determinação de sulfato baseia-se na adição de um excesso conhecido de íon bário para precipitar o sulfato de bário; o íon bário residual é determinado mediante titulação com EDTA.

## 5 – PARTE PRÁTICA

### 5.1 – Preparo e padronização de uma solução padrão de EDTA, aproximadamente, 0,01 mol/L

- 1) Pesar, com exatidão, uma massa do sal dissódico do EDTA, previamente seco em estufa a 70-80°C por 2h e mantido em dessecador para resfriamento, próxima da massa necessária para preparar 250mL da solução 0,01 mol/L.
- 2) Dissolver o soluto em água deionizada (livre de cátions e ânions).
- 3) Transferir para balão volumétrico de 250,00 mL, completar o volume com água deionizada e homogeneizar a solução.
- 4) Em função da massa pesada, calcular a concentração da solução em mol/L da solução de EDTA.
- 5) Transferir a solução preparada para frasco de polietileno e rotular a mesma.

### 5.2 - Padronização de uma solução padrão de EDTA, aproximadamente, 0,01 mol/L

- 1) Transferir 5,00mL de uma solução aproximadamente 0,01mol/L de CaCO<sub>3</sub> para um erlenmeyer de 125mL com auxílio de uma pipeta volumétrica.
- 2) Adicionar cerca de 50mL de água destilada a cada erlenmeyer.
- 3) Ajustar o pH para 10 com a adição de 4,0mL de solução tampão hidróxido de amônio/cloreto de amônio.
- 4) Acrescentar uma gota de negro de eriocromo T ao erlenmeyer.
- 5) Titular com uma solução de EDTA até o aparecimento de uma coloração azul no erlenmeyer.
- 6) Anotar o volume gasto de EDTA gasto na titulação.
- 7) Repetir o procedimento acima mais duas vezes.
- 8) Calcular a concentração em mol/L da solução de EDTA e anotar essa concentração no frasco contendo a solução padronizada.

### 5.3-Determinação da dureza total da água

#### 5.3.1-Planejamento:

Historicamente, a dureza da água foi definida em termos da capacidade de cátions presentes na água trocarem com os íons sódio e potássio dos sabões e formarem com os respectivos ânions sais pouco solúvel. Muitos cátions multicarregados compartilham essa propriedade indesejável. Em águas naturais a concentração dos íons cálcio e magnésio, geralmente, excedem em muito a concentração de qualquer outro íon. Conseqüentemente, a dureza da água é agora expressa em termos da concentração de carbonato de cálcio equivalente a concentração total de todos os cátions multivalentes presentes na amostra.

A determinação da dureza da água é um teste analítico de grande utilidade que fornece uma medida da qualidade da água para uso doméstico e industrial. O teste é importante para a indústria porque a água dura, após aquecimento, precipita carbonato de cálcio que provoca entupimento nas tubulações.

A dureza da água pode ser temporária ou permanente. A dureza temporária é devida aos

bicarbonatos de cálcio e magnésio que, quando a água é fervida, se decompõem com a precipitação dos respectivos carbonatos. A dureza residual, devida aos cloretos e sulfatos, que não é eliminada por ebulição, constitui a dureza permanente. A dureza total da água é a soma das durezas temporária e permanente e é expressa em mg/L ou µg/L de carbonato de cálcio.

A água pode ser classificada como:

Dureza mg/L de CaCO <sub>3</sub>	Classificação da água
<15	muito branda
e 15 a 50	branda
de 50 a 100	moderadamente branda
de 100 a 200	dura
>200	muito dura

A determinação da dureza da água é feita por titulação com EDTA após a amostra ter sido tamponada em pH 10. O magnésio, que forma o complexo menos estável em relação aos cátions multivalentes presentes na água, não é titulado enquanto não for adicionado EDTA suficiente para complexar todos os outros cátions presentes. Conseqüentemente, um indicador para magnésio como o Erio T ou a Calmagita é adequado para essa titulação.

O volume de amostra a ser pipetado depende da natureza da água. Supondo que a água a ser analisada é uma água leve, ela deve conter no máximo 75 mg/L de carbonato de cálcio. Se a bureta usada for de 10,00 mL, então:

quantidade de matéria de CaCO<sub>3</sub> = quantidade de matéria de EDTA

$$\frac{m}{100 \text{ g/mol}} = \sim 0,01 \text{ mol/L} \times 5 \times 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow m = 0,005 \text{ g de CaCO}_3$$

$$\begin{array}{r} 75 \text{ mg de CaCO}_3 \\ 5 \text{ mg} \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{-----} \\ \text{-----} \end{array} \quad \begin{array}{r} 1000 \text{ mL} \\ x \end{array}$$

X = 67 mL !!!!!

Refazendo os cálculos para uma alíquota de 50 mL:

$$\begin{array}{r} 75 \text{ mg de CaCO}_3 \\ x \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{-----} \\ \text{-----} \end{array} \quad \begin{array}{r} 1000 \text{ mL} \\ 50 \text{ mL} \end{array}$$

X = 3,8 mg

$$\frac{3,8 \times 10^{-3} \text{ g}}{100 \text{ g/mol}} = \sim 0,01 \text{ mol/L} \times V \text{ (L)} \Rightarrow V = 3,8 \text{ mL}$$

Portanto, deve ser pipetada uma alíquota de 50,00 mL da amostra e usada uma bureta de 10,00 mL para se fazer a titulação.

### 5.3.2-Procedimento:

- 1) Pipetar, em triplicata, 50,00 mL da amostra de água e transferir para erlenmeyer de 250 mL, medidos com auxílio de uma bureta.
- 2) Adicionar 4,0 mL de solução tampão hidróxido de amônio/cloreto de amônio na capela (tampão pH = 10).
- 3) Adicionar cerca de 50,00 mL de água destilada.
- 3) Adicionar uma gota de Eriocromo T.
- 4) Titular com a solução padrão de EDTA até o aparecimento de uma coloração azul.



5) Anotar o volume de EDTA gasto em cada titulação.

4) Calcular a dureza total da água expressando o resultado em mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .