

¹³ Spinner, E.; *Aust. J. Chem.* (1967) 20, 1805.

¹⁴ Vasil'ev, V.P.; Kozlovskii, E.V.; Mokeev, A.A.; *Russ. J. Inorg. Chem.* (1982) 27, 825.

¹⁵ Griffiths, T.R.; Anderson, R.A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* (1984) 80, 2361.

¹⁶ Sillen, L.G., "Stability Constants of Metal Ion Complexes", Section I, Inorganic Ligands, The Chemical Society, London (1964).

ARTIGO

DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS ATRAVÉS DE MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Eucler B. Paniago e Sandra Carvalho

Departamento de Química do ICEx-UFMG; 31270 – Belo Horizonte (MG)

Recebido em 9/3/88

ABSTRACT

The text presents a recommended methodology for the determination of formation constants of metal complexes (β_n) in aqueous solution, based on measurements of hydrogen ion concentrations. After revision of theoretical aspects, a routine for experimental planning is outlined. The indicated is indicated.

RESUMO

O texto aborda uma metodologia recomendada para a determinação de constantes de formação (β_n) de complexos metálicos em solução aquosa, baseada em medidas de concentração hidrogeniônica. É feita uma revisão dos aspectos teóricos relativos ao assunto, indicado um roteiro para o planejamento da experiência e relacionados os principais programas computacionais disponíveis para o cálculo das constantes.

1. INTRODUÇÃO

Para o estudo, em solução, de sistemas em equilíbrio, é indispensável definir quais reações podem ocorrer para, em seguida, definidas as concentrações totais de cada reagente, determinar-se as concentrações relativas das espécies que serão formadas. Isto exige um conhecimento prévio da estequiometria dessas espécies bem como das constantes de equilíbrio associadas à sua formação.

Em solução aquosa, ocorre sempre uma competição pelo(s) ligante(s) entre íons metálicos e prótons. Por isso, a formação das espécies complexas nestas condições pode

ser acompanhada, usando-se um eletrodo de vidro, pela determinação exata da concentração de íons hidrogênio presentes na solução.

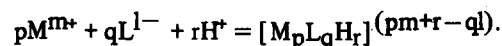
Geralmente, os equilíbrios estudados envolvem as reações entre um íon metálico e um ligante, à medida que se altera a concentração de íons hidrogênio na solução. Muitas reações podem ocorrer nesta situação: o íon metálico hidratado pode perder prótons formando espécies hidroxiladas, o ligante pode ser protonado ou desprotonado e finalmente, estas espécies podem reagir entre si formando complexos metal-ligante.

O estudo do sistema fica evidentemente muito mais simples se as reações de hidrólise do metal e de protonação ou desprotonação do ligante forem investigadas separadamente.

O conhecimento dos valores das constantes de equilíbrio é importante em várias áreas, como por exemplo, na química analítica, para desenvolver novos processos de análise; no estudo da cinética de reações em solução, onde permitem calcular as condições de pH e concentração dos reagentes adequadas a formação da espécie cujo mecanismo de formação ou dissociação se quer estabelecer; na avaliação das interações entre íons metálicos e ligantes em meios biológicos, etc.

1.1. Constantes de Formação

Considerando-se a formação da espécie genérica $M_pL_qH_r$:



onde m e l são as cargas iônicas e p, q e r os coeficientes estequiométricos do íon metálico, do ligante e dos íons

hidrogênio, respectivamente, a constante termodinâmica associada à formação dessa espécie complexa pode ser definida por:

$$T\beta_{pqr} = \frac{\{M_p L_q H_r\}^{(pm+r-ql)}}{\{M^{m+}\}^p \cdot \{L^{l-}\}^q \cdot \{H^+\}^r} \quad (1)$$

onde a atividade da espécie complexa está relacionada com as atividades dos íons constituintes. Estas constantes dependem apenas da temperatura e da pressão em que foram determinadas.

A maior parte das constantes de equilíbrio publicadas^{1,2} foram determinadas por método potenciométrico, a partir de experimentos planejados para manter constante a força iônica do meio, com a presença de grandes concentrações de um íon volumoso não complexante (como o íon perclorato). Nestas condições, pode-se supor que os coeficientes de atividade são independentes das concentrações das espécies reagentes e dependem apenas da natureza e concentração do eletrólito usado.

