

Certas espécies químicas são constituídas por um íon de um metal, geralmente de um elemento de transição, ligado a moléculas ou a íões negativos ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , ...) designados por **ligandos** (Fig. 15). Estas moléculas ou íões ligam-se ao íon metálico formando **complexos**, que na sua maioria são íões, chamados **íões complexos**. Os **compostos de coordenação** são substâncias compostas que constituídos por um complexo, pelo menos.

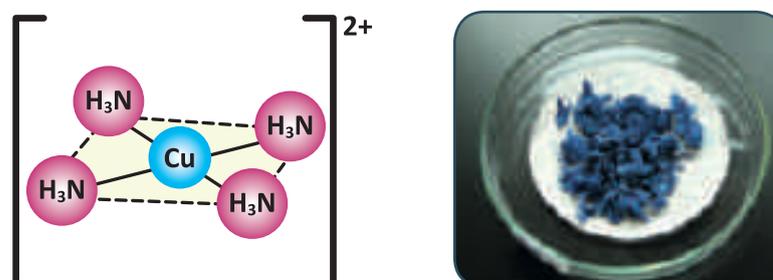


Figura 16 – Estrutura do íon tetraminocobre(II). Sulfato de tetraminocobre(II) mono-hidratado.

O íon complexo da figura 16, designado por tetraminocobre(II), tem quatro moléculas ligadas ao íon metálico, ou seja, tem quatro ligandos. Diz-se que este íon complexo tem **número de coordenação 4**.

Além de moléculas, os íões metálicos podem associar-se a outros íões como os que se indicam na tabela 6.

Nome do íon complexo	Fórmula química	Íon metálico / ligandos	Número de coordenação
Hexafluoroaluminato	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$\text{Al}^{3+} / \text{F}^-$	6
Hexacianoferrato(II)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{CN}^-$	6
Tetracloromercurato(II)	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} / \text{Cl}^-$	4
Triaquo-hidroxizínco	$[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	$\text{Zn}^{2+} / \text{OH}^-$ e $\text{H}_2\text{O}$	4 (=1+3)
Diaminoprata(I)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Ag}^+ / \text{NH}_3$	2

Tabela 6 – Exemplos de íões complexos.

Note-se que a carga do íon complexo é igual à:

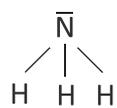
- Carga do catião metálico (central), se os ligandos forem moléculas;
- Soma das cargas do catião metálico (central) e dos aniões que são ligandos.

Os íões complexos ligam-se a íões de carga oposta para formar compostos neutros que se designam por **compostos de coordenação**. São exemplos:

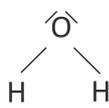
- $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4$  – sulfato de tetraquozínco;
- $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  – hexacionoferrato(II) de potássio.

### 2.3.2 Estrutura de iões complexos e tipos de ligandos

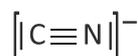
Observando com atenção a estrutura dos ligandos, pode verificar-se uma característica comum: têm sempre, pelo menos, um par de eletrões não compartilhado, como se ilustra:



Amoníaco



Água



Ião cianeto



Ião cloreto

A ligação de cada ligando ao ião metálico faz-se principalmente por um ou mais destes pares de eletrões (dupletos) não ligantes.

Há dois tipos fundamentais de ligandos, no que respeita ao número de ligações que cada ligando estabelece com o ião metálico (Tab. 7).

<p>A ligação entre os ligandos e o ião metálico estabelece-se por um só duplete</p>	<p style="text-align: center;"><b>Ligandos monodentados</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>Amoníaco</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Água</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">Exemplos: amoníaco, água, iões cianeto, iões cloreto.</p>
<p>As ligações entre os ligandos e o ião metálico envolvem mais do que um duplete. As mais comuns envolvem dois e seis dupletos.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Ligandos polidentados (bidentados, tridentados,...)</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>Etilenodiamina (en)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>ligando bidentado</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> <p>Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>ligando hexadentado</p> </div> </div>

Tabela 7 – Diferentes tipos de ligandos: monodentados e polidentados.

A ligação dos ligandos polidentados ao ião metálico implica necessariamente a formação de anéis de átomos; os complexos designam-se então por **quelatos**. O **efeito quelante** traduz a possibilidade do ião polidentado se ligar ao catião central, formando uma espécie muito mais estável do que no caso dos ligandos monodentados. Um dos ligando polidentados mais importantes é o EDTA, ácido **etilenodiaminotetracético**

Se o metal **M** (Tab. 7), na forma iônica, for, por exemplo:

- Pb, na forma  $Pb^{2+}$ , existente em excesso num organismo e intoxicando-o, a desintoxicação pode ser feita promovendo a ligação do ligando  $EDTA^{-}$ , que é um ligando polidentado, ao catião metálico; como esta ligação é muito estável formam-se iões complexos e, assim, removem-se iões  $Pb^{2+}$  do organismo;
- Ca, na forma  $Ca^{2+}$ , existente numa água dura (água com elevada concentração de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ); o amaciamento de água dura pode fazer-se através da ligação muito estável do ligando  $EDTA^{-}$  ao catião metálico, formando-se iões complexos e, assim, consegue-se remover iões  $Ca^{2+}$  da água.

As reações de complexação têm grande importância em situações diversificadas, como na eliminação de metais tóxicos de organismos e no amaciamento de água dura. As águas duras têm elevada concentração de iões cálcio e magnésio. Estas águas interferem com a ação de sabões e detergentes, dificultando as lavagens. Por outro lado, as águas duras tendem a formar incrustações de calcário (carbonato de cálcio) que danificam as máquinas de lavar. Para evitar estes inconvenientes, deve eliminar-se a dureza da água usada em lavagens, o que se faz recorrendo a agentes complexantes que reagem com iões cálcio e magnésio e formam iões complexos que se mantêm em solução (Fig. 17).



