

## 4 Determinação das constantes de formação e de interação

Existem diversos métodos experimentais para a determinação de constantes de complexos. A potenciometria é uma das mais convenientes e bem-sucedidas técnicas empregadas para medições de equilíbrios de complexos metálicos. Isto se deve ao fácil manuseio de sua aparelhagem, aliada à precisão obtida em seus resultados [22, 23-24].

A medição potenciométrica da concentração hidrogeniônica é muito bem empregada quando o equilíbrio envolvido na formação do complexo é sensível à mudança de pH, ou seja, o grau de formação do complexo sofre modificações com a variação de pH. O equilíbrio em questão pode ser generalizado da seguinte forma:



Quando, pelo contrário, a formação do complexo não apresenta muitas modificações em seu equilíbrio conforme o pH varia (por apresentar pequena afinidade pelos íons  $H^+$ ), outros métodos devem ser utilizados [4].

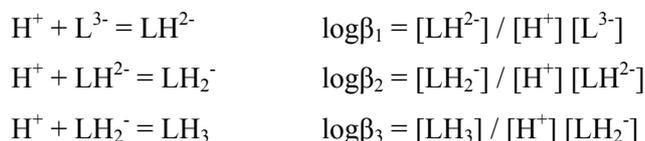
Na potenciometria, geralmente utiliza-se um eletrodo de vidro combinado nas medições de pH, nas quais uma solução padronizada de base é adicionada em incrementos a uma solução ácida de ligante na ausência e na presença de um íon metálico de determinada concentração. Pode-se desta forma estudar o equilíbrio existente entre o íon metálico, o ligante e as espécies complexadas a serem formadas. A formação destas espécies ocorre quando os íons  $H^+$  dos ligantes são removidos pelos íons  $OH^-$ , deixando os sítios de coordenação “livres” para a formação de complexo com os íons metálicos. Medindo-se o pH a cada incremento de hidroxila em um sistema contendo o ligante e o íon metálico, pode-se aferir a afinidade que este último possui pelo ligante, ou seja, pode-se determinar a constante de formação de diversos tipos (ML, MLH,  $ML_2$ ,  $M_2L_2OH_2$  etc.) [4]. Para se determinar as constantes de dissociação parciais do ligante do tipo  $LH_3$ , faz-se necessário o balanço de carga e massa das espécies presentes.

Os equilíbrios envolvidos, para o ligante do tipo  $LH_3$ , são os seguintes:



Sendo expressas em concentração mol L<sup>-1</sup>, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> e K<sub>3</sub> são constantes estequiométricas de dissociação parciais. A força iônica foi mantida constante e igual a 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

As respectivas constantes estequiométricas de formação que são calculadas no HYPERQUAD-2000, correspondem aos seguintes equilíbrios [26]:

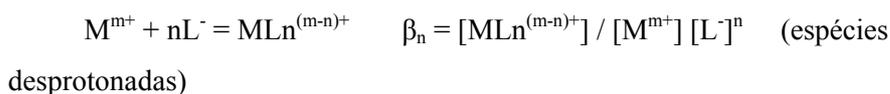


Essas constantes de formação sob a forma de logaritmo [27,28-29], tornam-se:

$$\begin{array}{ll} \text{pK}_1 = \log\beta_3 - \log\beta_2 & (\log\beta_1 = \text{pK}_3) \\ \text{pK}_2 = \log\beta_2 - \log\beta_1 & (\log\beta_2 = \text{pK}_2 + \text{pK}_3) \\ \text{pK}_3 = \log\beta_1 & (\log\beta_3 = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 + \text{pK}_3) \end{array}$$

Todos os aminoácidos bidentados podem formar complexos do tipo ML, ML<sub>2</sub> e ML<sub>3</sub>, além das suas espécies protonadas e hidrolisadas, com o íon metálico no qual o número de coordenação seis é favorecido.

Para os cálculos das constantes de formação dos complexos, também utilizamos os balanços de carga e de massa. Os mais diversos equilíbrios são mostrados na equação abaixo:



Para a formação de espécies protonadas, hidrolisadas e polinucleares, as constantes de formação globais são usadas:

$$\text{pM} + \text{rL} + \text{qH} = \text{MpLrHq} \quad \beta_{\text{prq}} = [\text{MpLrHq}] / [\text{M}]^{\text{p}} [\text{L}]^{\text{r}} [\text{H}]^{\text{q}} \quad [30].$$

Na determinação de constantes de formação, todos os equilíbrios importantes no sistema estudado devem ser considerados, incluindo as reações de protonação e desprotonação do ligante e as reações de hidrólise do íon metálico [4-31].

#### 4.1.

#### **Programas utilizados para os cálculos das constantes e da distribuição de espécies**

O HYPERQUAD-2000 se baseia no balanço de carga e de massa para efetuar o refinamento estatístico das constantes, e pode ser usado para todos os sistemas de titulações potenciométricas conhecidas, incluindo titulações de retorno, titulações coulométricas e outros sistemas [32]. Posteriormente, quando o modelo proposto estiver satisfatório, é feita a validação das curvas experimental e teórica. Essas curvas devem estar praticamente sobrepostas. Outro programa de computador chamado HYSS, fornece a distribuição das espécies (%) em função do pH e deste modo, tendo as espécies predominantes em cada faixa de pH. Neste programa, as cargas relacionadas às espécies são omitidas.