Desta forma, pode-se considerar que os coeficientes de atividade das espécies presentes são constantes e passam a ser incorporados nas constantes de equilíbrio determinadas, que são expressas (omitindo-se as cargas das espécies para simplificar a notação) pela relação:

$$\beta_{pqr} = \frac{[M_p L_q H_r]}{[M]^p \cdot [L]^q \cdot [H]^r} \quad (2)$$

Evidentemente, estas constantes definidas através da concentração dos íons são válidas apenas em condições muito próximas daquelas em que foram determinadas, ou seja, para uma mesma força iônica e na maioria das vezes, também apenas para o meio iônico usado.

Quando necessário, o coeficiente de atividade y_i da espécie i pode ser calculado pela equação de Davies (expressão (3)), conforme recomendação da IUPAC para a determinação das constantes de formação³:

$$\log y_i = -A \cdot (Z_i)^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad (3)$$

onde: Z_i = carga da espécie i ,
 I = força iônica molar e
 A = constante característica do solvente (igual a 0,509 para água a 25°C).

A força iônica é calculada pela expressão (4).

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n (Z_i)^2 \cdot C_i \quad (4)$$

sendo C_i = concentração da espécie i e
 n = número total de espécies

A equação (3) somente deve ser utilizada quando a força iônica do meio é relativamente baixa ($I \leq 0,2$ M). Fora deste limite, torna-se indispensável um tratamento mais abrangente da relação do coeficiente de atividade com a força iônica e constantes de estabilidade, conforme preconizam diversos autores⁴⁻⁶.

1.2. Metodologia dos Cálculos das Constantes de Formação

O cálculo das constantes de formação envolve, portanto, a determinação da estequiometria e da concentração das espécies presentes em uma mistura contendo o ligante, o íon metálico, o íon de fundo e a base adicionada em cada etapa da curva de titulação. Em muitas situações, a mistura titulada contém também um ácido forte, adicionado para protonar completamente o ligante.

Na determinação das constantes de formação, todos os equilíbrios importantes no sistema estudado precisam ser considerados, incluindo as reações de protonação e desprotonação do ligante e as reações de hidrólise do íon metálico.

As equações de balanço de massa relacionam as concentrações totais de metal (M_t), ligante (L_t) e ácido (H_t) em cada ponto da curva de titulação com as concentrações analíticas $[M]$, $[L]$ e $[H]$:

$$M_t = [M] + \sum_{i=1}^n p \cdot [M_p L_q H_r] \quad (5)$$

$$L_t = [L] + \sum_{i=1}^n q \cdot [M_p L_q H_r] \quad (6)$$

$$H_t = [H] - [OH] + \sum_{i=1}^n r \cdot [M_p L_q H_r] \quad (7)$$

Definindo-se a concentração da espécie i em relação às concentrações dos reagentes livres e à constante de formação cumulativa β_{pqr} :

$$C = [M_p L_q H_r] = \beta_{pqr} \cdot [M]^p \cdot [L]^q \cdot [H]^r \quad (8)$$

pode-se escrever:

$$M_t = [M] + \sum_{i=1}^n p \cdot \beta_{pqr} \cdot [M]^p \cdot [L]^q \cdot [H]^r \quad (9)$$

$$L_t = [L] + \sum_{i=1}^n q \cdot \beta_{pqr} \cdot [M]^p \cdot [L]^q \cdot [H]^r \quad (10)$$

$$H_t = [H] - [OH] + \sum_{i=1}^n r \cdot \beta_{pqr} \cdot [M]^p \cdot [L]^q \cdot [H]^r \quad (11)$$

O balanço de cargas pode ser expresso como:

$$[H] + [B] + m \cdot [M] - [X] - [OH] - 1 \cdot [L] + \sum_{i=1}^n (pm+r-ql) \cdot \beta_{pqr} \cdot [M]^p \cdot [L]^q \cdot [H]^r = 0 \quad (12)$$

Assim, a determinação de constantes de formação por método potenciométrico requer a medida do volume de titulante B adicionado (V_{oh}) e das concentrações de íons hidrogênio [H] ou íons metálicos [M] com eletrodos adequados, na presença do ligante [L] e do íon não complexante [X], adicionado para manter constante a força iônica.

No sistema de equações (9)–(12), as concentrações M_t , L_t e H_t são conhecidas. As incógnitas são as concentrações livres de metal, ligante e íons hidrogênio e as constantes de formação β_{pqr} .

