

6 Resultados e discussão do estudo potenciométrico

6.1. Estudo das titulações potenciométricas dos ligantes puros

Nas titulações potenciométricas envolvendo os ligantes (0,1 mmol cada), foi acrescentado 1,0 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ em cada sistema, para que fosse possível observar as duas regiões de tamponamento e calcular as constantes relacionadas. Apenas no ácido aspártico não foi necessário acrescentar o HCl. Os valores dos logaritmos das constantes de formação global dos aminoácidos estudados foram determinados no programa HYPERQUAD-2000, a partir dos dados experimentais obtidos das respectivas titulações potenciométricas a 25°C e I=0,1 mol L⁻¹ (KNO₃). Esses valores foram transformados em constantes estequiométricas de dissociação empregando-se as equações (27), (28) e (29). Na tabela 2, constam os valores das constantes estequiométricas de dissociação dos quatro ligantes, calculadas neste estudo, assim como os valores das constantes encontradas na literatura. Apesar de serem sistemas já muito estudados, os valores foram calculados para as nossas condições de trabalho (força iônica, temperatura e concentração) a fim de poder utilizá-los no cálculo das constantes nos sistemas terciários nas mesmas condições. A constante de hidrólise da água deve ser levada em consideração em todos os sistemas, sendo esta retirada da referência [36]; *J. Bolzan, A. Arvia; Eletrochimica Acta*, 7 / 589 – 1962.

Tabela 2 Constantes estequiométricas de dissociação (pK) dos aminoácidos glicina, serina e ácidos aspártico e guanidoacético.

Ligante	pK ₁	pK ₂	pK ₃
Gly	2,87 ± 0,01 / 2,46 [37]	9,58 ± 0,01 / 9,60 [37]	-
Ser	2,77 ± 0,01 / 2,32 [38]	9,09 ± 0,01 / 9,08 [38]	-
Asp	2,58 ± 0,01	3,77 ± 0,01 / 3,74 [39]	9,72 ± 0,01 / 9,76 [39]
Gaa	3,08 ± 0,01 / 2,59 [40]	10,83 ± 0,01 / 10,85 [40]	-

Entre os ligantes estudados, o Gaa seguido do Asp apresentaram as maiores basicidades. As curvas de titulação potenciométrica dos ligantes estão representadas na figura 1.

Os valores das constantes encontradas foram utilizados posteriormente, para os cálculos das constantes de formação das espécies binárias e ternárias de Co(II) e de Ni(II), assim como no cálculo das constantes de interação entre os ligantes (L_1L_2).

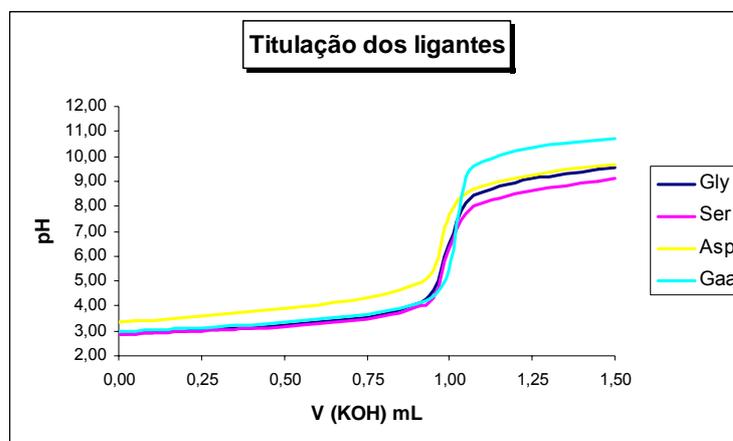


Figura 1 Curvas de titulação potenciométrica dos ligantes (aminoácidos).

Pelos valores das constantes de dissociação mostrados na tabela 2, verifica-se que o grupamento hidroxila da serina não sofre desprotonação na faixa de pH estudada, quando comparado com os valores das constantes de dissociação da glicina que apresenta somente os grupamentos carboxilato e amino, e pela proximidade das curvas de titulação. As medidas potenciométricas permitiram determinar os três valores das constantes de dissociação do ácido aspártico, sendo a última dissociação proveniente do grupamento amino [6].

Dentre as curvas de titulação potenciométrica, a do ácido guanidoacético apresentou a maior constante de dissociação ($pK_2 = 10,83$) atribuída ao grupamento amino. Não foi possível obter o valor da constante de dissociação do grupamento guanidino, na faixa de pH estudada. Com os valores dos logaritmos das constantes de formação global determinados dos quatro ligantes, foi feita a distribuição de espécies em função do pH, utilizando-se o programa HYSS, figura 2. Nessas curvas podem ser observados os intervalos de pH onde cada espécie dissociada predomina.

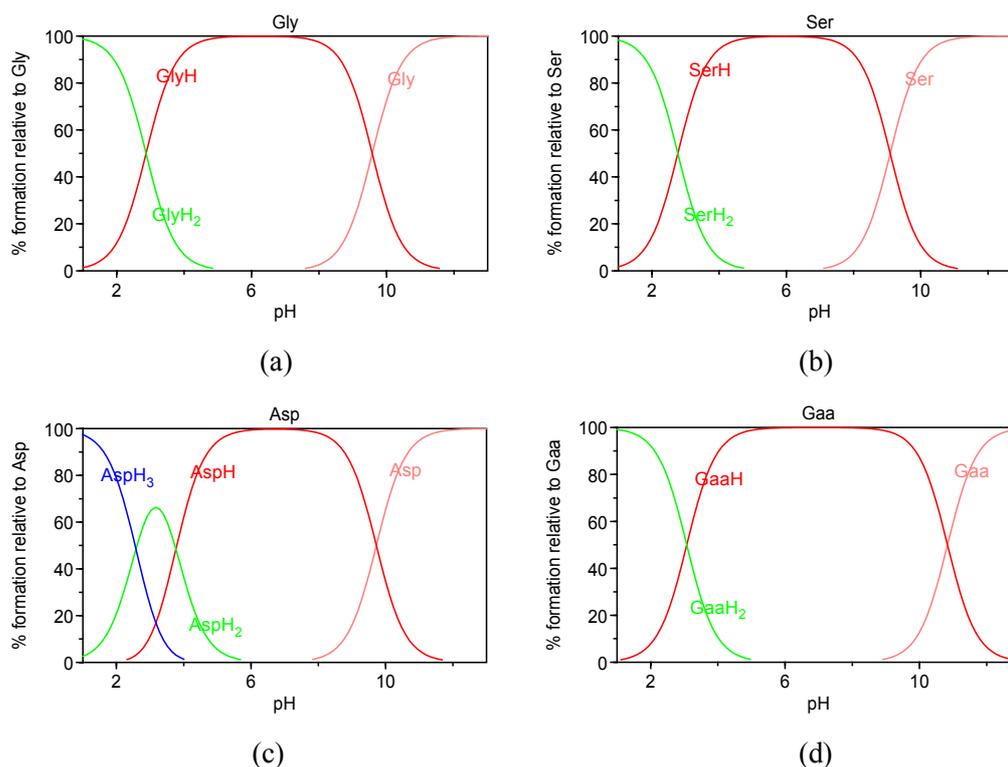


Figura 2 Curvas de distribuição de espécies em função do pH para os ligantes estudados: Glicina (figura a), Serina (figura b), ácido Aspártico (figura c) e ácido Guanidoacético (figura d).

Para todos os sistemas de ligante puro, a espécie LH_2 só predomina abaixo de pH 3. A espécie predominante em pH biológico é a espécie LH onde a carbonila já está desprotonada e o grupamento amino está na forma de $-NH_3^+$. Somente acima de pH 9, a espécie L passa a surgir e a crescer, com o grupamento amino na forma $-NH_2$.

O gráfico (a) refere-se à distribuição de espécies de glicina em função do pH. Em valores de $pH < 2,9$, a espécie LH_2 predomina, em $2,9 < pH < 9,6$, a espécie LH apresenta maior concentração, em $pH \sim 8$, a espécie L aparece e atinge sua maior concentração em valores de $pH > 9,6$.

O gráfico (b) refere-se à distribuição de espécies de serina em função do pH. Em valores de $pH < 2,8$, a espécie LH_2 predomina, em $2,8 < pH < 9,1$, a espécie LH apresenta maior concentração, em $pH \sim 8$, a espécie L aparece e atinge sua maior concentração em valores de $pH > 9,1$.

O gráfico (c) referente à distribuição de espécies de ácido aspártico em função do pH, nos mostra que em valores de $pH < 2,6$, a espécie LH_3 predomina e quando o valor de $pH \sim 3,8$, a concentração de espécie LH_2 é máxima, atingindo 65%. Em $3,8 < pH < 9,7$, a espécie LH apresenta maior concentração, em $pH \sim 8$, a espécie L aparece e atinge sua maior concentração em valores de $pH > 9,7$.