Figura 17 – Produto anticalcário para máquinas de lavar roupa.

## Controlo de Qualidade, Segurança e Saúde

### ***Antioxidantes como agentes conservantes***



Alguns alimentos degradam-se devido a reações entre o oxigénio (do ar) e componentes desses alimentos. Concentrações muito baixas de iões metálicos atuam como catalisadores destas reações de oxidação-redução. Nos alimentos processados industrialmente é comum existirem iões metálicos devido ao contacto com vários recipientes e utensílios. Uma forma de evitar o efeito catalítico dos iões metálicos é inativá-los por reações de complexação com um agente sequestrante.

O EDTA é um excelente agente sequestrante, sendo, por isso, usado como antioxidante em muitos alimentos comerciais. O EDTA reage com iões metálicos formando complexos muito estáveis. Deste modo, os iões metálicos tornam-se incapazes de catalisar reações de oxidação-redução. Sais de ácido cítrico e sais do ácido fosfórico também são agentes sequestrantes comuns em alimentos processados.

O EDTA também se usa na conservação de amostras biológicas. Muitas vezes, as análises ao sangue não podem ser feitas no momento da recolha. O sangue deve ser transportado para um laboratório clínico onde é armazenado até ao momento em que se realiza a análise. O próprio tubo usado para fazer a recolha do sangue já contém uma pequena porção de EDTA (ver figura), o qual agirá como sequestrante de elementos metálicos, impedindo que as proteínas do sangue sejam oxidadas.



### 2.3.3 Constante de formação ou de estabilidade

A formação do ião complexo diamino prata(I), por exemplo, é uma reação reversível. Numa solução aquosa podem estabelecer-se estados de equilíbrio representados por:



A constante deste equilíbrio,  $K_c$ , traduz-se por:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2} = 1,7 \times 10^7$$

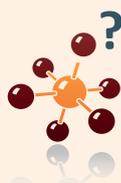
O valor de  $K_c$  a 25 °C para este complexo é  $1,7 \times 10^7$ , o que indica a sua grande estabilidade.

Esta constante designa-se por **constante de formação**,  $K_f$ , ou **constante de estabilidade**, cujo valor traduz a maior ou menor estabilidade do ião complexo respetivo. Assim:

- Valor de  $K_f$  elevado  $\Leftrightarrow$  maior concentração do ião complexo no equilíbrio  $\Leftrightarrow$  ião complexo muito estável;
- Valor de  $K_f$  baixo  $\Leftrightarrow$  menor concentração do ião complexo no equilíbrio  $\Leftrightarrow$  ião complexo pouco estável.

Em Anexos, encontra-se uma tabela com valores de constantes de formação de alguns iões complexos, a 25 °C.

### Questão



Considera os iões complexos  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$ .

I - Para cada um:

- Indica o ião central e os ligandos;
- Indica o número de coordenação;
- Escreve as equações que representam a formação dos iões complexos e as respetivas expressões das constantes de formação.

II - Se  $K_f$  de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$  tiver o valor  $1,1 \times 10^{13}$  e  $K_f$  de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$  tiver o valor  $1,0 \times 10^{24}$ , qual dos dois complexos é mais estável? Justifica.

**Resposta:** I - i)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$  - ião central  $\text{Cu}^{2+}$ ; ligandos -  $\text{NH}_3$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$ ; ião central -  $\text{Fe}^{2+}$ ; ligandos -  $\text{CN}^-$ .

ii)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$  - 4;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$  - 6.

iii)  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ ;  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$

II - É  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$ , por ter um maior valor da constante de estabilidade ou de formação.

### 2.3.4 Titulações de complexação

As titulações de complexação fundamentam-se em reações de complexação. Estas titulações são muito usadas para determinar a concentração de iões metálicos em solução aquosa, nomeadamente iões cálcio e iões magnésio.



Figura 18 – Titulação de complexação.

É o caso da determinação de cálcio em amostras biológicas, como soro e urina, em leites e iogurtes ou da determinação da dureza (cálcio e magnésio) de águas.

Para o efeito, usa-se como titulante uma solução padrão (solução de concentração rigorosamente conhecida) de EDTA, ou de um dos seus sais; o titulado é a amostra na qual se pretende dosear os iões metálicos (Fig. 18).

A reação de titulação de iões cálcio por iões  $\text{EDTA}^{2-}$  pode representar-se por:



Os indicadores destas titulações têm as seguintes características:

- São compostos orgânicos corados que formam quelatos com os iões metálicos;
- O quelato tem uma cor diferente da cor do indicador livre;
- Na titulação, no valor mais próximo possível do ponto de equivalência, os iões metálicos são libertados pelo indicador e formam complexos com o EDTA (mais estáveis que os complexos com o indicador);
- O seu comportamento depende do valor de pH da solução, pois podem reagir com  $\text{H}^+$ .

O funcionamento de um indicador (In) em titulações de complexação com EDTA, pode traduzir-se por:



A tabela 8 mostra alguns exemplos de indicadores em titulações de complexação.

Nomes	Estrutura	Mudança de cor
Ério T ; ou Negro de eriocrómio T		De azul para vermelho vinoso
Murexide		De vermelho para violeta

Tabela 8 – Indicadores para titulações de complexação.