

Cristo B. Melios e Manuel Molina Ortega - Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP, Caixa Postal, 355 - 14800 - Araraquara - SP.

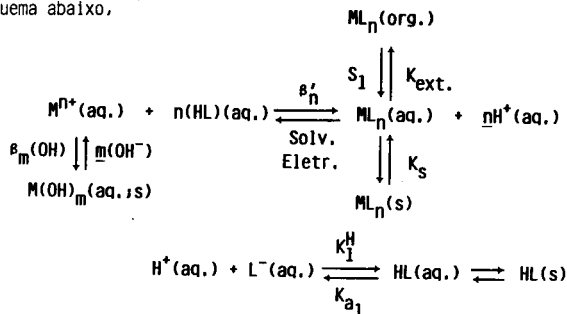
ABSTRACT

EQUILIBRIUM CONSTANTS AS A SUBSIDY IN THE DEVELOPMENT OF ANALYTICAL METHODS.

Classical and up-to-date procedures for the determination of protonation constants of ligands as well as stoichiometries and stability constants of metal-ion complexes are briefly outlined. Emphasis is put on the distribution of metal ions amongst the several complex species in a system, as this feature is most relevant to speciation of metal ions and ligands both in synthetic and natural complex matrices. It is pointed out that knowledge of the thermodynamic stability of complexes in solution is highly desirable for their proper use in analytical work. The subject is illustrated through examples emphasising strong connections between stability constants and development of analytical procedures comprising thin-layer and gas-solid chromatography, metalochromic indicators, absorptiometry, identification of coordination centres in natural polymeric materials and design of new ligands for selective complexation of metal ions.

M.T. Beck<sup>1</sup> manifestou-se a respeito da aplicação de Constantes de Equilíbrio em Química Analítica com a seguinte afirmação textual: "The fundamental importance of the knowledge of stability constants of metal complexes in devising analytical procedures is obvious. Knowing all the necessary constants a procedure, which needs only little modification after the experiments, can be designed. Even interfering effects can be approximately estimated. The basic requirement is, of course, the reliability of the the stability constants considered". A presente exposição pretende abordar alguns aspectos do "óbvio" mencionado por M.T. Beck.

Considere-se um procedimento analítico que visa a de terminação de um íon metálico  $M^{n+}$ , tendo por base a reação des se íon com um ácido monoprótico HL, conforme indicado no esquema abaixo.



onde  $\text{ML}_n$  é o exclusivo produto da reação contendo  $M^{n+}$ ; a reação tem lugar em determinado solvente (Solv.), na presença de eventuais eletrólitos inertes (Eletr.) e é governada pela constante acumulativa condicional de estabilidade ( $\beta'_n$ ).

A quantificação de  $M^{n+}$  poderá processar-se, entre numerosos outros métodos, por espectrofotometria (medindo-se a absorvância proporcionada por  $\text{ML}_n(\text{aq.})$ ), por gravimetria [ $\text{ML}_n(\text{s})$ ] ou por extração do produto com um solvente  $\text{S}_1$  adequado [em geral orgânico,  $\text{ML}_n(\text{org.})$ ]. O esquema simples apresentado acima envolve várias constantes de equilíbrio, além da já mencionada ( $\beta'_n$ ):  $\text{K}_{\text{ext.}}$ , associada com a extração do produto de interesse da fase aquosa para o solvente  $\text{S}_1$ ; o produto de solubilidade de  $\text{ML}_n$  ( $\text{K}_s$ ) e constantes diretamente relacionadas com a concentração (ou atividade) hidrogeniônica do meio i.e., a constante de protonação ( $\text{K}_1^{\text{H}}$ ) ou de dissociação ( $\text{K}_{a1}$ ) associadas a HL e as constantes de hidrólise ( $\beta'_m(\text{OH})$ ) do íon metálico (o esquema considera apenas hidróxio-complexos mononucleares).