O gráfico (d) referente à distribuição de espécies de ácido guanidoacético em função do pH, nos mostra que em valores de $\text{pH} < 3,1$, a espécie LH_2 predomina, no intervalo de $3,1 < \text{pH} < 10,8$ a espécie LH apresenta maior concentração, em $\text{pH} \sim 9$, a espécie L aparece e atinge sua maior concentração em valores de $\text{pH} > 10,8$.

Na figura 3 são apresentados gráficos contendo a curva de titulação teórica, a partir de todas as constantes propostas para cada sistema, utilizando o HYPERQUAD-2000, com a respectiva curva de titulação potenciométrica experimental. A boa concordância entre elas valida os sistemas propostos para os aminoácidos em estudo, assim como as constantes de estabilidade determinadas.

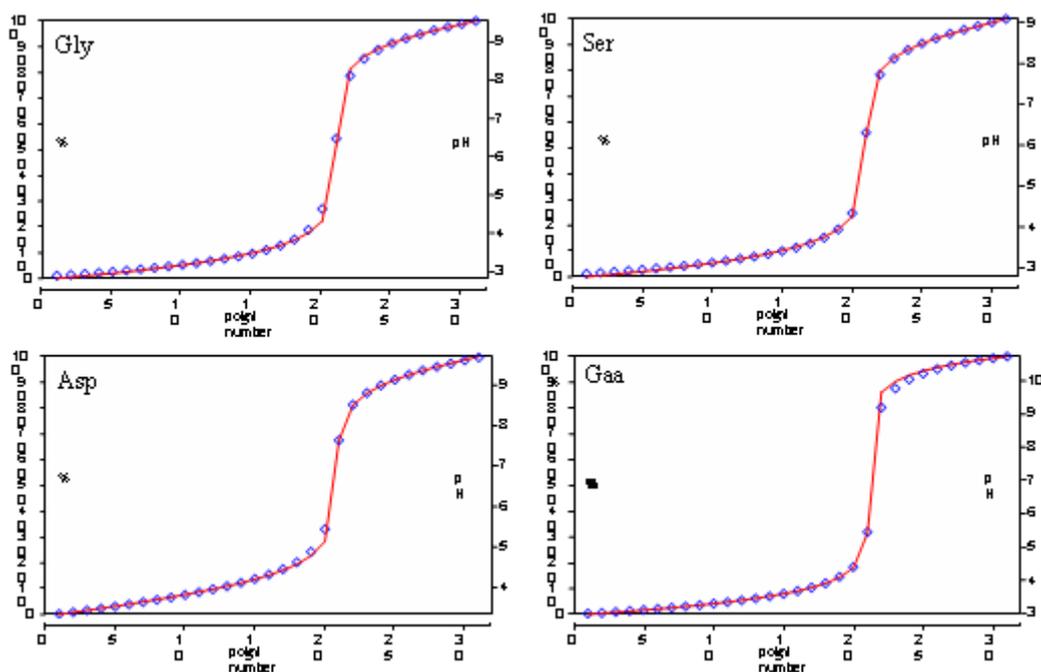


Figura 3 Curvas de titulação experimental e teórica para os aminoácidos (Gly, Ser, Asp e Gaa).

6.2.

Estudo dos sistemas binários de Co(II) e de Ni(II)

Os sistemas foram estudados por titulação potenciométrica na proporção M-L (1:1).

6.2.1.

Constantes de formação dos sistemas binários de Co(II)

A partir dos dados obtidos nas titulações potenciométricas dos sistemas binários, foi possível calcular os valores das constantes de formação das espécies resultantes da complexação do cobalto(II) com os aminoácidos estudados (tabela 3). As constantes de hidrólise do cobalto(II) foram retiradas da referência [41]; Baes, C. F., Mesmer, R.E.; *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York – 1976:

$$\log \beta \text{ Co(OH)} = -9,85$$

$$\log \beta \text{ Co(OH)}_2 = -19,02$$

$$\log \beta \text{ Co(OH)}_3 = -31,50$$

$$\log \beta \text{ Co(OH)}_4 = -45,84$$

Tabela 3 Constantes de formação ($\log \beta$) dos complexos binários de Co(II). Os valores com as referências são aqueles encontrados na literatura.

Espécies	$\log \beta$ (Gly)	$\log \beta$ (Ser)	$\log \beta$ (Asp)	$\log \beta$ (Gaa)
CoL	4,59 \pm 0,01 / 4,60 [42]	4,79 \pm 0,01 / 4,58 [43]	6,05 \pm 0,01 / 6,04 [44]	5,53 \pm 0,04 / 5,59 [44]
CoLH	11,80 \pm 0,07	10,97 \pm 0,06	11,69 \pm 0,01	13,12 \pm 0,04
CoLH ₂	-	-	16,41 \pm 0,01	20,62 \pm 0,03
CoL(OH)	-4,18 \pm 0,01	-4,71 \pm 0,02	-3,41 \pm 0,01	-1,66 \pm 0,01
CoL(OH) ₂	-15,05 \pm 0,02	-14,01 \pm 0,01	-15,13 \pm 0,02	-15,04 \pm 0,02
CoL(OH) ₃	-26,92 \pm 0,04	-25,89 \pm 0,04	-27,04 \pm 0,04	-27,16 \pm 0,05
CoL(OH) ₄	-36,82 \pm 0,04	-35,45 \pm 0,02	-35,95 \pm 0,06	-36,83 \pm 0,08
Co ₂ L ₂ (OH) ₂	-7,41	-5,29 \pm 0,02	-4,96 \pm 0,02	-1,96 \pm 0,07

Comparando-se os valores de $\log \beta$ (CoGly e CoSer) ficou evidente que pela proximidade dos valores, a serina não utiliza o grupo hidroxila na esfera de coordenação.

Nas figuras 4, 5, 6 e 7 podem ser observadas as curvas de titulação potenciométrica dos sistemas binários de cobalto(II) com glicina, serina, ácido aspártico e ácido guanidoacético.

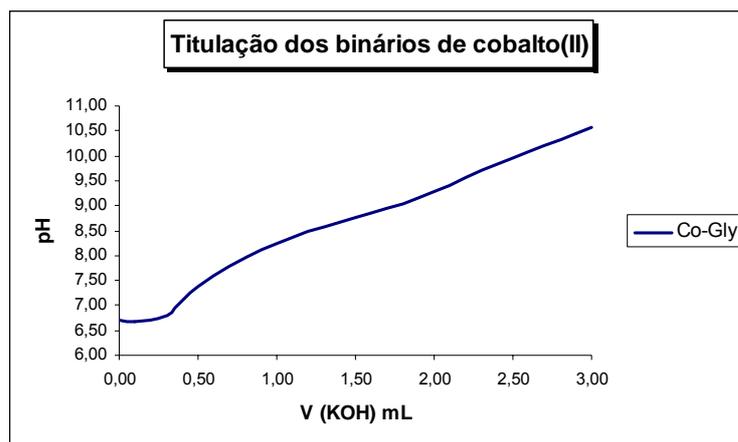


Figura 4 Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Co(II)-Gly.

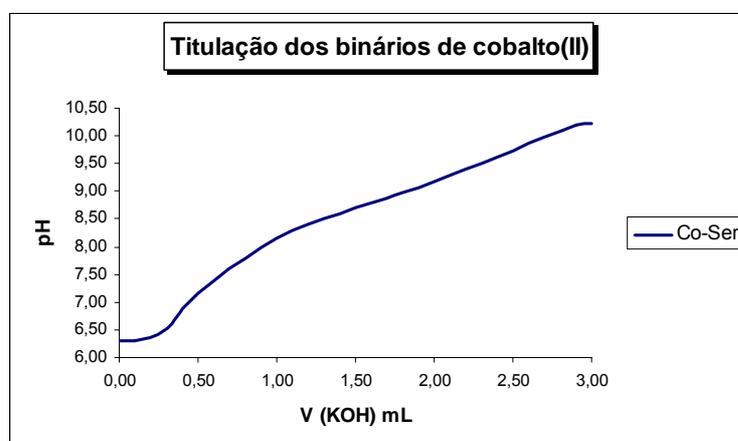


Figura 5 Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Co(II)-Ser.

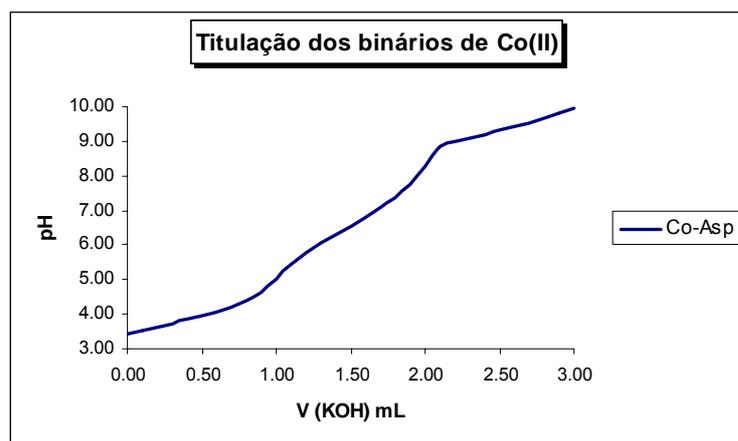


Figura 6 Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Co(II)-Asp.