As concentrações hidrogeniônica livre e do metal não complexado, podem ser determinadas experimentalmente. Em titulações potenciométricas usando o eletrodo de vidro, a medida da concentração hidrogeniônica [H] pode ser feita adequadamente, desde que o par de eletrodos seja calibrado em relação à concentração de [H].

Em cada ponto da curva de titulação as espécies presentes na solução titulada estão em equilíbrio e as expressões (9)–(12) se aplicam.

O problema matemático, no caso de um sistema contendo um íon metálico e um ligante, consiste em resolver um sistema com três equações (9)–(11) e $2 + m$ incógnitas (onde m = número de constantes de formação desconhecidas), para os n pontos da curva de titulação.

Os valores para as concentrações [M] e [L] podem ser obtidos das equações (9) e (10), usando-se o método iterativo de Newton-Raphson para resolver este sistema de equações. Valores iniciais para as constantes de formação de todas as espécies presentes são fornecidos e usam-se as medidas experimentais da concentração hidrogeniônica.

Determinados os valores para as concentrações analíticas do metal e do ligante, a equação (11) pode ser usada para calcular H_t .

A partir de H_t , pode-se calcular o volume de titulante correspondente pela relação:

$$H_t = [A] + n_p \cdot L_t - [B] \quad (13)$$

onde [A] = concentração de ácido forte na mistura titulada

[B] = concentração do titulante

n_p = número de prótons dissociáveis do ligante

A expressão (13) relaciona a concentração de ácido na mistura como a diferença entre a concentração de ácido inicial (resultante do ácido mineral adicionado ([A]) e da contribuição do ligante ($n_p \cdot L_t$)) e a concentração da base adicionada em cada ponta da titulação.

Desta expressão pode-se calcular o volume do titulante adicionado, considerando-se o número de moles de cada

componente da solução, pela expressão (14) (onde V_i = volume inicial da mistura e V_{oh} = volume do titulante):

$$V_{oh} = \frac{V_i \cdot ([A] + n_p \cdot L_t) - V_i \cdot H_t}{(H_t + [B])} \quad (14)$$

O conjunto de informações usadas neste cálculo constitui o modelo matemático, o qual relaciona os dados experimentais (medidas de volume, pH e concentrações) com o parâmetro químico cujo valor se quer determinar, no caso as constantes de formação.

Para determinar os parâmetros é necessário encontrar valores que forneçam o melhor ajuste entre os valores experimentais e os calculados.

Geralmente, define-se o melhor ajuste pelo critério dos mínimos quadrados, de tal forma que a soma dos quadrados dos resíduos de uma quantidade medida ($y_i(\text{exp})$) e a calculada ($y_i(\text{calc})$) com os dados do modelo proposto seja mínima, ou seja, U seja mínimo para a expressão:

$$U = \sum_{i=1}^n [y_i(\text{calc}) - y_i(\text{exp})]^2 \quad (15)$$

No caso de determinação de constantes de estabilidade, U pode ser calculado em relação a variação nos volumes de titulante medidos e calculados ou em relação às concentrações totais de M_t e L_t .

1.3. Programas Computacionais

Muitos programas computacionais foram desenvolvidos para calcular as constantes de formação a partir de dados potenciométricos⁷⁻¹⁰. Alguns programas foram propostos para a solução de sistemas contendo até 2 metais e 2 ligantes e espécies protonadas, hidroxiladas, polinucleares, além das mononucleares simples.

Entre os mais usados, podem ser citados: LETAGROP-VRID¹¹, SCOGS¹² e MINQUAD¹³.

O programa LETAGROP-VRID é mais difícil de ser usado, exigindo um sub-programa para cada método experimental (potenciometria, polarografia, etc.).

Os programas SCOGS e MINQUAD usam o método de Gauss-Newton no processo de refinamento, mas SCOGS refina o logaritmo da constante de formação, $\log \beta$, enquanto que o programa MINQUAD refina a própria constante β . O programa SCOGS refina apenas os valores das constantes de formação calculando U em relação a variação nos volumes de titulante medidos e calculados. Isto significa que apenas a equação (11), a qual calcula a concentração analítica de ácido, está envolvida no processo.