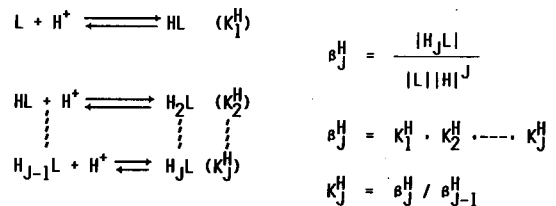
A otimização do processo analítico (e.g., envolvendo formação de  $\text{ML}_n$  em porcentagem igual ou superior a 99,9%) tem sido alcançada geralmente, através de duas vias: a) de forma empírica, por tentativa e erro, caso a caso, ou b) de forma sistemática, em que os cálculos precedem a comprovação experimental, conferindo aos processos maior planejamento e generalidade. A via sistemática requer o prévio conhecimento das constantes de equilíbrio relevantes, determinadas, a rigor, nas condições experimentais vigentes no método analítico a ser desenvolvido. A aplicação do processo sistemático tem sido frequentemente prejudicada quer pela nítida preferência manifestada por alguns pesquisadores relativamente ao emprego de práticas empíricas ou pela não disponibilidade, total ou parcial, dos parâmetros de estabilidade requeridos.

Os químicos devotados ao estudo dos compostos de coordenação e ao desenvolvimento de métodos analíticos têm, em comum, interesse nos seguintes conhecimentos<sup>2,3</sup>: a) equilíbrios químicos que se estabelecem em solução, b) estequiometria, estabilidade química e termodinâmica e regiões de existência dos complexos formados, c) estrutura dos complexos, átomos doadores dos ligantes e natureza das ligações metal-complexante, d) fatores que influenciam a reatividade e a razão da eventual predominância de formação de alguns complexos em determinados sistemas.

Os químicos analíticos interessam-se, adicionalmente, pelos seguintes aspectos, entre outros: a) a sensibilidade, seletividade e fatores que governam a reação em que se baseia o método analítico, b) como selecionar condições experimentais visando a exclusiva e quantitativa formação do composto mais conveniente ao estabelecimento do método analítico, c) a exatidão, precisão e reprodutibilidade do método analítico baseado na reação em apreço<sup>3</sup>.

A presente exposição restringir-se-á essencialmente aos procedimentos que encerram dissociação ou protonação de ligantes (complexantes) e constantes de estabilidade de complexos metálicos. Além dos métodos que conduzem apenas à determinação de estimativas grosseiras dos referidos parâmetros termodinâmicos (ver, e.g., refs. 4,5 e 6) a literatura fornece, também, métodos que permitem a abordagem de equilíbrios químicos envolvendo numerosas espécies complexas em solução através do emprego de procedimentos rigorosos, tanto experimentais como computacionais<sup>7-12</sup>.

No que diz respeito à protonação de ligantes aplicam-se as seguintes relações:



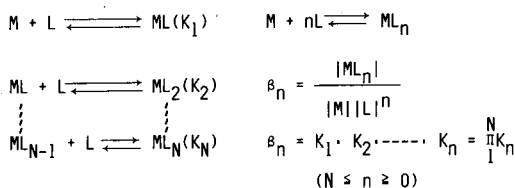
$\text{K}_j^{\text{H}}$  + CONSTANTE SUCESSIVA DE PROTONAÇÃO

$\beta_j^{\text{H}}$  + CONSTANTE ACUMULATIVA DE PROTONAÇÃO

$$\bar{J} = \frac{C_{\text{H}} - h + K_w/h}{C_{\text{L}}} \quad \bar{J} = \frac{\beta_1^{\text{H}}h + 2\beta_2^{\text{H}}h^2 + \dots + j\beta_j^{\text{H}}h^j}{1 + \beta_1^{\text{H}}h + \beta_2^{\text{H}}h^2 + \dots + \beta_j^{\text{H}}h^j}$$

$h$  + CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA  
 $C_{\text{H}}$  + CONCENTRAÇÃO TOTAL EM HIDROGÊNIO DISSOCIÁVEL  
 $\bar{J}$  + NÚMERO MÉDIO DE PRÓTONS UNIDOS A L

