

Titulações de Complexometria

Isac Gervásio Moreira



1 Da natureza dos complexos

Íons metálicos, de maneira geral, reagem com espécies capazes de doar pares de elétrons, originando compostos de coordenação ou complexos. Os ligantes, como são chamadas essas espécies doadoras, precisam possuir ao menos um par de elétrons desemparelhado disponível para a formação da ligação. Ligantes inorgânicos frequentemente encontrados incluem moléculas como água, amônia e íons haleto. Vale notar que, em solução aquosa, muitos íons metálicos existem predominantemente sob a forma de aquocomplexos. Um exemplo típico é o cobre(II), que, ao ser dissolvido em água, é imediatamente coordenado por moléculas do solvente, formando espécies como $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$. Apesar disso, por praticidade, representamos frequentemente esses complexos nas equações químicas como o íon metálico isolado Cu^{2+} . Porém, é importante lembrar que, em solução, essas espécies existem efetivamente como aquocomplexos.

O número de coordenação de um íon metálico corresponde à quantidade de ligações covalentes que ele estabelece com os ligantes. Valores comuns para o número de coordenação incluem 2, 4 e 6. Os complexos resultantes dessa interação podem ter carga positiva, neutra ou negativa. Por exemplo, o Zinco, com número de coordenação 4, pode formar: um complexo catiônico com amônia $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, um complexo neutro com ácido quináldico $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2$, ou um complexo aniônico com hidroxilas $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Métodos titulométricos, conhecidos como métodos complexométricos, baseiam-se na formação de complexos. Essa abordagem destaca-se na química analítica especialmente pela utilização de uma classe específica de compostos de coordenação denominados *quelatos*. Os quelatos são formados por ligantes polidentados, isto é, capazes de ocupar dois ou mais sítios de coordenação no átomo central com seus pares de elétrons disponíveis. Um exemplo notável é o complexo do cobre com glicina, onde o metal se coordena ao oxigênio do grupo carboxila e ao nitrogênio do grupo amina.

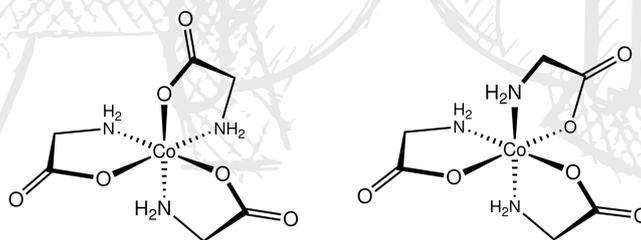


Figura 1: Isômeros do quelato **cobalto-glicina**

Ligantes são classificados conforme a quantidade de grupos doadores disponíveis. Por exemplo, a amônia é um ligante unidentado (um único sítio de ligação), enquanto a glicina, com dois grupos doadores, é considerada bidentada. Além disso, existem agentes quelantes que possuem múltiplos sítios de coordenação, como tridentados, tetradentados e até hexadentados.

1.1 Ligantes Passíveis de Protonação

A formação de complexos pode ser influenciada por reações laterais envolvendo tanto o metal quanto o ligante, o que adiciona complexidade ao equilíbrio de complexação. Uma dessas reações laterais ocorre quando o ligante pode ser protonado, comportamento típico de ácidos fracos.

Considere a interação entre um metal M e um ligante L , sendo este último a base conjugada de um ácido poliprótico. Espécies como HL , H_2L , \dots , H_nL podem surgir à medida que o pH da solução varia. A adição de ácido a uma solução contendo M e L reduz a concentração de L livre, diminuindo, assim, a capacidade de L em complexar M , conforme o princípio de Le Châtelier.



Por exemplo, os íons férricos (Fe^{3+}) formam complexos com oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, abreviado como Ox^{2-}) nas formas FeOx^+ , $\text{Fe}(\text{Ox})_2^-$ e $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$. Entretanto, o oxalato pode ser protonado, formando espécies como HOx^- e H_2Ox . Em soluções básicas, onde o oxalato existe majoritariamente como Ox^{2-} , os complexos com Fe^{3+} apresentam alta estabilidade. Contudo, a adição de ácido protona o oxalato, enfraquecendo esses complexos e favorecendo sua dissociação.