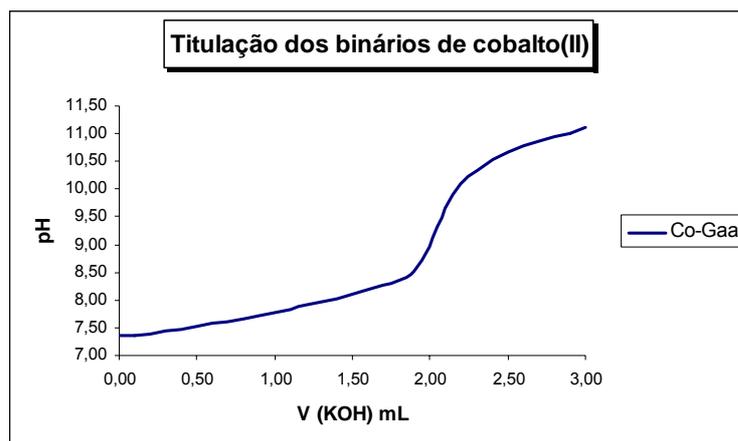


Figura 7 Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Co(II)-Gaa.

Pode-se perceber que os sistemas binários Co-Gly e Co-Ser apresentam curvas de titulação parecidas, indicando assim uma similaridade entre as constantes de formação dos complexos (a coordenação do cátion metálico pela hidroxila da serina não ocorre).

Para o sistema Co-Gaa, percebemos que no início da titulação, a curva começa em valores mais elevados de pH, indicando que o ligante sofre menos desprotonação e que as espécies CoGaaH e CoGaaH_2 são mais estáveis.

6.2.2.

Estudo da distribuição de espécies dos complexos de Co(II)

Com os valores dos logaritmos das constantes de formação global determinados dos sistemas binários de cobalto(II), foi feita a distribuição de espécies em função do pH, utilizando-se o programa HYSS, figura 8. Nessas curvas podem ser observados os intervalos de pH onde cada espécie complexada predomina.

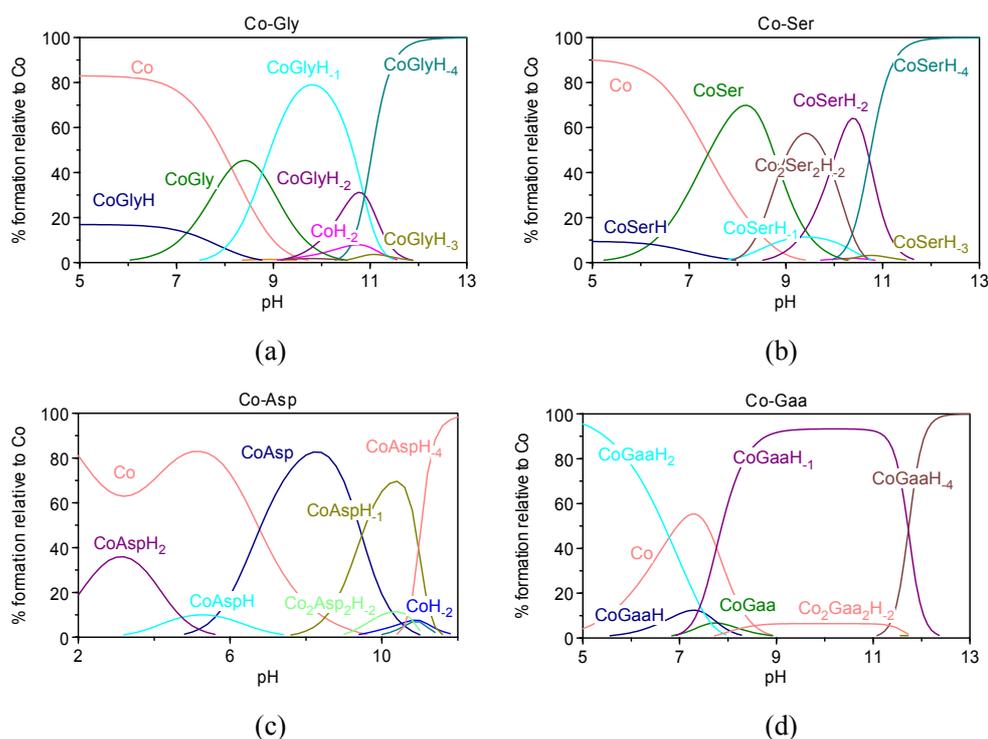


Figura 8 Distribuição de espécies referentes aos sistemas binários de cobalto(II).

Nos diagramas de distribuição de espécie em função do pH dos sistemas Co-Gly (figura a) e Co-Ser (figura b), pode-se observar a predominância do cátion Co(II) livre predominando no início da titulação até pH biológico, ao mesmo tempo em que as espécies protonadas tornam-se mais escassas. Dentre as espécies protonadas, a CoGaaH₂ apresenta a maior porcentagem antes da titulação. As espécies desprotonadas CoAsp, CoSer, CoGly e CoGaa apresentam suas maiores concentrações em pH aproximadamente 8, tendo um teor próximo de 80%, 70%, 45% e 8% respectivamente. Acima do pH biológico, surgem as espécies hidrolisadas dos complexos que passam a predominar. Em valores de pH maiores que 11, a espécie hidrolisada do tipo CoL(OH)₄ é predominante.

6.2.3. Validação das curvas de titulação dos sistemas binários de Co(II)

Na figura 9, as curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para os sistemas binários de cobalto(II), foram satisfatórias, e por isso, as constantes de formação obtidas dos complexos foram boas.

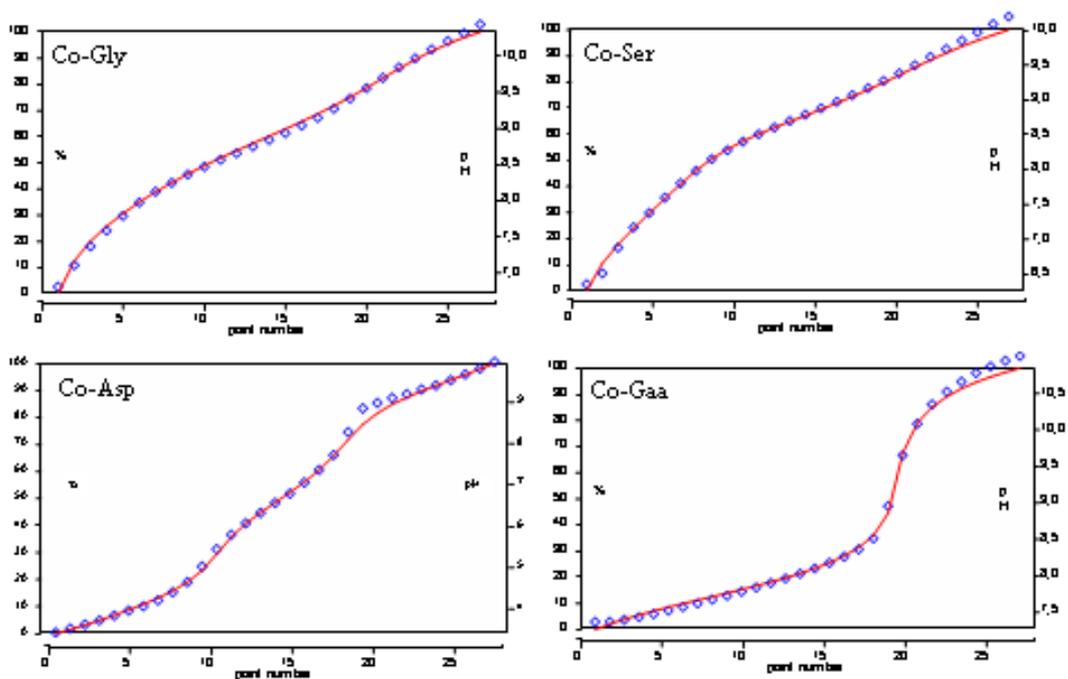


Figura 9 Curvas de titulação experimental e teórica para os sistemas binários de cobalto(II).

6.3. Determinação das constantes de hidrólise do Ni(II)

Os valores das constantes de hidrólise para o níquel(II) em solução aquosa foram obtidos por meio da titulação potenciométrica (figura 10). Através de uma solução de nitrato de níquel(II) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (padronizada), foi utilizado uma quantidade equivalente do cátion igual a $0,1 \text{ mmol}$ para o preparo de uma solução com força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KNO_3). A titulação foi feita normalmente utilizando $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contido na bureta semi-automática Multi-Burette E485 Metrohm-Herisau.

