

**SISTEMAS Cu(II) - CARBOXILATOS: ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE AS CONSTANTES DE FORMAÇÃO E A COMPOSIÇÃO DO MEIO**

Leonardo Pezza (IBILCE - Depto. de Química e Geociências, UNESP, S.J. do Rio Preto-SP), Manuel Molina, Cristo Melios, Mercedes de Moraes, João O. Tognolli (Instituto de Química, Depto. de Química Analítica-UNESP-Araraquara-SP) e Homero M. Gomes (Faculdade de Ciências e Tecnologia, Depto. de Ciências Ambientais - UNESP - Pres.Prudente-SP)

**ABSTRACT:** A new calculation approach, based on realistic criteria and theoretical grounds as well as an experimental design for gathering equilibrium data and parameters related with the ionic strength dependence of stability constants are presently proposed.

**INTRODUÇÃO**

Devido a necessidade de especiação de complexos metálicos em águas e fluidos biológicos, tem-se proposto uma nova metodologia<sup>1</sup> que permite encontrar relações matemáticas entre as constantes de formação ( $K_1$ ) de sistemas do tipo  $Cu^{+2}$  - carboxilatos com a força iônica do meio (I) além dos respectivos valores termodinâmicos ( $T_{K_1}$ ). Para tal, foi feita uma estimativa dos coeficientes de atividade dos íons acetato ( $A_c^-$ ) e  $Cu^{+2}$  ( $\gamma_{Ac}$  e  $\gamma_{Cu}$ , respectivamente).

**MÉTODOS E TÉCNICAS**

Os coeficientes de atividade individuais dos íons  $Cu^{+2}$  e  $Ac^-$  ( $\gamma_{Cu}$  e  $\gamma_{Ac}$ ) foram determinados através de medidas potenciométricas em solução aquosa a 25°C em meio de  $NaClO_4$ , utilizando um Titroprocessor "Metrohm", mod. 670, acoplado a buretas de pistão automáticas "Metrohm", mod.665 além de um eletrodo ion-seletivo a  $Cu^{+2}$  e um eletrodo de segunda espécie sensível ao íon acetato<sup>2</sup>.

**TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS**

- Determinação dos Coeficientes de Atividade dos íons  $Cu^{+2}$  e  $Ac^-$  ( $\gamma_{Cu}$  e  $\gamma_{Ac}$ ).

A dependência do  $\gamma_{Cu}$  e  $\gamma_{Ac}$  com a força iônica do meio (I) foi obtida segundo procedimento anteriormente descrito<sup>3</sup>.

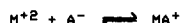
As equações que exprimem tal dependência e melhor se ajustaram aos dados experimentais foram as seguintes<sup>4</sup>:

$$\log \gamma_{Cu} = X_{Cu} (I) = -1,12 I^{1/2} + 0,861 I \quad (0,1 \leq I \leq 3,0 M) \quad (1)$$

$$\log \gamma_{Ac} = X_{Ac} (I) = 0,378 I \quad (0,3 \leq I \leq 2,0 M) \quad (2)$$

- Relações Matemáticas entre as Constantes de Formação de Sistemas Cu(II) - Carboxilatos e a Força Iônica do Meio (I).

Para um metal  $M^{+2}$  (onde  $M^{+2} = Cu^{+2}$ ) reagindo com um monocarboxilato ( $A^-$ ) para formar uma espécie complexa do tipo  $MA^+$  podemos postular o seguinte equilíbrio:



cujas constantes termodinâmicas de formação é representada por:

$$\log T_{K_1} = \log K_1 \cdot \frac{\gamma_{MA^+}}{\gamma_{M^{+2}} \cdot \gamma_{A^-}} \quad (3)$$

onde:  $\log T_{K_1}$  = constante termodinâmica para a espécie  $CuA^+$ , já que  $M^{+2} = Cu^{+2}$ .

$\log K_1$  = constante de formação da espécie  $CuA^+$ .

