

Efeito do solvente na formação de complexos no sistema Fe(III)/azoteto

Adriano C. Pimenta* (PG), José F. de Andrade (PQ), Fernando G. Martins (PG) e Valdir R. Balbo (TC)

Depto. de Química – FFCLRP / USP Av. Bandeirantes, 3900 CEP: 14040-901 Ribeirão Preto - SP

*apimenta@usp.br

Palavras Chave: Solvente orgânico, Ferro, Azoteto.

Introdução

Estudos de equilíbrio de complexos metálicos em solução são importantes para a compreensão e discussão de diversos fatores, como, por exemplo: construção de diferentes tipos de série de estabilidade; desenvolvimento de métodos de separação e determinação e, especificação de íons metálicos.

Vários fatores afetam a formação de complexos em solução como, por exemplo: pH, temperatura, força iônica e solvente.

Dando continuidade a uma linha de pesquisa, neste trabalho, a complexação do sistema ferro-III/azoteto em meio aquoso-orgânico foi estudada para avaliar a formação dessas espécies sob diferentes forças iônicas: 1,00; 2,00 e 3,00 mol L⁻¹ e em presença de diferentes solventes: tetraidrofurano, acetona e p-dioxano.

Resultados e Discussão

Os parâmetros necessários para o cálculo das constantes de formação foram obtidos potenciometricamente por meio de variações de pH, cujo método baseia-se na competição entre o metal e o íon hidrogênio pelo ligante⁽¹⁻³⁾.

Tais parâmetros foram preliminarmente tratados pelo método de Leden e, posteriormente, refinados com alguns programas computacionais visando à caracterização das espécies e a determinação dos valores das constantes globais (formação) dos complexos coexistentes no sistema Fe(III)/N₃⁻.

Os valores das constantes de estabilidade foram determinados em meios contendo 20 % (v/v) de solvente orgânico e forças iônicas de 1,00; 2,00 e 3,00 mol L⁻¹, a 20 °C.

A **Tabela I** apresenta os resultados finais desses valores para os meios aqui estudados: acetona e dioxano, e para meios contendo THF, estudados anteriormente.

Constata-se que:

- até quatro espécies complexas estáveis: [Fe(N₃)₂]²⁺, [Fe(N₃)₂]⁺, [Fe(N₃)₃] e [Fe(N₃)₄]⁻ podem coexistir tanto em meios contendo acetona quanto naqueles contendo p-dioxano;

- somente as três primeiras espécies foram detectadas (evidenciadas) em meio contendo tetraidrofurano,
- os valores das constantes de formação são maiores para os meios contendo acetona e dioxano, exceto para os meios com força iônica de 2,00 mol L⁻¹, nos quais o THF pode estar favorecendo a interação entre Fe³⁺ e N₃⁻.

Tabela I. Valores de constantes condicionais de formação [$\beta_n / (\text{mol L}^{-1})^{-n}$] para diferentes solventes orgânicos (20 %, v/v) e diferentes forças iônicas

Solvente		Força iônica / mol L ⁻¹		
		1,00	2,00	3,00
Acetona	β_1	3,85x10 ⁴	6,96x10 ³	1,17x10 ⁴
	β_2	3,10x10 ⁷	1,50x10 ⁷	7,67x10 ⁷
	β_3	1,18x10 ¹⁰	3,81x10 ⁹	2,32x10 ¹⁰
	β_4	4,29x10 ¹¹	1,57x10 ¹²	4,79x10 ¹³
p-Dioxano	β_1	4,83x10 ⁴	7,43x10 ³	1,25x10 ⁴
	β_2	1,10x10 ⁷	1,81x10 ⁷	7,35x10 ⁷
	β_3	6,83x10 ¹⁰	4,71x10 ⁹	3,52x10 ¹⁰
	β_4	6,72x10 ¹¹	3,91x10 ¹²	6,17x10 ¹³
THF*	β_1	1,24x10 ⁴	2,94x10 ⁴	1,37x10 ⁴
	β_2	6,66x10 ⁶	6,14x10 ⁷	1,52x10 ⁷
	β_3	9,11x10 ⁸	2,75x10 ¹⁰	5,92x10 ⁹

* Valores determinados anteriormente.

Os resultados indicam que, para meios contendo THF (20 %, v/v), o solvente está atuando como ligante na esfera de coordenação do íon metálico, visto que somente três espécies mononucleares foram evidenciadas nesses meios.

Conclusões

Acetona e p-dioxano têm influências semelhantes sobre o sistema ferro-III/azoteto, devido aos valores muito próximos das constantes de formação nesses meios. O tetraidrofurano está competindo com o ligante na esfera de coordenação do íon metálico (solvatação). A força iônica influencia bastante na formação dos complexos, independente do solvente orgânico estudado.

Agradecimentos

CNPq

¹ Pimenta, A. C.; Andrade, J. F.; Rufino, O. P.; Martins, F. G.; Lourenço, L. M.; Castro, J. R. M. e Balbo, V. R., 12.º ENQA (2003).

² Pimenta, A. C.; Andrade, J. F.; Martins, F. G.; Lourenço, L. M.; Castro, J. R. M. e Balbo, V. R., 27.ª RASBQ (2004).

³ Pimenta, A. C.; Andrade, J. F.; Martins, F. G.; e Balbo, V. R., 28.ª RASBQ (2005).