O programa MINQUAD por sua vez, além das constantes de formação, refina também as concentrações dos reagentes livres, envolvendo também as equações de balanço de massa, ou seja, todas as concentrações totais dos reagentes são consideradas como sujeitas a erro experimental e não apenas H_t . O valor de U é calculado como a soma dos

quadrados dos resíduos de todas as equações de balanço de massa.

Estes dois programas sofreram modificações posteriores. O programa SCOGS foi corrigido pelo próprio autor^{14,15} e depois foi modificado por Chandler e colaboradores¹⁶. O programa SCOGS2 entre outras coisas, ajusta também o pH, depois de ter ajustado o volume do titulante; calcula a variação na atividade dos íons e também a variação da força iônica em cada ponto da titulação. Outros autores¹⁷ introduziram uma rotina para analisar os resultados estatisticamente e fizeram modificações para tornar o programa mais flexível e rápido.

O programa MINQUAD evoluiu do programa LEAST GN¹⁸, através de versões do MINQUAD^{19,20}, passando por MIQUV e BETAREF (não publicados), até a versão mais recente, o SUPERQUAD²¹.

O programa SUPERQUAD faz a minimização de U baseado nos potenciais de eletro medidos, podendo ser usado para analisar medidas potenciométricas com eletrodos de vidro e eletrodos íon-seletivos. Permite o refinamento das concentrações dos reagentes ou do potencial padrão dos eletrodos. A seleção automática do modelo matemático consiste na eliminação de constantes mal definidas (ou seja, aquelas que apresentam um desvio padrão maior que 33% do seu valor ou são negativas), criando assim um novo modelo. O processo continua com a análise deste modelo, as etapas sendo repetidas até que sejam obtidas constantes com desvios padrões mais baixos.

Em sistemas metal-ligante muito complicados, a análise matemática se torna mais trabalhosa. Muitos modelos matemáticos devem ser investigados antes de se chegar a uma escolha final, que envolve não apenas a avaliação estatística dos resultados, mas também a consideração de aspectos químicos relacionados com o sistema estudado.

O ajuste entre as curvas experimental e calculada pode ser visualizado mais facilmente através de gráficos, seja de curvas de titulação, seja de curvas de formação de complexos. Como as curvas de formação são mais sensíveis a alterações no modelo matemático que as de titulação, revelam mais claramente problemas causados pela inclusão de espécies não apropriadas. O programa PSEUDOPLOT²² foi desenvolvido com o objetivo de, conhecendo-se o modelo matemático, o volume de titulante medido e as concentrações totais de ligante, metal e ácido, calcular as curvas de formação correspondentes e compará-las com as experimentais. Este programa tem sido usado junto com o programa MINQUAD para a avaliação final dos modelos investigados^{23,24}. Esta mesma sistemática tem sido usada por outros autores^{25,26}. O programa ESTA²⁶ já inclui rotinas que permitem a comparação gráfica entre as curvas de formação e de desprotonação experimentais e calculadas e vem sendo bastante usado recentemente^{27,28}.

2. PLANEJAMENTO DAS EXPERIÊNCIAS

Visando obter resultados confiáveis na determinação das constantes de formação, as condições experimentais precisam ser objeto de cuidadoso planejamento²⁹.

Assim, fatores importantes como a temperatura da solução, a força iônica do meio e a composição iônica do meio devem ser controlados o mais rigorosamente possível.

As medidas são feitas usando-se um sal não complexante para manter a força iônica constante em um valor fixo. A partir daí, passa a valer a premissa de que os coeficientes de atividade são constantes para todas as medidas e que o eltrólito usado não forma complexos com as espécies presentes na solução.

Os reagentes usados, evidentemente, devem ser de alta pureza para evitar a interferência de íons indesejáveis, que possam alterar de alguma forma os equilíbrios estabelecidos.

Como a análise matemática requer medidas feitas em várias concentrações totais iniciais de metal, de ligante e de ácido, é importante executar titulações mantendo-se fixa a concentração de um dos reagentes e variando-se as demais.

Por outro lado, o sistema de eletrodos precisa ser calibrado com exatidão ou serão introduzidas incertezas nas medidas.

O sistema de eletrodos pode ser calibrado com o uso de soluções tampões de pH conhecido e esta técnica ainda é muito usada, mesmo em trabalhos recentes envolvendo a determinação de constantes de formação^{25,30,31}.