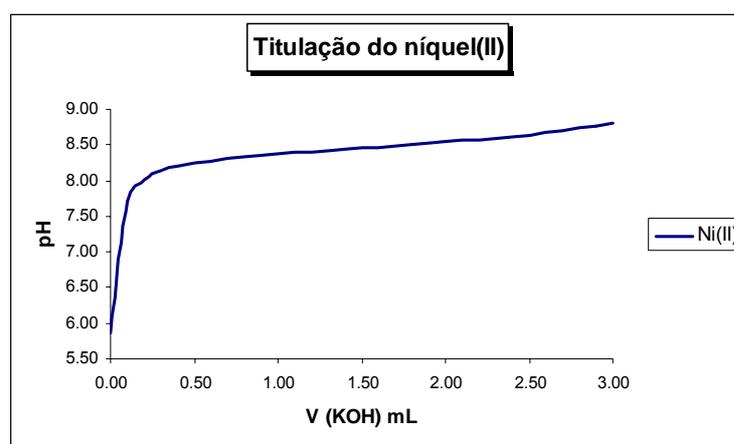


Figura 10 Curva de titulação potenciométrica do nitrato de níquel(II) em 25°C e $I=0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KNO_3).

As constantes de hidrólise do níquel(II) foram calculadas pelo programa HYPERQUAD-2000, fornecendo os seguintes valores:

$$\log \beta \text{ Ni(OH)} = -9,48 \pm 0,01 / -9,87 [45]$$

$$\log \beta \text{ Ni(OH)}_3 = -25,48 \pm 0,01$$

$$\log \beta \text{ Ni(OH)}_2 = -17,90 \pm 0,04$$

$$\log \beta \text{ Ni(OH)}_4 = -34,59 \pm 0,01$$

A primeira constante de hidrólise do níquel(II) foi retirada da referência: N. Milic, Z. Bugarcic, M. Vasic; *Bull. Soc. Chim. Beograd.*, 44, 209 (1981) [45].

A validação das curvas de titulação potenciométrica experimental e teórica se encontra na figura 11, onde há sobreposição das curvas, e por tanto, as constantes de formação obtidas das espécies hidrolisadas de níquel(II) foram satisfatórias.

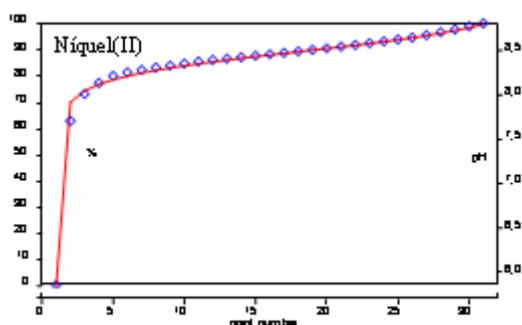


Figura 11 Curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para o níquel(II) em solução.

6.3.1.

Constantes de formação dos sistemas binários de Ni(II)

A partir dos dados obtidos nas titulações potenciométricas dos sistemas binários, foi possível calcular os valores das constantes de formação das espécies resultantes da complexação do níquel(II) com os aminoácidos estudados (tabela 4).

Tabela 4 Constantes de formação ($\log \beta$) dos complexos binários de Ni(II). Os valores com as referências são aqueles encontrados na literatura.

Espécies	$\log \beta$ (Gly)	$\log \beta$ (Ser)	$\log \beta$ (Asp)	$\log \beta$ (Gaa)
NiL	$6,05 \pm 0,01 / 5,90$ [46]	$6,46 \pm 0,01 / 6,0$ [47]	$9,59 \pm 0,01 / 8,49$ [42]	$6,01 \pm 0,01 / 6,01$ [44]
NiLH	10,67	$12,08 \pm 0,02$	$12,97 \pm 0,01$	$13,31 \pm 0,01$
NiLH ₂	-	-	15,02	$23,90 \pm 0,01$
NiL(OH)	$-1,25 \pm 0,01$	$-1,05 \pm 0,03$	$4,71 \pm 0,01$	$-1,85 \pm 0,01$
NiL(OH) ₂	-12,40	$-10,64 \pm 0,06$	$-1,44 \pm 0,01$	$-10,55 \pm 0,01$
NiL(OH) ₃	$-18,96 \pm 0,01$	$-19,73 \pm 0,03$	$-10,81 \pm 0,02$	$-21,08 \pm 0,06$
NiL(OH) ₄	$-28,67 \pm 0,03$	$-28,66 \pm 0,02$	$-20,19 \pm 0,07$	$-29,89 \pm 0,06$
Ni ₂ L ₂ (OH) ₂	$-0,08 \pm 0,03$	$1,74 \pm 0,02$	10,42	$-0,83 \pm 0,01$

Analisando as constantes de formação das espécies NiGly e NiSer, foi constatado uma semelhança entre seu valores, indicando que a serina não utiliza o grupo hidroxila na esfera de coordenação.

Nas figuras 12, 13, 14 e 15, podem ser observadas as curvas de titulação potenciométrica dos sistemas binários de níquel(II) com glicina, serina, ácido aspártico e ácido guanidoacético.

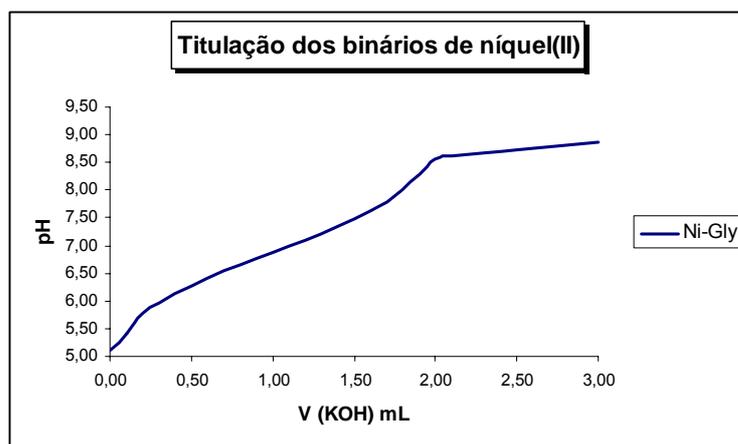


Figura 12 Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Ni(II)-Gly.

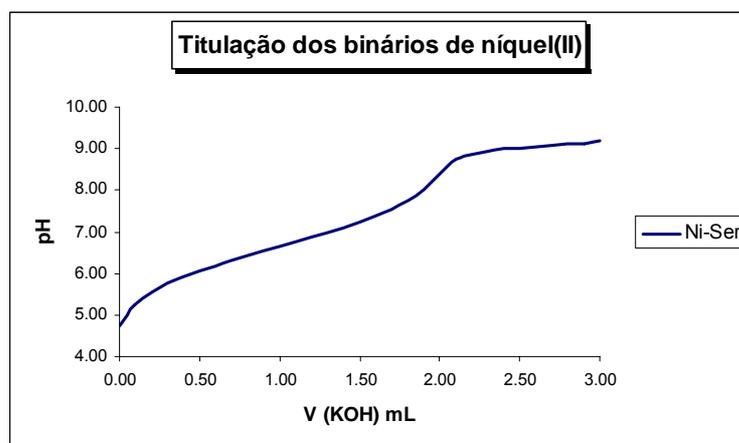


Figura 13 Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Ni(II)-Ser.

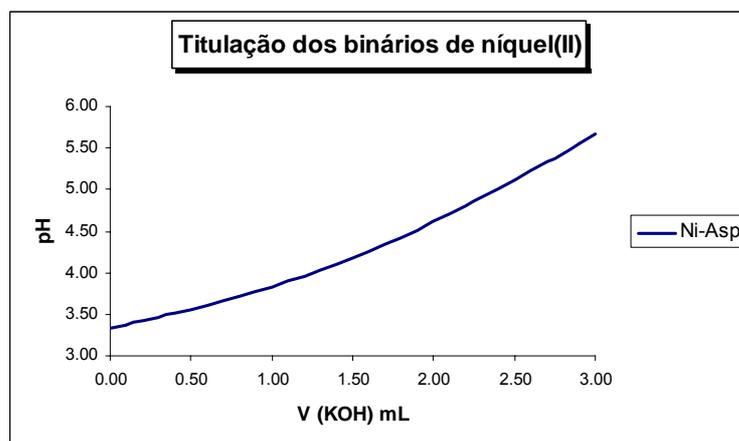


Figura 14 Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Ni(II)-Asp.