Para ácidos dipróticos, como o ácido oxálico, a fração de oxalato presente em suas diferentes formas (Ox^{2-} , HOx^- e H_2Ox) é expressa em termos de uma fração α , que descreve a distribuição das espécies conforme o pH.

$$C_t = [\text{H}_2\text{Ox}] + [\text{HOx}^-] + [\text{Ox}^{2-}]$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}]}{c_{tot}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \quad (1)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HOx}^-]}{c_{tot}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot K_1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \quad (2)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{c_{tot}} = \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \quad (3)$$

Uma vez que almejamos maiores concentrações de oxalato livre, levaremos em consideração o valor α_2 . Da Equação 3, podemos escrever

$$[\text{Ox}^{2-}] = c_t \cdot \alpha_2 \quad (4)$$

À medida que a solução se torna mais ácida, os dois primeiros termos do denominador na Equação 3 passam a prevalecer, o que resulta na diminuição de α_2 e da concentração de oxalato livre. Já em soluções altamente básicas praticamente todo o oxalato se encontra na forma deprotonada, pois α_2 aproxima-se de 1, e $[\text{Ox}^{2-}] \rightarrow c_t$.

1.2 Constantes condicionais - Uma ferramenta útil

O impacto do pH sobre a concentração do ligante livre em reações de complexação pode ser descrito de forma prática ao se introduzir a chamada constante de formação condicional, também conhecida como constante de formação efetiva. Estas constantes, adaptadas ao pH específico do sistema, são valores de equilíbrio ajustados que refletem as condições químicas em um dado ambiente.

No caso da interação entre Fe^{3+} e o oxalato, a constante de formação K_1 , correspondente ao primeiro estágio de complexação, pode ser expressa pela seguinte relação:

$$K_1 = \frac{[\text{FeOx}^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ox}^{2-}]}$$

Esse equilíbrio descreve a proporção entre o complexo monocoordenado FeOx^+ e as concentrações livres de Fe^{3+} e Ox^{2-} .

No entanto, em soluções onde o pH varia, a concentração de Ox^{2-} disponível é afetada por equilíbrios de protonação. Para incorporar essa dependência, substituímos FeOx^+ a partir da equação (4):

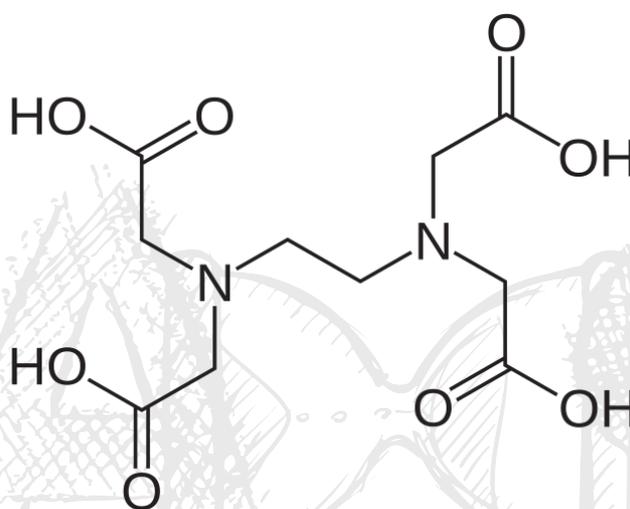
$$K_{\text{cond},1} = \alpha_2 \cdot K_1 = \frac{[\text{FeOx}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]c_T}$$



Aqui, c_T representa a concentração total de oxalato na solução, independentemente de sua forma protonada. Essa modificação torna as constantes condicionais extremamente convenientes para os cálculos dessa matéria, haja vista que C_t é, também, a concentração inicial de Oxalato antes do mesmo atingir o equilíbrio e, portanto, um valor conhecido.

2 O EDTA nas titulações complexométricas

O ácido etilenodiaminotetracético, frequentemente abreviado como **EDTA**, é amplamente reconhecido como o titulante complexométrico mais utilizado. Sua fórmula estrutural, que será mostrada a seguir, revela as características que tornam essa molécula tão eficaz na formação de complexos com íons metálicos:



A estrutura do EDTA apresenta um total de seis sítios de coordenação disponíveis para interagir com íons metálicos, sendo, pois, um ligante hexadentado. Esses sítios estão distribuídos entre **quatro grupos carboxílicos** e **dois grupos amino**, que possuem pares de elétrons desemparelhados, os quais são essenciais para a formação de ligações covalentes com os cátions metálicos.