Quando esta determinação usa uma faixa restrita de pH o erro não é muito grande. Entretanto, este processo não considera que as composições iônicas da solução teste e da solução tampão usada na padronização são diferentes, como também são diferentes os potenciais da junção líquida. Assim, o coeficiente de atividade dos íons hidrogênio não pode ser o mesmo nas duas soluções³².

Muitos métodos foram propostos para reduzir os erros introduzidos nas medidas feitas nessas condições³²⁻³⁶.

3. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

A seguir, será descrito o processo usado para o cálculo dos parâmetros relativos a padronização dos eletrodos e para determinação dos valores de $-\log [H]$ a partir de medidas da força eletromotriz, conforme preconizado por vários autores^{29,37,38}.

Uma montagem adequada está esquematizada na Figura, consistindo de um vaso de vidro de paredes duplas, com água circulando entre as duas paredes. A utilização de um bom "Medidor de pH" permite medidas da força eletromotriz com precisão de $\pm 0,1$ mV utilizando eletrodos de vidro e de referência. Nitrogênio, previamente saturado com vapor d'água à mesma temperatura deve ser borbulhado através da solução durante as medidas. Agitação pode ser feita por meio de um agitador magnético.

A célula de titulação usada nas medidas potenciométricas pode ser representada por:

ER / SOLUÇÃO EM EQUILÍBRIO / EV

onde: ER = eletrodo de referência e EV = eletrodo de vidro

A força eletromotriz desta célula pode ser calculada pela expressão:

$$E = E^- + E_r + E_{ass} + \frac{R}{F} \cdot T \cdot \ln [H] + E_j \quad (16)$$

onde: E = potencial medido
 E_j = potencial da junção líquida
 R = constante universal dos gases
 T = temperatura
 F = constante de Faraday
 [H] = atividade dos íons hidrogênio
 E⁻ = potencial padrão do eletrodo de vidro
 E_{ass} = potencial de assimetria do eletrodo de vidro
 E_r = potencial do eletrodo de referência.

Os eletrodos de vidro exibem resposta nerstiana em uma larga faixa de concentrações³⁷ e a 25°C o termo RT/F é constante e igual a 59,16.

A atividade dos íons hidrogênio pode ser expressa em termos da concentração se a força iônica permanecer constante.

$$\ln [H] = \ln (y \cdot [H]) = \ln y + \ln [H]$$

onde y = coeficiente de atividade
 Fazendo-se

$$E_c = E^- + E_r + E_{ass} + \frac{R}{F} \cdot T \cdot \ln y$$

a expressão (16) torna-se:

$$E = E_c + 59,16 \cdot \log [H] + E_j \quad (17)$$

A determinação de [H] a partir de medidas do potencial da célula requer os valores de E_c e E_j. Como E_c inclui o potencial de assimetria do eletrodo de vidro, que é variável, seu valor deve ser determinado para cada série de medidas.

O potencial da junção líquida depende da concentração hidrogeniônica (E_j = X · [H]) e pode-se escrever:

$$E_j = X_h \cdot [H] + X_{oh} \cdot [OH] \quad (18)$$

onde X_h e X_{oh} são os parâmetros relativos aos meios ácido e alcalino, respectivamente.

A expressão (17) em meio ácido (onde X_{oh} · [OH] é desprezível) pode ser escrita:

$$E = E_h = E_c + 59,16 \cdot \log [H] + X_h \cdot [H] \quad (19)$$

sendo E_h = potencial medido
 E_c = potencial constante do eletrodo

Em meio básico, X_h · [H] é desprezível e a expressão (17) torna-se:

$$E = E_{oh} = E_c + 59,16 \cdot \log [H] + X_{oh} \cdot [OH]$$

Substituindo-se [OH] · [H] = K_w,

$$E_{oh} = E_{ch} + 59,16 \cdot \log K_w - 59,16 \cdot \log [OH] + X_{oh} \cdot [OH]$$

Fazendo-se

$$E_{coh} = E_c + 59,16 \cdot \log K_w \quad (20)$$

fica:

$$E_{oh} = E_{coh} - 59,16 \cdot \log [OH] + X_{oh} \cdot [OH] \quad (21)$$

onde E_{oh} = potencial medido

E_{coh} = potencial constante do eletrodo em meio básico

Os parâmetros E_c, X_h, E_{coh} e X_{oh} são constantes para uma determinada força iônica e para um meio iônico fixo.