Diversos tipos de complexos metálicos são conhecidos: binários e mononucleares ( $\text{ML}_n$ ), mistos ( $\text{MA}_j\text{L}_n$ ), onde A e L representam diferentes ligantes), espécies hidroxiladas [ $\text{M}(\text{OH})_x\text{L}_n$ ], protonadas ( $\text{MH}_y\text{L}_n$ ), polinucleares ( $\text{M}_m\text{L}_n$ ), entre outros. Para os complexos binários e mononucleares aplicam-se as seguintes relações:



onde  $K_n$  e  $\beta_n$  representam, respectivamente, as constantes sucessivas e acumulativas de estabilidade dos complexos metálicos. O número médio de ligantes unidos ao grupo central ( $\bar{n}$ ) é dado por,

$$\bar{n} = \frac{C_L - |L|}{C_M}$$

onde  $C_L$ ,  $C_M$  e  $|L|$  representam, respectivamente, as concentrações totais de ligante, íon metálico e concentração de ligante livre.

$$\text{ou: } \bar{n} = \frac{\beta_1|L| + 2\beta_2|L|^2 + \dots + N\beta_N|L|^N}{1 + \beta_1|L| + \beta_2|L|^2 + \dots + N\beta_N|L|^N}$$

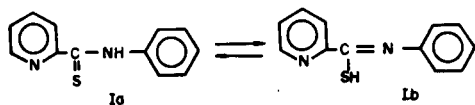
A fração de um complexo particular,  $ML_c$  ( $0 \leq c \leq N$ ), no equilíbrio é expressa por:

$$\alpha_c = \frac{|ML_c|}{C_M} = \frac{\beta_c|L|^c}{1 + \beta_1|L| + \beta_2|L|^2 + \dots + \beta_N|L|^N} \quad (1)$$

Conhecendo-se os valores das constantes de estabilidade,  $\beta_n$ , é possível calcular a distribuição do íon metálico entre as diversas espécies complexas formadas, para qualquer concentração de ligante livre,  $|L|$ , empregando-se a equação (1), inclusive para a fração de metal livre (i.e., para  $c = 0$ ). A equação (1) é fundamental em estudos de especiiação química de um elemento (entendida como a identificação e quantificação de todas as espécies desse elemento presentes em determinada matriz natural ou sintética) e representa a versão mais simples entre as equações do gênero, pois descreve o comportamento de apenas um íon metálico e um ligante, com formação exclusiva de espécies binárias e mononucleares.

Paralelamente às investigações que visam principalmente determinar a capacidade complexante de sistemas naturais (que podem encerrar poluentes) frente a diversos íons metálicos e determinação das correspondentes constantes de formação condicionais<sup>13</sup>, desenvolvem-se também, mais recentemente, estudos que objetivam determinar a distribuição dos íons metálicos entre as diversas espécies complexas como etapa essencial à avaliação da toxicidade de complicados sistemas ambientais<sup>14-16</sup>; esse procedimento requer, além do conhecimento prévio das constantes de estabilidade absolutas das espécies complexas envolvidas, a elaboração ou disponibilidade de poderosos programas computacionais<sup>16</sup>.

A estreita relação entre constantes de estabilidade e desenvolvimento de métodos analíticos será ilustrada através de sistemas estudados em nosso laboratório, que envolvem complexos de alguns íons metálicos com a 2-tiopicolinanilida, um ligante sintetizado a partir de 2-metil-piridina ( $\alpha$ -picolina), enxofre e anilina<sup>17</sup>.



Esse complexante (HL) é muito pouco solúvel em água; sua interação com diversos íons metálicos, em solução metanólica, permitiu isolar alguns complexos com estequiometria definida, i.e.,  $CuL_2$ ,  $CoL_3$ ,  $NiL_2$ ,  $CdL_2$ ,  $ZnL_2$ ,  $FeL_3$  e  $HgCl_2(HL)_2$ . Com a grande maioria dos íons metálicos formam-se compostos praticamente insolúveis em meio aquoso, exceto com  $Ni(II)$ , cujo(s) complexo(s) apresenta(m) cor marrom-avermelhada intensa, permitindo assim a separação entre  $Ni(II)$  e  $Co(II)$ .