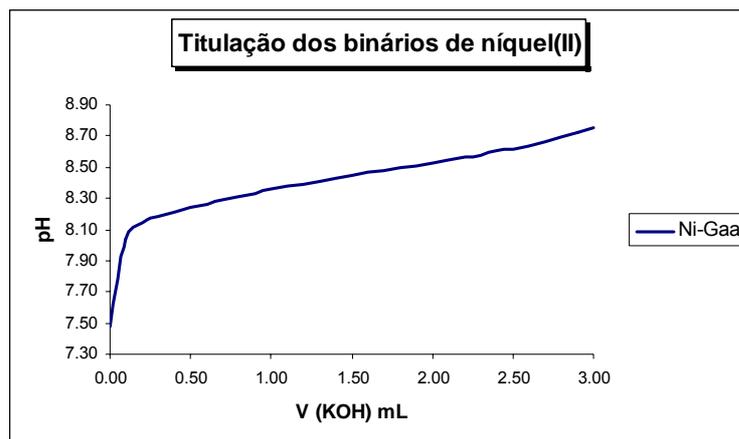


Figura 15 Curva de titulação potenciométrica do sistema binário Ni(II)-Gaa.

Comparando os sistemas binários de níquel(II), pode-se perceber que a curva de titulação do sistema Ni-Gaa apresenta um pH inicial maior que os outros sistemas binários, indicando que o ácido guanidoacético não sofreu desprotonação apreciável antes da titulação, portanto, os complexos protonados do tipo NiGaaH e NiGaaH₂ apresentam elevadas concentrações no início da titulação.

As curvas de titulação dos sistemas Ni-Gly e Ni-Ser, são semelhantes, assim como os valores das constantes de formação (a coordenação do cátion metálico pela hidroxila da serina não ocorre).

O sistema Ni-Asp apresenta uma curva de titulação distinta das outras, sendo esta mais baixa em todos os valores de pH, indicando que seus grupamentos ácidos estão livres (desprotonados), tornando o ligante mais passível de se coordenar ao cátion.

6.3.2.

Estudo da distribuição de espécies dos complexos de Ni(II)

Com os valores dos logaritmos das constantes de formação global determinados dos sistemas binários de níquel(II), foi feita a distribuição de espécies em função do pH, utilizando-se o programa HYSS, figura 16. Nessas curvas podem ser observados os intervalos de pH onde cada espécie complexada predomina.

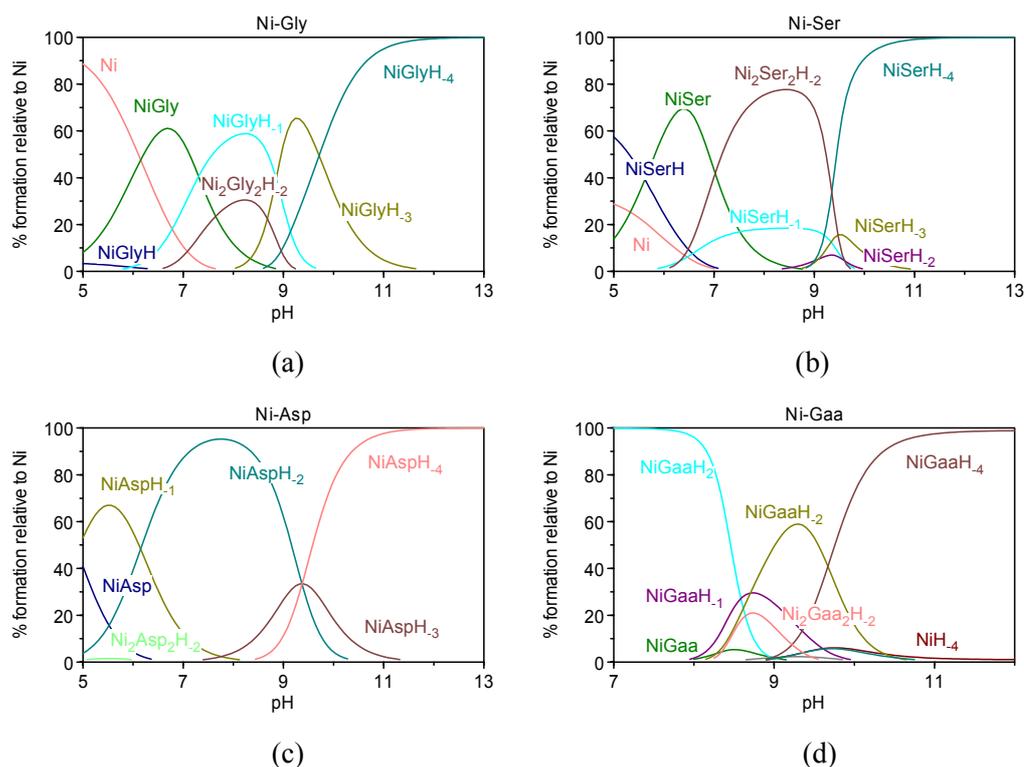


Figura 16 Distribuição de espécies referentes aos sistemas binários de níquel(II).

Nos gráficos de distribuição de espécies acima, somente no sistema envolvendo ácido aspártico (figura c) não há presença de espécies complexadas protonadas de níquel(II) ao longo da titulação. No sistema Ni-Gaa (figura d), a espécie protonada NiGaaH₂ predomina desde o início da titulação até pH aproximadamente 8,5. As espécies desprotonadas NiGly e NiSer apresentam comportamento semelhante com maior concentração em pH aproximadamente 6,5, e desaparecendo em meio básico (pH ~ 9). Com relação aos outros sistemas, as espécies desprotonadas não são relevantes ao longo da titulação. As espécies hidrolisadas dos sistemas envolvendo glicina e serina passam a predominar acima de pH biológico, enquanto que acima de pH 5 as espécies hidrolisadas de NiAsp já predominam, e as espécies hidrolisadas de NiGaa somente são maioria acima de pH 8,5. Em valores de pH maiores que 10, a espécie hidrolisada do tipo NiL(OH)₄ é predominante em todos os sistemas.

6.3.3. Validação das curvas de titulação dos sistemas binários de Ni(II)

Na figura 17, as curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para os sistemas binários de níquel(II), foram satisfatórias, e por isso, as constantes de formação obtidas dos complexos foram boas.

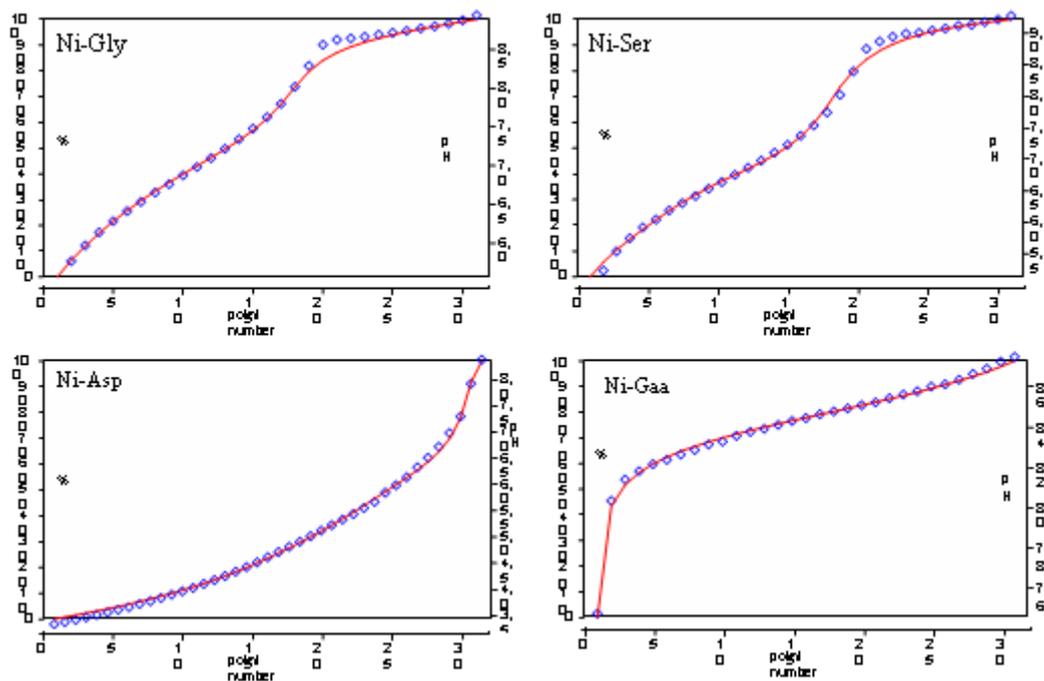


Figura 17 Curvas de titulação experimental e teórica para os sistemas binários de níquel(II).

6.4.

Estudo dos sistemas ternários de Co(II) e de Ni(II)

Os sistemas foram estudados por titulação potenciométrica na proporção M-L₁-L₂ (1:1:1).

6.4.1.