Quando dissolvido em água, o EDTA forma um zwitterion duplo. A carga líquida dessa espécie é zero, uma vez que a soma das cargas positivas dos grupos amino e negativas dos carboxilatos. Esse zwitterion possui quatro prótons dissociáveis, sendo dois dos grupos amino protonados.

Representa-se a molécula como H_4Y , onde Y_4^- corresponde à forma completamente desprotonada da estrutura. O processo de dissociação do EDTA ocorre em quatro etapas: Nas duas primeiras, há a perda sucessiva de prótons dos grupos carboxílicos, enquanto nas etapas seguintes, ocorre a dissociação dos prótons dos grupos amínicos.

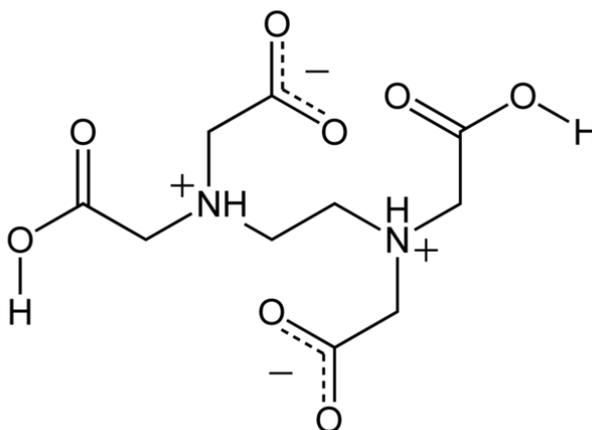


Figura 2

As espécies do EDTA podem variar dependendo do pH da solução. Em soluções com pH moderadamente ácido, entre 3 e 6, a espécie H_2Y^{2-} predomina. Essa forma é particularmente eficiente para interagir com os íons metálicos.

2.1 Sua natureza ácida

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) apresenta características notáveis quando analisamos suas constantes de dissociação. As constantes de dissociação associadas aos seus grupos ácidos possuem os seguintes valores:

$$K_1 = 1,02 \times 10^{-2}, \quad K_2 = 2,14 \times 10^{-3}, \quad K_3 = 6,92 \times 10^{-7}, \quad K_4 = 5,50 \times 10^{-11}$$

Notavelmente, as duas primeiras constantes apresentam ordens de grandeza semelhantes. Isso sugere que, ao dissociar, os dois primeiros prótons se desprendem de regiões opostas dentro da estrutura da molécula. A longa cadeia do EDTA permite que, ao remover o primeiro próton, a carga negativa resultante não interfira no desprendimento do segundo.

Porém, essa independência não é observada nas dissociações subsequentes. Os dois últimos prótons estão mais próximos dos grupos carboxilato já formados nas dissociações iniciais. Isso significa que a presença dessas cargas negativas nas extremidades da molécula torna a dissociação desses prótons mais difícil, dada a interação entre a carga parcial positiva do hidrogênio e a carga negativa do oxigênio desprotonado.

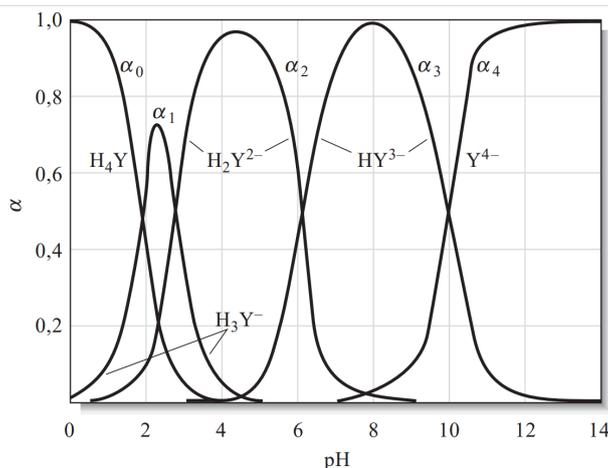


Figura 3

2.2 Sob que forma encontramos o EDTA?

O ácido etilenodiaminotetracético (H_4Y) na forma livre, bem como o sal diidratado de sódio $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, estão disponíveis comercialmente como reagentes de alta qualidade, adequados para titulações. O ácido livre pode ser utilizado como padrão após passar por um processo de secagem. Após esse tratamento, o ácido é dissolvido em uma quantidade mínima de base, necessária para garantir sua completa dissolução.