Entre os sistemas investigados, somente aqueles envolvendo  $Cd(II)$ ,  $Ni(II)$  e  $Zn(II)$  apresentaram-se suficientemente solúveis em metanol, etanol ou mistura etanol-água (50% (m/m)), permitindo seu estudo em solução<sup>18</sup>.

A elevada estabilidade termodinâmica dos quelatos formados nos sistemas abordados<sup>18</sup>, sua cor intensa e caráter não-polar sugeriram aplicações analíticas. De fato, Zuanon Netto e Jardim<sup>19</sup> realizaram excelentes separações entre alguns íons metálicos, através de seus complexos com TPA, empregando cromatografia em camada delgada conforme demonstra a tabela abaixo:

TABELA I: Cromatografia em Camada Delgada de Quelatos  $M(TPA)_n$

Fase Fixa: Sílica Gel H (3-6%  $H_2O$ )

Fase Móvel: o-xileno; Trajeto: 10 cm

Tempo de desenvolvimento: inferior a 30 min.

Adição de excesso de TPA à mistura de íons metálicos

Ion (composto)	$R_f \pm 0,02$
Cd(II)	0,17
Ni(II)	0,35
Zn(II)	0,58
Fe(III)	0,78
TPA	0,97

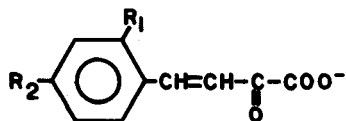
As manchas foram obtidas sem cauda, na forma de círculos quase perfeitos; o limite de detecção situa-se ao nível de ng de cada um dos íons metálicos<sup>19</sup>. O método de separação acima apresentado revela-se superior a similares, descritos na literatura, anterior e posteriormente ao seu desenvolvimento<sup>20,21</sup>.

Os valores de  $R_f$  contidos na Tabela I são todos significativamente diferentes de zero, evidenciando a ausência de espécies poliméricas<sup>22</sup>, em concordância com os estudos em solução<sup>18</sup>, cujos sistemas foram descritos e interpretados considerando-se apenas a presença de espécies binárias e mononucleares, apesar da ampla possibilidade de formarem-se "polímeros de coordenação" através da interação entre íons metálicos e tiomidas<sup>23,24</sup>.

Acredita-se que a investigação acima descrita enfatiza, com clareza, tanto o aspecto das constantes de estabilidade antecedendo e subsidiando o estabelecimento de método analítico, como este, uma vez concluído, fornecendo suporte aos resultados alcançados através da abordagem quantitativa dos equilíbrios que se processam em solução<sup>18,19</sup>.

Um trabalho de considerável impacto na época de sua publicação versa sobre a separação cromatográfica (gás-sólido) de bases nitrogenadas, empregando como fase estacionária a ftalocianina de  $Co(II)$  em coluna Sterling F.T.G. de 10 cm de comprimento, empregando mistura de amoníaco e hidrogênio como gás de arraste, em condições de isotermia (178°C)<sup>25</sup>. A sequência de tempos de retenção constatada foi considerada surpreendente para algumas aminas; o trabalho original<sup>25</sup> não oferece qualquer explicação relativamente ao fato assinalado. Cumpre, entretanto, enfatizar que não somente a referida sequência pode ser explicada com base em resultados alcançados em estudos de equilíbrios encerrando as referidas aminas e compostos similares de cobalto, em meios não-aquosos (e.g., refs. 26 e 27), mas também que o estudo cromatográfico acima aludido poderia ter sido planejado com base em resultados já existentes para para sistemas similares (e.g., ref. 28), imprimindo-lhe maior racionalidade, abrangência e eficiência.