Constantes de formação dos sistemas ternários de Co(II)

A partir dos dados obtidos nas titulações potenciométricas dos sistemas ternários, foi possível calcular os valores das constantes de formação das espécies resultantes da complexação do cobalto(II) com os aminoácidos, assim como as constantes de interação entre os ligantes (tabela 5).

Tabela 5 Constantes de formação ($\log \beta$) das espécies ternárias dos sistemas de Co(II).

Espécies	Gly-Ser	Gly-Asp	Gly-Gaa	Ser-Gaa
(L ₁ L ₂)	6,44 ± 0,01	6,64 ± 0,02	7,52 ± 0,01	7,07 ± 0,01
(L ₁ L ₂)H	15,05 ± 0,01	15,14 ± 0,01	17,39 ± 0,03	17,72 ± 0,01
(L ₁ L ₂)H ₂	21,85 ± 0,02	22,05 ± 0,01	24,05 ± 0,04	24,72 ± 0,01
Co(L ₁ L ₂)	10,19 ± 0,01	10,72 ± 0,01	10,66 ± 0,05	12,53 ± 0,02
Co(L ₁ L ₂)H	18,04 ± 0,01	18,39 ± 0,01	20,31 ± 0,01	20,83 ± 0,02
Co(L ₁ L ₂)H ₂	24,64 ± 0,02	23,67 ± 0,09	26,04 ± 0,07	26,16 ± 0,08
Co(L ₁ L ₂)H ₁	0,62 ± 0,02	-0,10 ± 0,07	1,91 ± 0,02	3,13 ± 0,01
Co(L ₁ L ₂)H ₂	-9,21 ± 0,01	-9,34 ± 0,04	-8,86 ± 0,03	-8,10 ± 0,02

Foi encontrada uma semelhança entre as constantes de formação dos complexos CoGlySer, CoGlyAsp e CoGlyGaa, indicando que provavelmente há somente coordenação destes ligantes com o cobalto(II), pelos grupos carboxilato e amino.

Para se obter um quadro mais completo dos equilíbrios de formação dos complexos ternários, foram analisadas as curvas de titulação potenciométrica dos sistemas binários junto com a curva do seu respectivo sistema ternário (figuras 18, 19, 20 e 21). Com os valores dos logaritmos das constantes de protonação dos ligantes juntamente com os logaritmos das constantes de formação global das espécies binárias e ternárias (tabelas 3 e 5), foram feitas as curvas de distribuição de espécies em função do pH de cada sistema ternário.

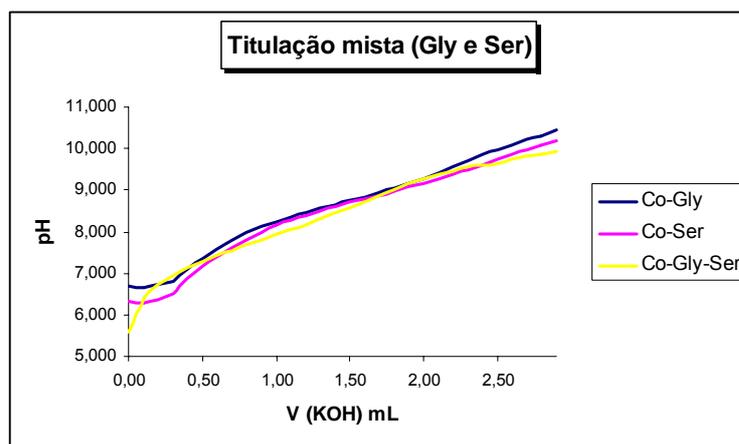


Figura 18 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Co-Gly-Ser.

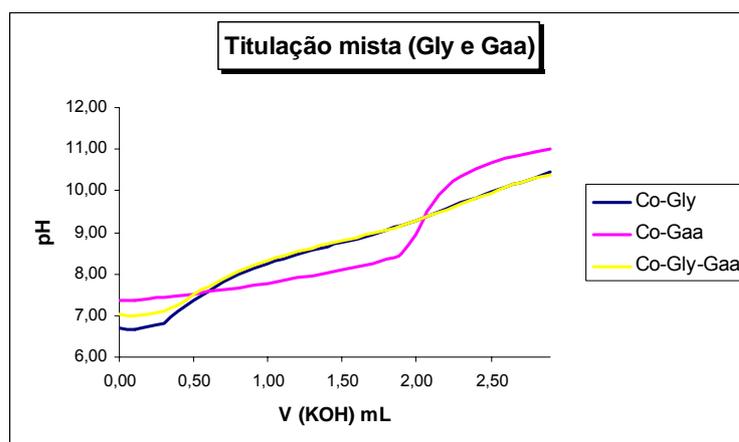


Figura 19 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Co-Gly-Gaa.

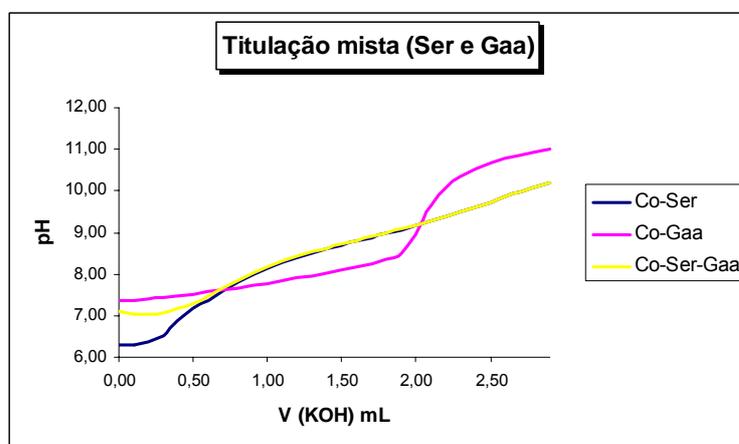


Figura 20 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Co-Ser-Gaa.

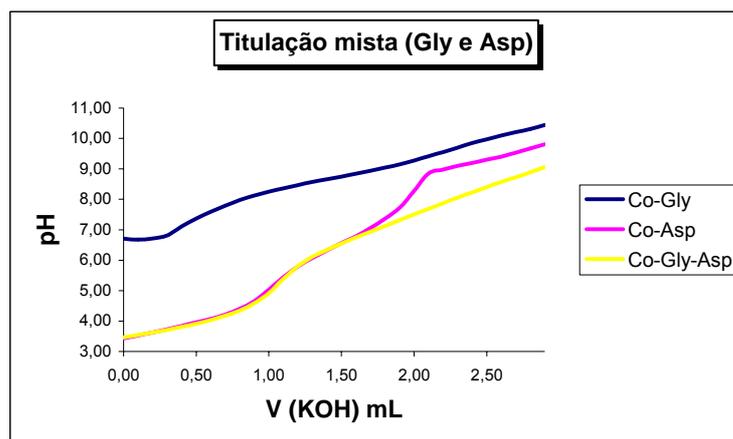


Figura 21 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Co-Gly-Asp.

Observando as curvas de titulação dos sistemas ternários Co-Gly-Gaa e Co-Ser-Gaa, verifica-se que no início de cada sistema, as curvas Co-Gly e Co-Ser estão mais deslocadas para baixo quando comparadas aos seus respectivos sistemas ternários com ácido guanidoacético. Após o início das titulações, há coincidência das curvas desses sistemas binários com o sistema ternário correspondente, indicando que os equilíbrios químicos são semelhantes. A análise do sistema Co-Gly-Asp e seus devidos binários, indicou uma coincidência das curvas de titulação Co-Asp e Co-Gly-Asp, demonstrando que inicialmente o sistema binário Co-Asp é formado com posterior interação da glicina. Analisando o sistema binário Co-Gaa que compõe ambos os sistemas ternários mencionados, percebemos que nos primeiros pontos da titulação, a curva se encontra acima das outras; o ácido guanidoacético não sofre apreciável desprotonação. No intervalo de $7,5 < \text{pH} < 9,2$, a curva do sistema Co-Gaa se encontra abaixo das outras. Pode-se prever a formação inicial do sistema binário Co-Gly e posterior interação do Gaa (sistema Co-Gly-Gaa), assim como a formação inicial do sistema binário Co-Ser e posterior interação do Gaa (sistema Co-Ser-Gaa).

Analisando o sistema ternário Co-Gly-Ser, pode ser observado que seus sistemas binários correspondentes apresentaram um comportamento semelhante ao longo das suas curvas de titulação. Durante a titulação, a curva do sistema ternário se encontra um pouco abaixo das curvas dos sistemas binários, sendo mais próxima da curva do sistema binário Co-Ser. Isto nos indica que primeiramente é formado o sistema binário Co-Ser para posterior formação do sistema ternário Co-Gly-Ser.

6.4.3. Validação das curvas de titulação dos sistemas ternários de Co(II)

Na figura 23, as curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para os sistemas ternários de cobalto(II), foram coincidentes, o que indica que os valores das constantes são bons.