A expressão (20) permite calcular log K_w:

$$\log K_w = \frac{E_{coh} - E_c}{59,16} \quad (22)$$

Este processo de calibração apresenta a vantagem de permitir a determinação direta do valor da constante de dissociação da água, K_w, nas condições da experiência, dispensando a necessidade de buscar este valor na literatura e fazer as correções para as condições usadas³⁶. O valor de K_w assim determinado serve também como um teste de qualidade do sistema de medidas.

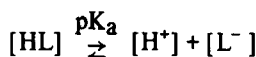
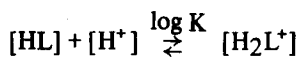
As concentrações de [H] e [OH] em cada ponto da titulação são calculadas em função exclusivamente da concentração da base titulante, cuja concentração deve ser determinada por titulação com um padrão primário.

Conhecidos os parâmetros E_c, X_h, E_{coh}, X_{oh} e pK_w podem ser calculados os valores para a concentração hidrogeniônica de soluções de concentração desconhecida²⁹ através das expressões (19) e (21). Considerando o processo de calibração usado, a concentração hidrogeniônica é calculada com maior precisão do que se fossem feitas medidas de pH.

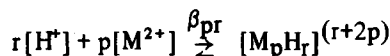
4. DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO

Num sistema constituído do íon metálico divalente M²⁺ e dos ácidos HL e HA podem ocorrer as seguintes reações:

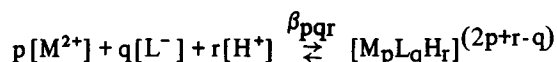
1. reações de protonação e desprotonação do ligante:



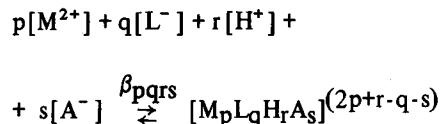
2. reações de hidrólise dos íons metálicos:



3. reações de formação de complexos binários metal-ligante:



4. reações de formação de complexos ternários metal-ligante, com dois ligantes diferentes, representados por L e A:



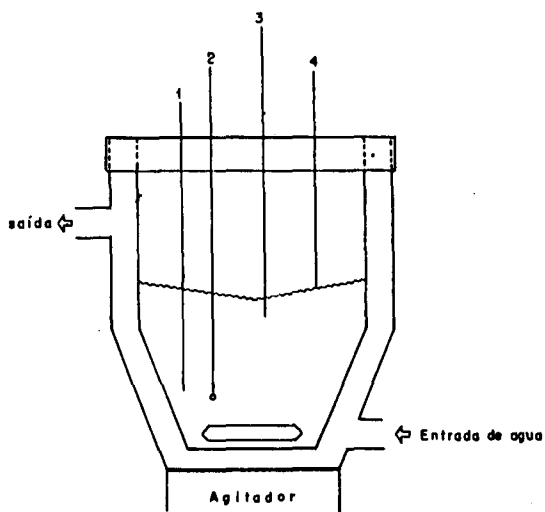
Os equilíbrios próton-ligante devem ser avaliados separadamente e os resultados usados sem outros ajustamentos no estudo dos equilíbrios dos sistemas contendo metal.

A possibilidade de hidrólise do íon metálico precisa ser considerada. Entre os valores de $\log \beta_{pr}$ compilados na literatura^{1,6b,42,43,44} devem ser escolhidos aqueles obtidos na mesma força iônica e temperatura. Estes valores são considerados constantes nos cálculos posteriores, relativos aos equilíbrios metal-ligante.

Conforme já foi salientado, o problema do cálculo das constantes de formação consiste basicamente em encontrar o modelo matemático, ou seja os valores dos coeficientes estequiométricos (p, q, r e s) e o conjunto de constantes correspondentes β_{pqrs} que melhor reproduzam os dados experimentais.

Para atingir este objetivo, a análise matemática dos dados potenciométricos pode ser executada em quatro etapas:

Etapa 1: Proposição da composição estequiométrica das espécies existentes a partir das inflexões nas curvas de titulação e do aspecto das curvas de formação (gráficos de \bar{r} em função de $-\log[H]$ e de \bar{q} em função de $-\log[L]$), calculadas para titulações do ligante e dos sistemas binários metal-ligante.



Recipiente de paredes duplas para titulação potenciométrica, contendo: 1- eletrodo de referência, 2- eletrodo de vidro, 3- entrada de gás inerte (nitrogênio) e 4- bureta.