Um outro estudo que ilustra bem a aplicação das constantes de estabilidade para fins analíticos foi conduzido neste laboratório. Refere-se à interação de íons metálicos com benzalpiruvatos, em meio aquoso, essencialmente por espectrofotometria, onde  $R_1 = H$  ou  $Cl$  e  $R_2 = H, Cl, CH_3, (CH_3)_2-CH, OCH_3, CH_3CONH$  ou  $(CH_3)_2N$ <sup>29-33</sup>. Constatou-se uma estabilidade termodinâmica excepcionalmente elevada para o complexo do Th(IV) com o derivado em que  $R_1 = H$  e  $R_2 = (CH_3)_2N$ , i.e., com 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP) ( $\beta_1 = 2,19 \times 10^5$ , em força



lônica 0,500M, ajustada com NaClO<sub>4</sub><sup>32</sup>, além da elevada absorvidade molar associada ao complexo Th(DMBP)<sup>3+</sup>, a 540 nm ( $\epsilon_1 = 1,08 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>32</sup>. Essas características favoráveis apontaram para a viabilidade de emprego do DMBP como indicador metalocromico na titulação complexométrica de Th(IV) com EDTA. A aplicação foi levada a cabo com sucesso dispondo-se, na ocasião, de apenas estimativas de  $\epsilon_1$  e  $\beta_1$  para o complexo em apreço<sup>30</sup>. O DMBP oferece uma boa alternativa como indicador relativamente ao alaranjado de xilenol e ao violeta de pirocatecol que são comumente usados em conexão com a titulação Th(IV)-EDTA.

O tempo disponível para esta Conferência Plenária não permitiu discorrer sobre outros aspectos de grande importância relativamente ao tema em questão. Deve-se, entretanto, enfatizar resumidamente alguns pontos relevantes, tais como a acentuada potencialidade analítica revelada pelos estudos em solução envolvendo íons metálicos e ligantes relacionados aos ácidos benzalpirúvicos, i.e., os ácidos 3-aryl-2-mercaptopropenoícos<sup>34,35</sup>, notadamente no que se refere à quantificação de íons metálicos, via extração por solventes orgânicos<sup>36</sup>. Igualmente, numerosas aplicações analíticas foram precedidas e subsidiadas por estudos de equilíbrios em solução associados aos sistemas em que basearam-se os métodos finalmente estabelecidos (ver, e.g., refs. 37-40).

A determinação exata e precisa de concentrações hidrogeniônicas em meio aquoso ou parcialmente aquoso é de fundamental importância, tanto para o rigoroso processamento e interpretação dos dados referentes a equilíbrios em solução como para aplicações analíticas. Procedimentos visando essa finalidade foram estabelecidos (ver, e.g., refs: 41 e 42) e sua aplicação na determinação de constantes de protonação, concentrações e identificação de grupos coordenantes em diversas matrizes naturais de composição complexa tem proporcionado resultados notáveis, via linearização das curvas de titulações potenciométricas ácido-base<sup>43-45</sup>.

Considerável esforço tem sido direcionado visando-se a síntese de agentes complexantes mais seletivos que o EDTA e, assim, ampliar os horizontes das titulações complexométricas. Muitas das investigações alcançaram grande sucesso (ver., e.g., refs. 46 e 47) e o critério fundamental empregado na escrutinação das novas complexonas sintetizadas tem sido, invariavelmente, a determinação das constantes de estabilidade dos complexos formados entre as mesmas e os íons metálicos de interesse.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Beck, M.T., "Determination of Stability Constants of Metal Complexes", em "Analytical Chemistry: Essays in Memory of Anders Rigdon", Pergamon Press, Oxford (1977), pp. 59-79.
2. Irving, H.M.N.H., Pure & Appl. Chem. (1978), **50**, 1129.
3. Sommer, L. e Langová, M., CRC Crit. Rev. Anal. Chem. (1988), **19**, 225.
4. Martin, R.P. e Paris, R.A., Bull. Soc. Chim. France (1963), 570.
5. Fritz, J.S. e Schenk Jr., G.H., "Quantitative Analytical Chemistry", Allyn & Bacon, Boston, 2ª Ed. (1969), pp. 584-586.
6. Shen, H., Wang, Z. e Xu, G., Analyst (1987), **112**, 887.
7. Rossotti, F.J.C. e Rossotti, H., "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York (1961).
8. Rossotti, H.S., Talanta (1974), **21**, 809.