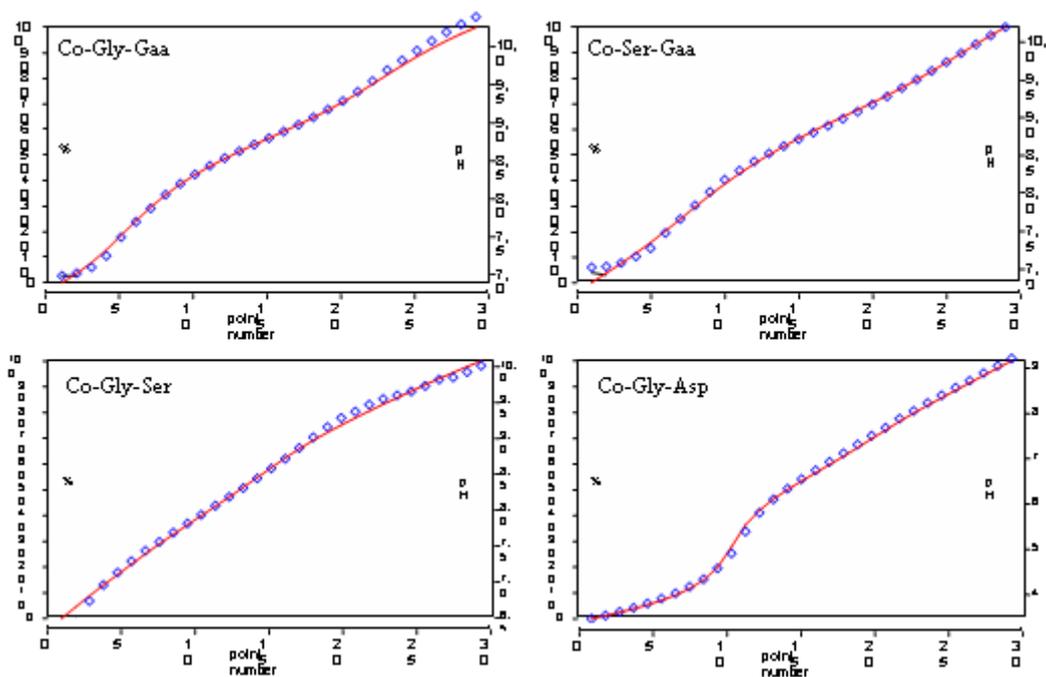


Figura 23 Curvas de titulação experimental e teórica para os sistemas ternários de cobalto(II).

6.4.4. Constantes de formação dos sistemas ternários de Ni(II)

A partir dos dados obtidos nas titulações potenciométricas dos sistemas ternários, foi possível calcular os valores das constantes de formação das espécies resultantes da complexação do níquel(II) com os aminoácidos, assim como as constantes de interação entre os ligantes (tabela 6).

Tabela 6 Constantes de formação ($\log \beta$) das espécies ternárias dos sistemas de Ni(II).

Espécies	Gly-Ser	Gly-Asp	Gly-Gaa	Ser-Gaa
(L ₁ L ₂)	6,44 ± 0,01	6,64 ± 0,02	7,52 ± 0,01	7,07 ± 0,01
(L ₁ L ₂)H	15,05 ± 0,01	15,14 ± 0,01	17,39 ± 0,03	17,72 ± 0,01
(L ₁ L ₂)H ₂	21,85 ± 0,02	22,05 ± 0,01	24,05 ± 0,04	24,72 ± 0,01
Ni(L ₁ L ₂)	12,60 ± 0,01	15,62 ± 0,06	12,03 ± 0,05	16,37 ± 0,03
Ni(L ₁ L ₂)H	18,90 ± 0,02	21,30 ± 0,02	23,30 ± 0,02	27,03 ± 0,01
Ni(L ₁ L ₂)H ₂	23,99 ± 0,04	25,61 ± 0,01	29,65 ± 0,01	33,11 ± 0,01
Ni(L ₁ L ₂)H ₁	4,83 ± 0,02	9,82 ± 0,04	3,93 ± 0,04	7,64 ± 0,02
Ni(L ₁ L ₂)H ₂	-6,67 ± 0,05	2,10 ± 0,07	-3,29 ± 0,01	-1,48 ± 0,01

Para se obter um quadro mais completo dos equilíbrios de formação dos complexos ternários, foram analisadas as curvas de titulação potenciométrica dos sistemas binários junto com a curva do seu respectivo sistema ternário (figuras 24, 25, 26 e 27). Com os valores dos logaritmos das constantes de protonação dos ligantes juntamente com os logaritmos das constantes de formação global das espécies binárias e ternárias (tabelas 4 e 6), foram feitas as curvas de distribuição de espécies em função do pH de cada sistema ternário.

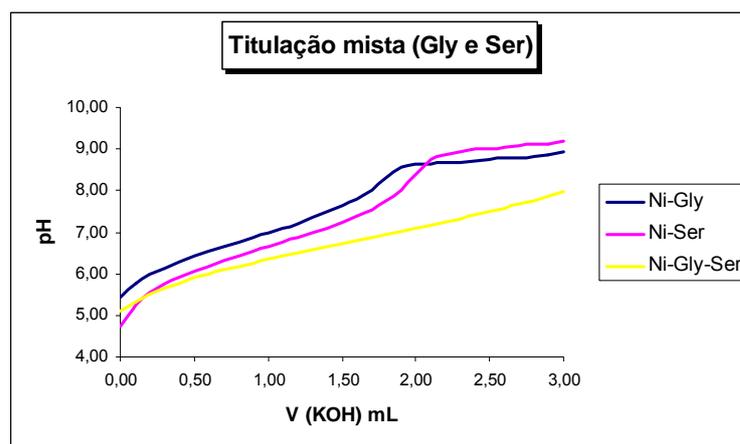


Figura 24 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Ni-Gly-Ser.

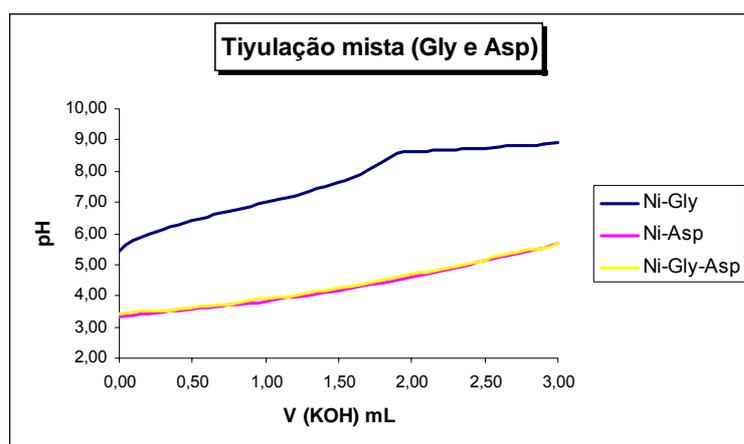


Figura 25 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Ni-Gly-Asp.

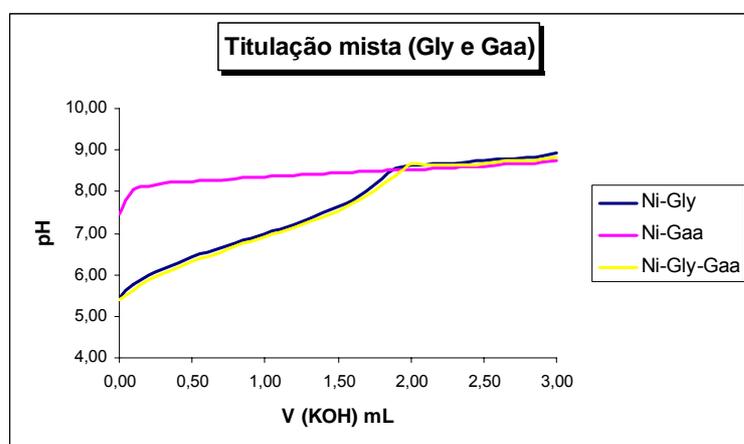


Figura 26 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Ni-Gly-Gaa.

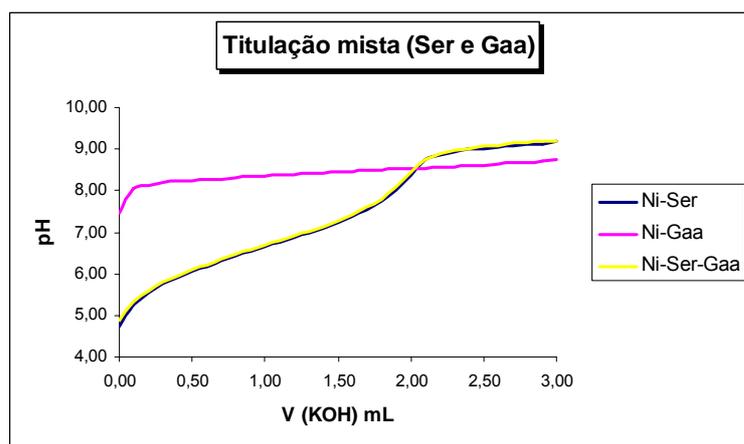


Figura 27 Curvas de titulação dos sistemas binários e do sistema ternário Ni-Ser-Gaa.

