

DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS  
EM SOLUÇÃO ACOPLANDO-SE TROCA-IÔNICA COM ABSORÇÃO  
ATÔMICA POR TÉCNICAS DE FLUXO

Homero Marques Gomes (Faculdade de Ciências e Tecnologia - Depto. de Ciências Ambientais-UNESP); Manuel Molina Ortega; Cristo B. Melios; Mercedes de Moraes (Instituto de Química - Depto. de Química Analítica-UNESP); Leonardo Pezza (Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas-UNESP).

**ABSTRACT:** "An approach for the determination of stability constants of complex systems by IE-AAS coupling using flow techniques".

The FIA-IE technique AAS coupling for determination of complex stability constants was proposed. For technique testing, the complex system chosen was  $Cu^{2+}/C_2O_4^{2-}$  in aqueous solution with an ionic strength of 0.100M, adjusted with  $NaNO_3$ . The preliminary results show that this technique has a good potential.

**INTRODUÇÃO:**

Métodos de determinação de constantes de estabilidade de complexos em solução por troca iônica são conhecidos desde a década de 50<sup>1,2,3,4,5</sup>. Entretanto, têm sido pouco utilizados, principalmente por sua lentidão operacional. Neste trabalho propõe-se o acoplamento, mediante procedimento de fluxo contínuo, de técnicas de troca iônica e absorção atômica, para a determinação de metal não complexado, em condições de equilíbrio químico entre metal, ligante e resina, permitindo o acesso às constantes de estabilidade do sistema complexo, bem como uma boa velocidade analítica. Elegueu-se o sistema  $Cu^{2+}/C_2O_4^{2-}$  para testar o método, em virtude da relativa abundância de dados existentes na literatura.

São apresentados dados preliminares sobre a primeira espécie complexa do sistema.

**MATERIAIS E MÉTODOS:**

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. As soluções necessárias foram padronizadas em um Titroprocessor Metrohm 670 com eletrodos adequados.

Como detector do sistema FIA empregou-se um espectrofotômetro de absorção atômica Varian 1475, ligado a um registrador x/t, com lâmpada de catodo ôco de cobre. As leituras foram realizadas a 324,7 nm, com fenda de 0,2 nm e chama oxidante acetileno-ar.

O sistema de fluxo contínuo (fig.1) é constituído por uma bomba peristáltica Micronal B 332 II de seis canais, tubos de tygon, dois comutadores de acrílico, dutos de polietileno de 0,7 mm i.d. e uma coluna de resina (Dowex 50W X8)( $Na^+$ ) (100 mesh). Esta configuração permite a manutenção da amostra circulando pelo circuito que contém a coluna de resina pelo tempo necessário (determinado para cada caso) para que o equilíbrio químico seja atingido. Nestas condições, somente as espécies positivas são adsorvidas pela resina (equilíbrio de DONNAN). Após a lavagem da coluna, o metal retido é eluído com  $HNO_3$  1,0 M e quantificado pelo detector. A concentração do metal eluído é obtida de uma curva de calibração construída a partir de soluções do íon metálico na ausência do ligante.

**PRINCÍPIO DO MÉTODO:**

O método de cálculo para as constantes de estabilidade adotado baseia-se no trabalho de Schubert et al e consiste na determinação do coeficiente de partição do metal entre a fase de resina e a fase de solução, de acordo com a equação:  $Kd = (\%MR/\%MS) \times [vol.sol.(ml) / massa de resina (mg)]$ ; onde: MR - metal na resina e MS - metal em solução.

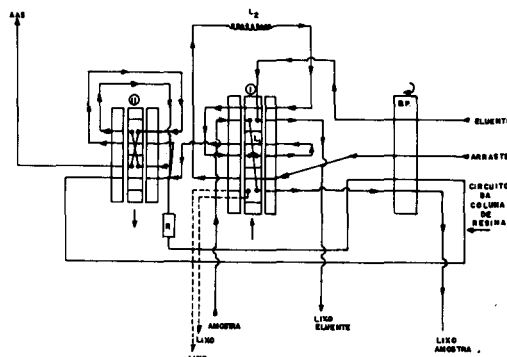


Figura 1: Diagrama de fluxos do dispositivo de FIA utilizado.

A extrapolação da função  $1/Kd \times C_L$ , a  $C_L$  nulo, fornece o valor de  $Kd_0$ , o qual representa o coeficiente de partição do metal puro.

Dispondo-se de suficientes pares de valores de  $Kd$  e  $C_L$  e do valor de  $Kd_0$  pode ser obtido o valor da constante de estabilidade pela equação  $B_1 = [(Kd_0/Kd) - 1]/C_L$ .

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

As vazões otimizadas são: amostragem 1,92ml/min ( $Cu^{2+}/C_2O_4^{2-}$ ,  $I = 0,100 M NaNO_3$ ); eluente ( $HNO_3$  1,0 M) 0,70 ml/min.; arraste ( $NaNO_3$  0,100M) 3,40 ml/min. e circulação no circuito da coluna de resina 1,92 ml/min.

Nestas condições, o tempo necessário ao equilíbrio entre o metal, o ligante e a resina é de 1,5 min. e de regeneração da coluna, 1,5 min.

A curva de calibração do dispositivo com solução de  $Cu(II)$  na faixa de  $0,4 - 1,6 \times 10^{-4} M$ , em força iônica 0,100 M ( $NaNO_3$ ) apresenta um coeficiente angular de 82500 e coeficiente de correlação linear de 0,998.

Mantendo-se constante  $C = 1,6 \times 10^{-4} M$  e variando-se  $C$  entre 0 e  $2,0 \times 10^{-4} M$ , em força iônica 0,100 M ( $NaNO_3$ ) obtém-se um diagrama cujas alturas podem ser convertidas em concentrações, via curva de calibração.

A representação gráfica de  $1/Kd \times C_L$  nos permite determinar o valor de  $Kd_0$  necessário ao cálculo de  $B_1$ .

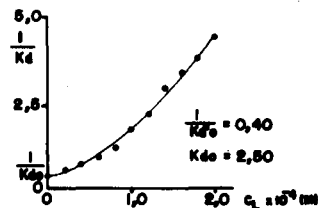


Figura 2:  $1/Kd$  em função de  $C_L$  e determinação de  $Kd_0$ .

A partir destes resultados obtém-se um valor médio de  $\log B_1 = 4,7$  que está em aceitável concordância com o valor da literatura<sup>6</sup> que é de 4,84 ( $I = 0,100 M$  e  $25^\circ C$ ).

Estes resultados são preliminares pois o controle de temperatura não foi rigoroso e poucos sistemas complexos e em poucas forças iônicas foram ensaiados.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

- 1 - Fronaeus, S. - Acta. Chem. Scand. (1951), 5, 859.
- 2 - Fronaeus, S. - Acta. Chem. Scand. (1952), 6, 1200.
- 3 - Fronaeus, S. - Acta. Chem. Scand. (1954), 8, 1174.
- 4 - Schubert, J. et. al. - J. Am. Chem. Soc. (1957), 79, 5864.
- 5 - Schubert, J. et. al. - J. Am. Chem. Soc. (1958), 80, 4799.
- 6 - "Critical Stability Constants" - Martell, A.E. & Smith, R.M. (1979), vol. III, p.94 - 2ª impressão - Plenum Press - NY & London.