Etapa 2: Cálculo das constantes de protonação do ligante e de formação dos complexos binários metal-ligante através de métodos gráficos³⁹.

Etapa 3: Refinamento dos valores aproximados calculados na etapa anterior, com a utilização de programas gerais, que usam o método dos mínimos quadrados não linear, como SCOGS¹², MINQUAD^{19,20} ou SUPERQUAD²¹. Cálculo da distribuição quantitativa das espécies em função de pH, executado pelos próprios programas de determinação das constantes ou então pelo programa COMICS⁴⁰, para verificar se as espécies consideradas existem em concentrações significativas na faixa de pH investigada.

Etapa 4: Escolha do melhor modelo matemático (entre os investigados), comparando-se os valores das funções minimizadas, próprias de cada programa. Os modelos que apresentam valores menores são usados para gerar curvas de titulação potenciométrica e de formação, as quais permitem, quando comparadas às curvas experimentais, verificar a adequação do ajuste.

A utilização de programas computacionais (SCOGS, SUPERQUAD, etc.) nas últimas etapas é essencial para o estudo de sistemas envolvendo múltiplas espécies complexas de natureza diferente.

Estes programas permitem o cálculo de constantes de formação para as espécies formadas em sistemas contendo até dois metais e dois ligantes, desde que a formação dos complexos dependa da variação do pH. O sistema pode conter espécies mononucleares simples, polinucleares, hidrolisadas, ou protonadas e também complexos mistos com dois metais ou dois ligantes diferentes.

As constantes para cada espécie proposta são refinadas. O processamento exige, para o refinamento das constantes, além das medidas de volume e de pH ou de força eletromotriz, que sejam fornecidas as concentrações iniciais dos metais e dos ligantes na solução titulada e a constituição de cada espécie, com um valor estimado de sua respectiva constante de formação.

Torna-se necessário, portanto, ter uma estimativa inicial para o valor das constantes, o que pode ser obtido através de dados publicados para sistemas semelhantes ou então, pela utilização de métodos gráficos.

O programa SUPERQUAD seleciona o melhor modelo automaticamente, usando critérios matemáticos para definir se as espécies são adequadas. Já o programa SCOGS não dispõe deste recurso, e, sem dúvida, exige mais trabalho na seleção dos modelos. Contudo, é importante salientar que a escolha do melhor modelo não pode se basear apenas em resultados numéricos, exigindo também numa avaliação crítica do sistema químico estudado.

A análise de um sistema metal-ligante deve ser iniciada pelo refinamento dos valores das constantes de protonação do ligante, calculadas a partir de titulações feitas na ausência do íon metálico.

As espécies complexas formadas em soluções contendo o íon metálico são incluídas no modelo progressivamente. O modelo vai se tornando mais complexo e o refinamento continua até que todas as espécies predominantes e também aquelas menos significativas tenham sido avaliadas.

O processamento simultâneo de dados de várias titulações, feitas usando proporções metal:ligante diferentes, permite chegar a uma boa discriminação na seleção das espécies.

A escolha do modelo matemático requer também a avaliação da importância relativa das espécies propostas, o que pode ser feito calculando-se as concentrações de equilíbrio das espécies em função do pH. Estes cálculos são feitos pelos programas SCOGS e SUPERQUAD para cada ponto experimental e podem ser feitos para valores arbitrários de pH, usando-se o programa COMICS, que foi desenvolvido originalmente para permitir uma avaliação quantitativa da distribuição de íons metálicos entre ligantes nos sistemas biológicos⁴¹.