Observando as curvas dos sistemas ternários Ni-Gly-Gaa e Ni-Ser-Gaa, pode-se perceber que ao longo da titulação, as curvas dos sistemas binários Ni-Gly e Ni-Ser estão sobrepostas as suas respectivas curvas dos sistemas ternários que contém o ligante ácido guanidoacético. Isto significa que os equilíbrios químicos pertinentes a esses sistemas binários com os seus respectivos ternários, são parecidos. A curva do sistema binário Ni-Gaa presente em ambos os sistemas ternários mencionados, se encontra deslocada acima das outras curvas ao longo do pH. Pode-se prever a formação inicial do sistema binário Ni-Gly e posterior interação do Gaa (sistema Ni-Gly-Gaa), assim como a formação inicial do sistema binário Ni-Ser e posterior interação do Gaa (sistema Ni-Ser-Gaa).

Analisando o sistema ternário Ni-Gly-Asp, pode-se perceber que a curva do sistema binário Ni-Asp se sobrepõe à curva do seu sistema ternário ao longo da titulação, ao passo que a outra curva (Ni-Gly) se encontra deslocada a cima das duas outras. Inicialmente é originado o sistema binário Ni-Asp para posterior formação do sistema ternário Ni-Gly-Asp. Analisando os sistemas binários com o seu respectivo sistema ternário de Ni-Gly-Ser, pode-se perceber que inicialmente o sistema binário Ni-Ser apresenta um valor de pH mais baixo que a do sistema ternário Ni-Gly-Ser e que ambas as curvas praticamente caminham juntas até pH ~ 6,3, indicando que primeiramente é formado o sistema binário Ni-Ser e em seguida é formado o sistema ternário. A curva do sistema binário Ni-Gly, começa em um valor de pH mais alto que os outros sistemas até pH ~ 8,7, demonstrando que antes da titulação, a sua formação somente acontece quando o sistema ternário estiver sido formado.

6.4.5.

Estudo da distribuição de espécies dos sistemas ternários de Ni(II)

Com os valores dos logaritmos das constantes de formação global determinados dos sistemas ternários de níquel(II), foi feita a distribuição de espécies em função do pH, utilizando-se o programa HYSS, figura 28. Nessas curvas podem ser observados os intervalos de pH onde cada espécie complexada predomina.

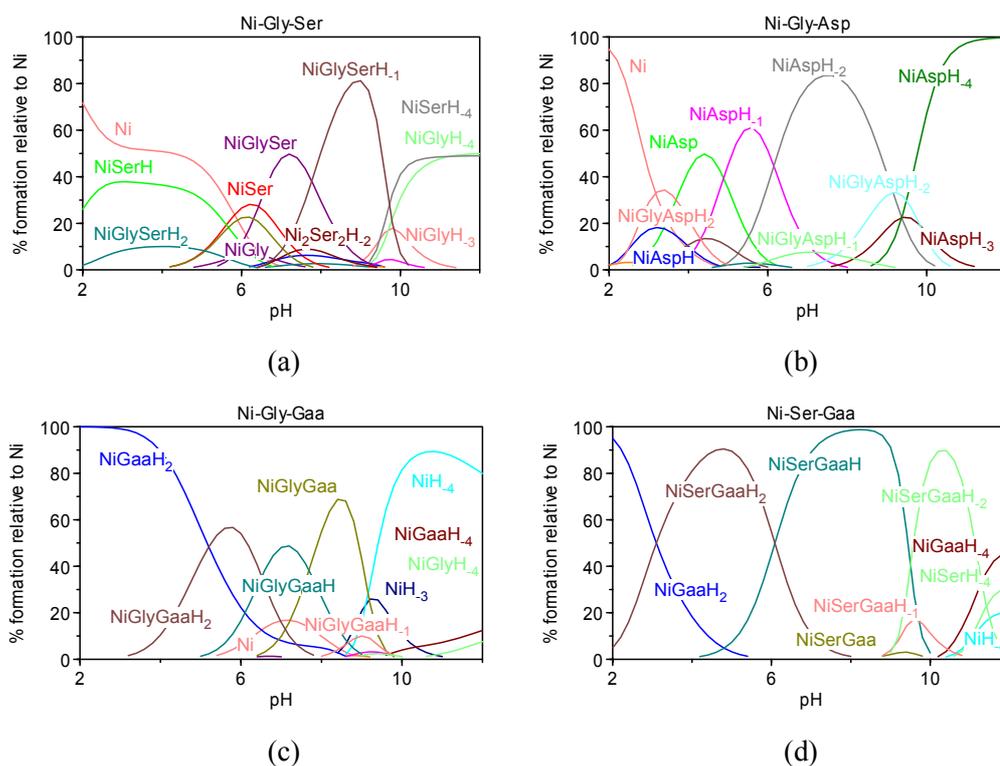


Figura 28 Distribuição de espécies referentes aos sistemas ternários de níquel(II).

Nos diagramas de distribuição de espécies em função do pH para os sistemas ternários de níquel (II) contendo ácido guanidoacético (figuras c e d), pode-se observar a predominância da espécie binária protonada NiGaaH₂ abaixo de pH 4. Em pH biológico, o sistema Ni-Gly-Asp (figura b) apresenta somente espécies hidrolisadas, enquanto que os outros sistemas ternários estudados, as respectivas espécies ternárias (NiGlySer, NiGlyGaaH e NiSerGaaH) predominam. Acima de pH 10, as espécies ternárias praticamente desaparecem, formando espécies binárias hidrolisadas.

6.4.6. Validação das curvas de titulação dos sistemas ternários de Ni(II)

Na figura 29, as curvas de titulação potenciométrica teórica e experimental para os sistemas ternários de níquel(II), foram coincidentes, e por isso, as constantes de formação obtidas dos complexos foram boas.

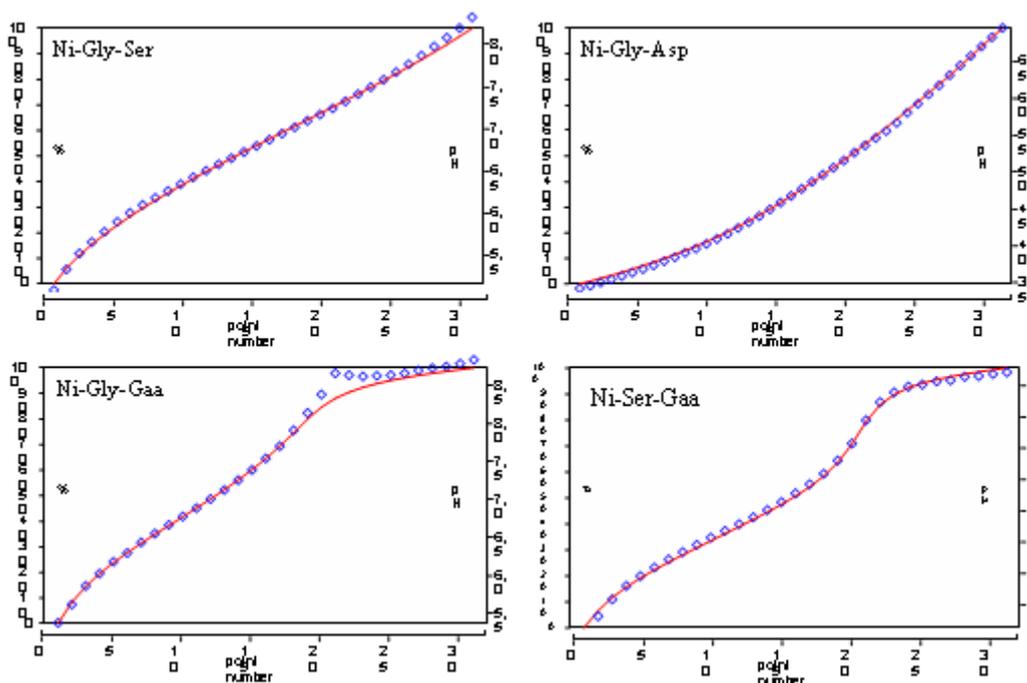


Figura 29 Curvas de titulação experimental e teórica para os sistemas ternários de níquel(II).

O gráfico relacionado ao sistema Ni-Gly-Gaa apresentou uma pequena discrepância entre os valores de pH experimental e simulado na faixa onde há inflexão da curva, o que pode ocorrer por ser uma faixa instável de pH. Entretanto, isto não afeta muito o resultado final das constantes de estabilidade.