$\gamma_1$  = coeficiente de atividade individual de cada espécie envolvida no equilíbrio.

$$\log \gamma_{M^{+2}} = \log \gamma_{Cu} = X_{Cu} (I).$$

Assumindo as hipóteses que  $\log \gamma_A = \log \gamma_{Ac} = X_{Ac} (I)$  e que a Eq.(2) pode ser utilizada para  $I = 0,1 M$  e/ou  $3,0 M$ , a Eq.(3) depois de desmembrada se transforma em:

$$\log K_1 - X_{Cu} - X_{Ac} = \log T_{K_1} - X_{CuA^+} \quad (4)$$

onde:  $X_{CuA^+} = \log \gamma_{CuA^+}$ , exprime a dependência do coeficiente de atividade de complexos do tipo  $Cu^{+2}$ -monocarboxilatos com I.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A partir da Eq.(3) e de um programa estatístico adequado<sup>5</sup>, obtiveram-se relações lineares de  $(\log K_1 - X_{Cu} - X_{Ac})$  versus I para os diversos  $Cu^{+2}$  - monocarboxilatos estudados além dos respectivos valores das constantes termodinâmicas para as espécies do tipo  $CuA^+$ .

As relações empíricas obtidas foram do tipo:

$$\log K_1 - X_{Cu} - X_{Ac} = \log T_{K_1} + AI \quad (5)$$

Os  $\log K_1$  foram tomados da literatura e os valores de  $\log T_{K_1}$ , e A encontrados são mostrados na Tabela I.

Tabela I. Valores de  $\log T_{K_1}$  e  $X_{CuA^+}$  encontrados para sistemas  $Cu^{+2}$ -Carboxilatos.

Carboxilatos	I(M) (a)	n (b)	$\log T_{K_1}$ (c) (literatura)	$\log T_{K_1}$ (encontrado)	$X_{CuA^+}$ (d)	r <sup>2</sup> (e)
Formiato	0,1 ≤ I ≤ 3,0	3	2,00 ± 0,02	1,95 ± 0,01	0,392I	0,9997
Acetato	0,1 ≤ I ≤ 3,0	4	2,21 ± 0,03	2,20 ± 0,02	0,381I	0,9989
Propionato	0,1 ≤ I ≤ 3,0	3	2,22	2,23 ± 0,05	0,361I	0,9862
Glicolato	1,0 ≤ I ≤ 3,0	3	2,90 ± 0,02	2,95 ± 0,05	0,400I	0,9967
Metoxi-Acetato	1,0 ≤ I ≤ 3,0	3	-----	2,42 ± 0,04	0,395I	0,9974
Piruvato	0,1 ≤ I ≤ 2,0	3	(2,2)	2,45 ± 0,03	0,653I	0,9908

- (a) em meio de  $NaClO_4$
- (b) número de pontos tomados
- (c) valores tomados de R.M. Smith and A.E. Martell, "Critical Stability Constants", vol. 6, 1989
- (d)  $X_{CuA^+} = \log \gamma_{CuA^+}$
- (e) coeficiente de correlação da reta.

A partir destes resultados (Tabela I) pode-se constatar que a metodologia empregada apresenta as seguintes vantagens:

- a) As relações obtidas permitem a reobtenção dos dados experimentais além da possibilidade de interpolar  $K_1$  em qualquer valor de I dentro do intervalo considerado.
- b) A obtenção de relações lineares permite extrapolar com boa confiabilidade para  $I = 0$ . Os valores de  $\log T_{K_1}$  encontrados (Tabela I) estão em muito boa concordância com os valores da literatura, principalmente se levado em conta as aproximações adotadas bem como os poucos valores de  $K_1$  empregados devido a escassez de dados existentes na literatura.
- c) Foi possível estimar a dependência do coeficiente de atividade da primeira espécie complexa,  $\gamma_{CuA^+}$ , com a força iônica do meio.

(FAPESP, CAPES)

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Molina, M. e Melios, C.B., Química Nova (1988), **11**, 291.
2. Pezza, L., Molina, M., Moraes, M., Melios, C.B. e Tognolli, J.O., Ecl. Quím. (1990), **15**, 17.
3. Pezza, L., Molina, M., Moraes, M., Melios, C.B. e Tognolli, J.O., Anais do VII Simp. Bras. Eletroq. Eletroanal.(1990), **2**, 428.
4. Pezza, L., Molina, M., Moraes, M., Melios, C.B. and Tognolli, J.O., submetido ao Journal Solution Chemistry.
5. "STATGRAPHICS", versão 2.7., SERIAL ST627 5-1C.