No caso do sal de sódio diidratado, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, ele contém aproximadamente 0,3% de umidade em excesso em relação à quantidade teórica. Esse excesso de umidade, embora presente, é suficientemente constante para que a massa corrigida do sal seja usada na preparação de soluções padrão.

2.3 Os cálculos por trás de uma titulação com EDTA

As soluções de EDTA destacam-se como titulantes versáteis, devido à sua capacidade de reagir com íons metálicos em uma proporção fixa de 1:1, independentemente da carga do cátion envolvido na reação.

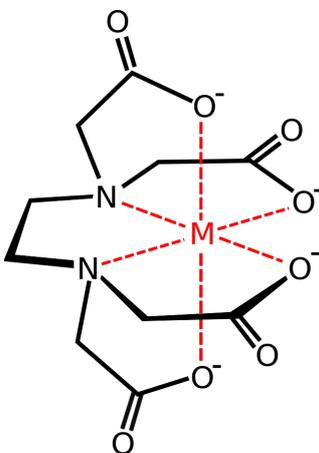
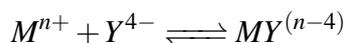


Figura 4

De maneira geral, a interação do ânion EDTA com um íon metálico pode ser representada pela equação:



O EDTA reage com, praticamente, todo cátion que não seja de metal alcalino. Para cada uma dessa espécies, há um equilíbrio de complexação definido por uma constante específica para cada metal.

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^n][Y^{4-}]} \quad (5)$$

A obtenção do $[M^{n+}]$ em uma solução tamponada contendo EDTA é um procedimento que pode ser facilitado caso o pH seja conhecido. Em consonância com isso, as titulações com EDTA são sempre realizadas em soluções tamponadas a um pH conhecido para evitar interferências por outros cátions ou assegurar um bom desempenho do indicador. Neste contexto, utilizam-se os valores alfa para H_4Y e a constante de formação do complexo para se obter a constante condicional, como fizemos na seção 1.1

A concentração total do EDTA na solução, c_T , pode ser expressa como a soma das concentrações de todas as formas protonadas e desprotonadas da molécula:

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

Definimos o fator α_4 como a fração de EDTA presente na forma completamente desprotonada Y^{4-} :

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} \Rightarrow \alpha_4 \cdot c_T = [Y^{4-}] \quad (6)$$

Agora, retomando a expressão da constante de formação do complexo na equação (5):

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

Substituindo a relação obtida em (6) na equação acima, obtemos a forma ajustada da constante:

$$K'_{MY} = \alpha_4 \cdot K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}] \cdot c_T} \quad (7)$$

Observe como todos os membros do lado esquerdo da equação são conhecidos, pois:

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

No início da titulação, os valores de pM podem ser obtidos considerando que a concentração do íon metálico M^{n+} em equilíbrio é praticamente igual à sua concentração analítica. Essa concentração é calculada com base em relações estequiométricas diretas, sem considerar o deslocamento do equilíbrio após o consumo do metal pelo EDTA

Uma curva de titulação de uma solução do cátion M^{n+} contra o EDTA pode ser representada graficamente, utilizando-se o parâmetro pM, definido como $-\log[M]$, em função do volume do titulante adicionado. Esse tipo de gráfico fornece uma visão comportamento da concentração do íon metálico ao longo da titulação, destacando mudanças críticas ao redor ponto de equivalência (PE). A partir

desse gráfico podemos organizar nossos cálculos em três instantes: Antes do PE, no PE e depois do PE.

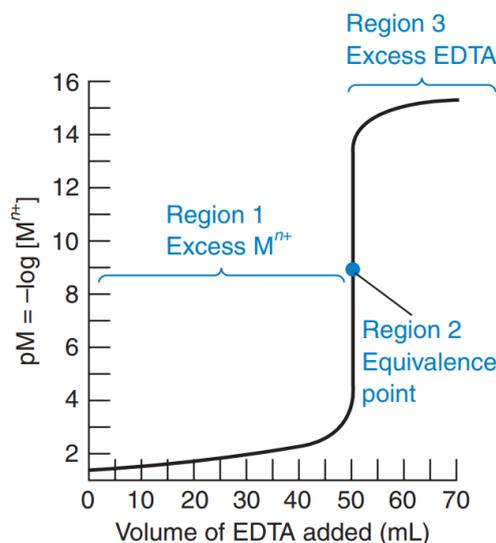


Figura 5

2.3.1 Cálculo de [M⁺] antes do Ponto de Equivalência

Utilizemos como exemplo a curva de titulação de pCa versus volume de EDTA, com 50,0 mL de solução de Ca²⁺ a 0,00500 mol/L titulada com EDTA 0,0100 mol/L em uma solução tamponada a pH 10,0.