REFERÊNCIAS

- Sillen, L.G.; Martell, A.E.; "Stability Constants of Metal Ions Complexes"; Special Publication 17 and 25, The Chemical Society. London (1964, 1971).
- Martell, A.E.; Smith, R.M.; "Critical Stability Constants", v. 1. Plenum Press, New York (1974).
- Nancollas, G.H.; Tomsom, M.B.; Pure & Appl. Chem. (1982) 54, 2675.
- (a) Smith, R.M.; Martell, A.E.; Motekaitis, R.J.; *Inorg. Chim. Acta* (1985) 99, 207.
(b) Smith, R.M.; Motekaitis, R.J.; Martell, A.E.; *Inorg. Chim. Acta* (1985) 103, 73.
- (a) Daniele, P.G.; Rigano, C.; Sammartano, S.; *Anal. Chem.* (1985) 57, 2956.
(b) Daniele, P.G.; De Robertis, A.; De Stefano, C.; Sammartano, S.; Rigano, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985), 2353 e referências citadas.
- (a) Biedermann, G.; Glaser, J.; *Acta Chem. Scand.* (1986) A40, 331.
(b) Baes, C.F.; Mesmer, R.E.; "The Hydrolysis of Cations", Wiley; New York (1976).
- Childs, C.W.; Hallman, P.S.; Perrin, D.D.; *Talanta* (1969), 16, 1119.
- Gans, P.; *Coord. Chem. Rev.* (1976), 19, 99.
- Gaizer, F.; *Coord. Chem. Rev.* (1979), 27, 195.
- Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H.S.; Whewell, R.J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1971), 33, 2051.
- Sillen, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1962), 16, 159.
- Sayce, I.G.; *Talanta* (1968), 15, 1397.
- Sabatini, A.; Vacca, A.; Gans, P.; *Talanta* (1974), 21, 53.
- Sayce, I.G.; *Talanta* (1971), 18, 653.
- Sayce, I.G.; Sharma, V.S.; *Talanta* (1972), 19, 831.
- Chandler, J.P.; Thompson, R.E.; Spivey, H.O.; Li, E.L. F.; *Anal. Chim. Acta* (1984), 162, 399.
- Maggiore, R.; Musumeci, S.; Rizzarelli, E.; Sammartano, S.; *Inorg. Chim. Acta* (1976), 18, 155.
- Sabatini, A.; Vacca, A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972), 1693.
- Gans, P.; Vacca, A.; *Talanta* (1974), 21, 45.
- Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.; *Inorg. Chim. Acta* (1976), 18, 237.
- Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985), 1195.
- Corrie, A.M.; Makar, G.K.R.; Touche, M.L.D.; Williams, D.R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975), 105.
- Blaquiere, C.; Berthon, G.; *Inorg. Chim. Acta* (1987), 135, 179.
- Berthon, G.; Hacht, B.; Blais, M.-J.; May, P.M.; *Inorg. Chim. Acta* (1986), 125, 219.
- Avdeef, A.; Kearney, D.L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982), 104, 7212.
- May, P.M.; Murray, K.; Williams, D.R.; *Talanta* (1985), 32, 483.
- Filella, M.; Williams, D.R.; *Inorg. Chim. Acta* (1985), 106, 49.
- Filella, M.; Casassas, E.; Williams, D.R.; *Inorg. Chim. Acta* (1987), 136, 177.
- Rossotti, H.S.; *Talanta* (1974), 21, 809.
- Sigel, H.; Sheller, K.H.; Milburn, R.; *Inorg. Chem.* (1984), 23, 3735.
- Blomqvist, R.; Still, E.R.; *Inorg. Chem.* (1984), 23, 3735.
- Hedwign, G.R.; Powell, H.K.J.; *Anal. Chem.* (1971), 43, 1206.
- McBryde, W.A.E.; *Analyst* (1969), 94, 337.
- Irving, H.M.; Miles, M.G.; Pettit, L.D.; *Anal. Chim. Acta* (1967) 38, 475.
- Avdeef, A.; Bucher, J.J.; *Anal. Chem.* (1978), 50, 2137.
- Molina, M.; Melios, C.; Tognolli, J.O.; Luchiari, L.C.; Jafellici, JR. M.; *J. Electroanal. Chem.* (1979), 105, 237.
- May, P.M.; Williams, D.R.; Linder, P.W.; Torrington, R. G.; *Talanta* (1982), 29, 249.
- Johansen, E.S.; Jons, O.; *Talanta* (1984), 31, 743.
- Rossotti, H.S.; "The Study of Ionic Equilibria", Longman; New York (1978).
- Perrin, D.D.; Sayce, I.G.; *Talanta* (1967), 14, 833.
- Perrin, D.D.; Agarwal, R.P.; In Sigel, H.; "Metal Ions in Biological Systems", v. 2, Marcel Dekker; New York (1973). p. 168.
- Martell, A.E.; Smith, R.M.; "Critical Stability Constants", v. 4. Plenum Press, New York (1976).
- Martell, A.E.; Smith, R.M.; "Critical Stability Constants", v. 5. Plenum Press, New York (1982).
- Brown, P.L.; Ellis, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 723 (1985).