9. McBryde, W.A.E., Talanta (1974), **21**, 979.
10. Hartley, F.R., Burgess, C. e Alcock, R., "Solution Equilibria", Halsted Press, Chichester (1980).
11. Leggett, D.J., "Computational Methods for the Determination of Formation Constants", Plenum Press, New York (1985).
12. Beck, M.T. e Nagypál, I., "Chemistry of Complex Equilibria", Ellis Horwood, Chichester (1990).
13. Jardim, W.F. e Allen, H.E., "Measurement of Copper Complexation by Naturally Occurring Ligands" em "Complexation of Trace Metals in Natural Waters (Kramer, C.J.M. e Duinker, J.C. Eds.), Nijhoff & Junk Publishers, The Hague (1984), pp. 1-15.
14. Ahrland, S., "Inorganic Chemistry of the Ocean" em "Environmental Inorganic Chemistry" (Irgolic, K.J. e Martell, A.E., Eds.), VCH Publishers, Deerfield Beach, Fla., (1985), pp. 65-88.
15. Choppin, G.R., J. Less-Comm. Met. (1986), **112**, 307.
16. Motekaitis, R.J. e Martell, A.E., "Determination and Use of Stability Constants", VCH Publishers, New York (1988), pp. 112-117.
17. Molina, M., Del'Acqua, A., Melios, C., Azevedo, F.A. e Trabuco, E., Ecl. Quím. (1977), **2**, 87.
18. Molina, M., Melios, C. e Barelli, N., Talanta (1981), **28**, 69.
19. Zuanon Netto, J. e Jardim, G.S., trabalho não publicado (1982).
20. Ludwig, E., Morgenstern, R. e Uhlemann, U., Anal. Chim. Acta (1976), **86**, 157.
21. Timarbaev, A.R. e Petrukhin, O.M., Anal. Chim. Acta (1984), **159**, 229.
22. Oksala, R.H. e Krause, R.A., Anal. Chim. Acta (1976), **85**, 351.
23. Martin, K.V., J. Am. Chem. Soc. (1958), **80**, 233.
24. Lions, F. e Martin, K.V., J. Am. Chem. Soc. (1958), **80**, 3858.
25. Franken, J.J., Vidal-Madjar, C. e Guiochon, G., Anal. Chem. (1971), **43**, 2034.
26. Murakami, Y., Aoyama, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. (1976), **49**, 683.
27. Murakami, Y., Yamada, S., Matsuda, Y. e Sakata, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. (1978), **51**, 123.
28. Sacconi, L., Lombardo, G. e Paoletti, P., J. Chem. Soc. (1958), 848.
29. Melios, C.B., Delsin, A.M., Tognolli, J.O. e Molina, M., Ecl. Quím., (1981), **6**, 51.
30. Melios, C.B., Torres, V.R., Mota, M.H.A., Tognolli, J.O. e Molina, M., Analyst (1984), **109**, 385.
31. Melios, C.B., Campos, J.T.S., Mazzeu, M.A.C., Campos, L.L., Molina, M. e Tognolli, J.O., Inorg. Chim. Acta (1987), **139**, 163.
32. Diniz, R.E.O., Dissertação de Mestrado, IQ-UNESP, Araraquara (SP) (1987).
33. Melios, C.B., Ionashiro, M., Redigolo, H., Miyano, M.H. e Molina, M., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. (1991), **28**, 291.
34. Izquierdo, A. e Beltran, J.L., Polyhedron (1987), **6**, 613.
35. Izquierdo, A. e Beltran, J.L., Talanta (1989), **36**, 419.
36. Izquierdo, A., Puignou, L.G. e Rovira, J., Microchem. J. (1985), **31**, 251.
37. Luca, R., Bevilacqua, J.E., Andrade, J.F. e Neves, E.A., Anal. Lett. (1987), **20**, 389 e referências contidas nesse artigo.
38. Neves, E.A. e Peters, M.P., Polyhedron (1990), **9**, 1257.