- Cálculo da Constante Condicional

O leitor, ao fazer uma questão da matéria receberá previamente a constante de formação do complexo metal-EDTA. A constante de formação condicional do complexo cálcio-EDTA a pH 10 é calculada utilizando a K_f e o valor de α_4 para o EDTA em pH 10. A constante condicional K'_{CaY} pode ser expressa pela seguinte equação:

$$K'_{CaY} = \alpha_4 K_{CaY}$$

Para nosso exemplo, tomemos $K'_{CaY} = 1,75 \times 10^{10}$

Antes de alcançarmos o ponto de equivalência, a concentração de Ca²⁺ resulta da soma do excesso do cátion que ainda não foi titulado com o EDTA, mais a quantidade liberada devido à dissociação do CaY²⁻. Esse último valor, a quantidade dissociada do complexo, é numericamente igual à concentração total de EDTA na solução (c_t), o que podemos aferir com um atabela estequiométrica.

Para 5 mililitros vertidos do titulante:

$CaY_2^- \rightleftharpoons$	Ca^{2+}	Y^{4-}
$5 \cdot 0,01 \text{ mmol}$	$0,005 \cdot 50 - 0,01 \cdot 5 \text{ mmol}$	0
-x	+x	+x
$0,05 - x$	$0,2 + x$	$x = c_t$

De forma mais direta, temos que a concentração de equilíbrio de Ca²⁺, antes de atingirmos o ponto de equivalência, pode ser expressa por:



$$[Ca^{2+}]_{eq} = [Ca^{2+}]_{excesso} + c_T$$

Geralmente, c_T é pequeno em relação à concentração analítica do íon cálcio não complexado, podendo ser desprezado. Assim, ainda no nosso exemplo, após 5ml de titulante adicionado:

A concentração de equilíbrio de $[Ca^{2+}]$ é calculada pela seguinte expressão:

$$[Ca^{2+}] = \frac{(50\text{ mL} \times 0,005\text{ mol/L}) - (5\text{ mL} \times 0,01\text{ mol/L})}{50\text{ mL} + 5\text{ mL}} = 3,64 \times 10^{-3}$$

2.3.2 No Ponto de Equivalência

No ponto de equivalência, ou seja, quando 25,00 mL de EDTA foram adicionados, iniciamos com o cálculo da concentração analítica do complexo CaY^{2-} ocorre. A equação usada para determiná-la:

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{(50\text{ mL} \cdot 0,005\text{ mol/L})}{50\text{ mL} + 25\text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$$

Neste ponto, a concentração de Ca^{2+} no equilíbrio pode ser assumida como a concentração total c_T , uma vez que todo o metal veio do CaY^{2-} dissociado.

$$[Ca^{2+}] = c_T$$

$$[CaY^{2-}] = c_{CaY^{2-}} - [Ca^{2+}] \approx c_{CaY^{2-}}$$

Nesse ponto, já conhecemos valores o suficiente para determinar $[Ca^{2+}]$

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \cdot c_T}$$

Pode-se reescrever como:

$$K'_{CaY} = \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}]^2}$$

$$K'_{CaY} = \frac{c_{CaY^{2-}}}{[Ca^{2+}]^2}$$

$$[Ca^{2+}] = \left(\frac{c_{CaY^{2-}}}{K'_{CaY}} \right)^{1/2}$$

Substituindo:

$$[Ca^{2+}] = \left(\frac{3,33 \times 10^{-3}}{1,75 \times 10^{10}} \right)^{1/2} = 4,36 \times 10^{-7}\text{ mol/L} \Rightarrow pCa = 6,63$$

2.3.3 Após o ponto de equivalência

Depois de ultrapassado o ponto de equivalência, a concentração analítica das espécies CaY^{2-} e do EDTA livre pode ser calculada diretamente com base nas relações estequiométricas. Por exemplo, ao se adicionar 26,0 mL de EDTA, podemos expressar as concentrações analíticas como:

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{(50\text{ mL} \cdot 0,005\text{ mol L}^{-1})}{50\text{ mL} + 26\text{ mL}} = 3,289 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$$



$$c_{EDTA} = \frac{(26 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ mol L}^{-1}) - (50 \text{ mL} \cdot 0,005 \text{ mol/L})}{50,0 \text{ mL} + 26,0 \text{ mL}} = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Analogamente ao que vimos em 2.3.1, após o ponto de equivalência, a concentração de CaY^{2-} pode ser calculada usando os dados estequiométricos. Considerando que a concentração analítica de CaY^{2-} ($c_{\text{CaY}^{2-}}$) é dada pela relação:

$$[\text{CaY}^{2-}] = c_{\text{CaY}^{2-}} - [\text{Ca}^{2+}]$$

A concentração CaY^{2-} pode ser aproximada por:

$$[\text{CaY}^{2-}] \approx c_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{(50 \text{ mL} \times 0,005 \text{ mol/L})}{50 \text{ mL} + 26 \text{ mL}}$$

Resolvendo:

$$c_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{0,25 \text{ mmol}}{76 \text{ mL}} = 3,29 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Substituímos os valores, agora conhecidos, na expressão da constante condicional, sabendo que $c_t \approx c_{EDTA}$

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot c_{EDTA}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{3,29 \times 10^{-3}}{(1,75 \times 10^{10}) \cdot (1,32 \times 10^{-3})} = 1,4288 \text{ mol/L} \Rightarrow pCa = 8,84$$

2.4 Alterações no desenho da curva

Ao se realizar a comparação entre duas titulações sob condições controladas, verifica-se que o íon metálico com uma constante de formação (K_f) mais baixa resulta em uma menor variação da função p próximo ao ponto de equivalência.

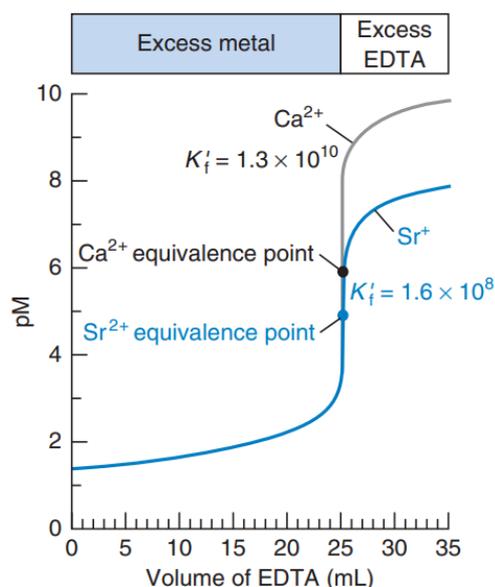


Figura 6: Titulação de 50.0 mL 0.040 M de uma solução catiônica contra uma solução 0.080 M EDTA a pH=10.00.

Com o decréscimo do pH, nota-se que o valor de α_4 , e por consequência a constante de formação condicional (K'), tende a ser mais baixo, o que leva a uma menor oscilação do valor de pCa durante o processo. A análise gráfica revela que, para garantir uma boa determinação do ponto final na titulação de cálcio, o pH deve ser mantido em torno de 8 ou superior.

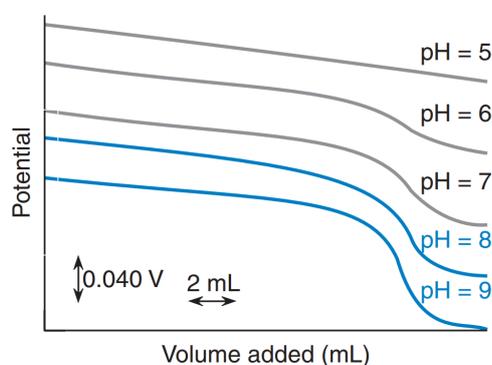


Figura 7: curvas de titulação para os íons cálcio em soluções tamponadas a diferentes valores de pH.

Porém, para íons metálicos com constantes de formação mais altas, a variação da função p é mais expressiva, permitindo a obtenção de um ponto final preciso mesmo em condições de pH ácido. titulação.

3 O uso de indicadores nas tiulações complexométricas

O Preto de Eriocromo T (PET) é um exemplo clássico de indicador utilizado em titulações de cátions metálicos. Indicadores são substâncias capazes de apresentar mudanças de cor ao se combinar

com íons metálicos, formando quelatos coloridos dentro de uma faixa específica de pM para cada cátion. **Indicadores úteis devem ligar o metal com menos força do que o EDTA:**

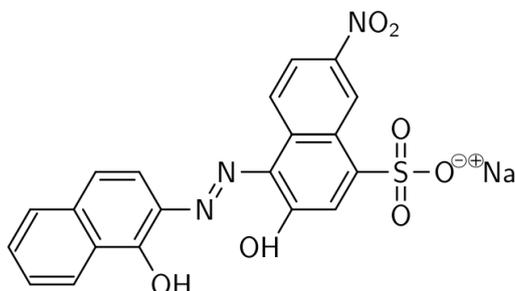
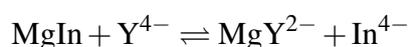


Figura 8

Além de agir como um indicador de íons metálicos, o PET também exibe características típicas de um indicador ácido/base, pois os seus diferentes estados (ácido e base conjugada) exibem cores distintas. Os complexos metálicos formados com o indicador em questão tendem a apresentar a cor vermelha, semelhança com a forma H_2In^{2-} . Para que a forma azul do indicador, HIn^{2-} , predomine, é fundamental ajustar o pH da solução para 7 ou mais, quando não houver íons metálicos presentes.

Durante o processo de titulação, até o ponto de equivalência, o indicador se combina com o excesso de íons metálicos, resultando em uma solução vermelha. No entanto, após o acréscimo de uma quantidade ligeiramente excessiva de EDTA, o complexo metálico é destruído, e a solução se torna azul devido à formação do complexo



Figura 9: Da direita para a esquerda, houve progressiva adição da solução de EDTA.



3.1 A eficiência do PET é seletiva

A aplicação de um indicador específico em titulações com EDTA pode ser analisada pela variação do pM na região do ponto de equivalência. Esta variação depende diretamente da constante de formação do complexo entre o indicador e o metal envolvido. Derivemos, a seguir uma expressão que atrele K_f e o alcance da viragem:

Da complexação entre o indicador um dado metal bivalente, expressemos a constante de formação:

$$K_f = \frac{[MIn^-]}{[M^{2+}][In^{3-}]} = 1.0 \times 10^{10}$$

Da segunda deprotonação do PET retiremos Ka₂

$$Ka_2 = \frac{[In^{3-}][H^+]}{[HIn^{2-}]}$$

Multiplicando as duas expressões, obtemos:

$$K_f \cdot Ka_2 = \frac{[MIn^-][H_3O^+]}{[HIn_2^-][M^{2+}]}$$

$$[M^{2+}] = \frac{[MIn^-]}{[HIn_2^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{K_f \cdot ka_2}$$

Tomemos a razão entre as concentrações das espécies, $\frac{[MIn^-]}{[HIn_2^-]}$, como sendo 10 no valor máximo de pM e 0,1 no valor mínimo de pM. Esses valores indicam que uma das espécies coloridas se torna perceptível em relação à outra quando sua concentração é 10 vezes maior:

$$pM = \pm 1 - \log \left(\frac{[H_3O^+]}{K_f \cdot Ka_2} \right)$$

Como o pH é tamponado, concluímos que a faixa de viragem situa-se em regiões de pM mais altas para valores maiores de K_f. Um exemplo claro disso vem do fato de que o indicador em questão é altamente eficaz para o magnésio, mas totalmente inadequado para o cálcio. Isso ocorre porque a constante de formação do complexo CaIn⁴⁻ é cerca de 40 vezes menor que a do complexo MgIn⁴⁻. Como resultado dessa diferença, a dissociação de CaIn⁴⁻ acontece de forma significativa muito antes de atingir o ponto de equivalência.

4 Aplicação dos métodos de titulação

Dependendo do desempenho do indicador com relação ao íon metálico, foram desenvolvidos diferentes métodos de titulação com o EDTA.

4.1 Titulação direta

Mais simples de serem utilizados, dividem-se em dois tipos: Indicadores que respondem ao analito; e indicadores que respondem diretamente ao íon adicionado.



4.1.1 Indicadores que respondem para o analito

como explicitado na seção anterior, poucos íons metálicos proporcionam uma faixa de viragem adequada para o pH do indicador ou reagem em velocidade prática. Para solucionar esse tipo de percalço, geralmente é empregado o método a seguir:

4.1.2 Indicadores que repondem a um íon metálico adicionado

Quando o cátion do analito não se mostra adequado para o indicado em questão, uma pequena quantidade de íon metálico com boa K_{fn} é adicionado ao titulante. Esse íon auxiliar deve formar um complexo mais fraco com o EDTA do que o analito. Utilizemos, por exemplo, a titulação de cálcio empregando o NET como indicador. O titulante é preparado com uma pequena quantidade de Mg^{2+} . Quando o mesmo é vertido da bureta, o EDTA desfaz seu complexo com o magnésio e recombina-se com o Cálcio, liberando o íon anterior para reagir com o indicador. Quando todo o analito for complexado, o EDTA consumirá o magnésio do NET, que, ao primeiro excesso do titulante será convertido completamente em HIn^{2-} . Esse circuito promove uma viragem de vermelho para azul.

4.2 Métodos de retrotitulação

Um excesso medido de EDTA é incorporado à solução-problema. O analito é então titulada com uma solução padrão de zinco ou magnésio, utilizando o NET como indicador. É importante que o complexo do cátion a ser quantificado seja menos estável que o do magnésio. Tal método é utilizado em ocasiões nas quais não há um indicador satisfatório; no entanto, o analito forma complexos estáveis com o EDTA. Também é útil para cátions que reagem lentamente, como o Co^{3+} . Além disso, é útil para soluções aniônicas que precipitariam durante a análise.

4.3 Titulações de deslocamento

São úteis na ausência de um indicador adequado para o cátion a ser analisado. Para esse método, o complexo $[ZnY^{2-}]$ ou $[MgY^{2-}]$ deve ser menos estável que o complexo $[MY]$. Um excesso não medido de EDTA complexado com magnésio ou zinco é adicionado à solução-problema. O metal então desloca parte do magnésio ou zinco, que será titulado com um EDTA e PET.

5 A determinação da dureza da água

A dureza total da água é determinada pela soma das concentrações de íons de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), expressas em mol/L ou mmol/L. Comumente, utiliza-se a unidade de medida que corresponde à quantidade de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) necessária para gerar a mesma concentração total de cátions polivalentes, se dissolvido em um litro de água pura. Essa medição é importante devido à presença natural desses íons, que se originam de depósitos de calcário, gesso e giz. A água dura é conhecida por provocar a formação de carbonatos insolúveis quando a água evapora, um fenômeno frequentemente observado em sistemas industriais, onde pode causar obstrução nas tubulações. Além disso, ela compromete a eficácia dos sabões, pois reage com os ácidos graxos, formando sais insolúveis que dificultam a limpeza.



6 Conclusão

A complexometria, como abordagem analítica, revela uma versatilidade extraordinária devido à ampla gama de aplicações baseadas na formação de complexos. Abordamos os fundamentos dos compostos de coordenação, desde a natureza dos ligantes e a importância do número de coordenação até a influência do pH e das constantes de formação nos equilíbrios de complexação. Foi destacado como a estabilidade dos complexos pode ser ajustada por parâmetros como a protonação de ligantes e como ferramentas como as constantes condicionais são cruciais para entender os sistemas em condições específicas. O papel central do EDTA em titulações complexométricas foi detalhado, evidenciando sua estrutura hexadentada e suas propriedades ácido-base, que permitem uma interação eficaz e estável com cátions metálicos.

A discussão incluiu a importância dos indicadores, como o Preto de Eriocromo T, e seu uso seletivo em diferentes sistemas, mostrando a relação entre a constante de formação do complexo indicador-metal e a faixa de viragem. As estratégias de titulação direta, retrotitulação e deslocamento também foram examinadas, ilustrando a adaptabilidade do EDTA e dos métodos complexométricos para sistemas variados, desde cátions de complexação lenta até aqueles que requerem ajustes devido à ausência de indicadores adequados.

Portanto, a complexometria, ao integrar princípios de química de coordenação, equilíbrio químico e técnicas analíticas, oferece uma abordagem robusta e precisa para a quantificação de íons metálicos. Sua aplicação transcende a simples análise, sendo fundamental para o avanço de áreas como química ambiental, biologia e controle de qualidade industrial, consolidando-se como uma ferramenta indispensável na química moderna.

