

polação linear por adição de padrão é uma alternativa importante para a análise de traços de substâncias em misturas complexas, em que existe a dificuldade experimental de se encontrar um padrão interno apropriado para o método da padronização interna.

#### AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à FINEP pelo apoio financeiro.

#### ARTIGO

### TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS NO ESTUDO DE EQUILÍBRIOS EM SOLUÇÃO\*.

M. Molina e C.B. Melios

*Instituto de Química – UNESP, Caixa Postal 174; 14800 – Araraquara (SP)*

Recebido em 3/2/88

#### ABSTRACT

Trends and prospects in the study of equilibria in solution.

The need for speciation of metal-ion complexes in multicomponent systems such as biological fluids, soils, fresh water, sea water, waste water, drains, etc. has grown substantially in recent years. As a consequence there has been much interest for reliable equilibrium data as well as for procedures that would allow stability constants of metal complexes measured at a given experimental condition, to be used at any other condition, in so far as solvent, ionic strength and temperature are concerned. The main approaches previously devised to attain this goal-together with their usefulness and limitations-are briefly discussed.

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. The experimental procedure enables, amongst other favourable features, a) to perform a large number of measurements at high speed, for each investigated system, b) more precise and accurate results, c) the simultaneous use of several techniques, including the more recently developed ones.

#### I – INTRODUÇÃO

No período de 1945-1975, principalmente, um grande número de pesquisadores devotou esforços no sentido de

#### REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> Snyder, L.R.; Kirkland, J.J.; "Introduction to Modern Liquid Chromatography" (2nd ed.), John Wiley, N. York (1979) p. 571.
- <sup>2</sup> Johnson, E.; Stevenson, R.; "Basic Liquid Chromatography", Varian Associates, Palo Alto (1978) p. 241.

determinar as constantes de equilíbrio da protonação dos mais diferentes tipos de ligantes, as constantes referentes à sua interação com a maioria dos íons metálicos, bem como as associadas à hidrólise destes cátions<sup>1-4</sup>.

Em consequência, um considerável acervo de parâmetros termodinâmicos acumulou-se e continua se acumulando na literatura, produção que, atualmente, está mais confinada a grupos especializados no setor, o que confere maior confiabilidade aos resultados. Esses parâmetros encontram-se, em sua maior parte, reunidos em compilações não críticas<sup>2</sup> e também selecionados criticamente<sup>1,3</sup>.

Considerações a respeito da utilidade dos dados existentes sobre equilíbrios em solução são de grande importância. Têm sido consideráveis, porém pouco frutíferos, até o momento, os esforços da comunidade química que opera no campo no sentido de padronizar as condições experimentais com a finalidade de que os resultados obtidos para diferentes sistemas pudessem ser diretamente comparados. As tentativas neste sentido têm esbarrado nas mais diferentes dificuldades do tipo prático, de maneira que a situação atual na literatura é a da existência de uma considerável massa de dados obtidos nas mais diferentes condições experimentais (*i.e.*, as que convinhem a cada pesquisador, geralmente) de solvente, temperatura, força iônica e meio iônico, tornando-se tarefa difícil e, com frequência, praticamente impossível, interpolar e/ou extrapolar esses dados para determinadas condições práticas encontradas em ambientes reais ou para condições necessárias a qualquer usuário, com frequência interessado em correlacionar seus resultados com os de sistemas análogos, anteriormente investigados.

Assim sendo, o conhecimento da relação existente entre

\* Parte deste trabalho foi apresentado em Conferência Plenária proferida no IV Encontro Nacional de Química Analítica, São Paulo, Setembro de 1987.

as constantes de formação de todas as espécies complexas de um sistema com a força iônica e composição do meio reveste-se, atualmente, de importância fundamental. A escassez de estudos quantitativos no que se refere a interações fracas entre íons em solução aquosa, aliada à dificuldade de separar o efeito dessas interações daquele devido à força iônica explica, pelo menos em parte, a falta de um tratamento abrangente da dependência entre força iônica e coeficientes de atividade  $e$ , como consequência, da dependência entre força iônica e constantes de formação.

Nos últimos anos, em conexão com a premente e fundamental necessidade da especificação de complexos metálicos em diversos meios, *e.g.*, plasma sanguíneo, urina, águas marinhas, águas servidas, águas fluviais, solos, etc., visando-se, principalmente, o controle de poluentes, tóxicos e nutrientes, têm se processado alguns avanços na tentativa de se relacionar as constantes de formação de espécies complexas com a força e o meio iônicos, com a finalidade de corrigir, calcular ou prever valores dessas constantes para as mais diferentes condições, além de estimarem-se os correspondentes valores termodinâmicos, com razoável margem de confiabilidade. A disponibilidade de constantes termodinâmicas despertou acentuado interesse, notadamente nos últimos dez anos, tendo em conta que as mesmas são absolutamente necessárias para o estabelecimento de correlações visando uma compreensão mais profunda dos fatores fundamentais que influenciam a Química de Coordenação de metais e ligantes em solução aquosa<sup>5-8</sup>.

As tentativas de solução dos problemas acima relacionados têm se resumido, essencialmente, a três tipos de abordagem:

a) um grupo de pesquisadores<sup>9,10</sup> acha-se convencido de que o melhor método para o cálculo de constantes de estabilidade ainda desconhecidas, ou de difícil determinação experimental, deveria processar-se através do emprego de parâmetros atômicos fundamentais, o que exigiria um conhecimento perfeito (ou quase perfeito) dos fatores que operam durante a complexação. Esses pesquisadores reconhecem que tais cálculos são presentemente impossíveis e que não se tornarão viáveis em futuro próximo. Assim sendo, consideram como mais produtivo o procedimento que visa selecionar dados da literatura a diversas condições experimentais (quando existem) estabelecendo correlações práticas necessárias para a determinação de correções e/ou previsões para sistemas não investigados experimentalmente.

b) Alguns grupos de pesquisadores<sup>11,12</sup> procuram estabelecer expressões matemáticas que relacionem os valores das constantes estequiométricas de estabilidade, determinadas por eles mesmos em diversas condições experimentais, com as correspondentes constantes termodinâmicas. Esses estudos estendem-se ainda a constantes selecionadas da literatura, para diversos sistemas, com o propósito principal de demonstrar a aplicabilidade dos procedimentos propostos.

c) Existem outros pesquisadores<sup>13</sup> que utilizam a teoria

da Interação Específica de Brønsted, calculando os coeficientes de atividade iônica através da equação

$$\log f_i = \frac{Z_i^2 AI^{1/2}}{1 + 1,5I^{1/2}} + \sum_k \epsilon(i, k, I) \cdot m_k$$

onde  $A$ ,  $I$  e  $\epsilon(i, k)$  representam, respectivamente, um dos termos constantes da equação de Debye-Hückel, a força iônica e os coeficientes que quantificam todas as interações entre os íons  $i$  e  $k$  de uma solução do íon  $k$  de molaridade  $m_k$ . Os coeficientes  $\epsilon(i, k, I)$  são calculados, geralmente, a partir de dados experimentais obtidos especificamente com essa finalidade.

Em relação ao primeiro grupo pode-se dizer que, da maneira como vem sendo abordado o problema, configura-se uma tarefa ingente. Por outro lado, apesar do pioneirismo e utilidade da iniciativa, falta-lhe, além de suporte teórico, um acervo adequado de resultados confiáveis para considerável número de sistemas básicos que permitam prever e/ou corrigir constantes de sistemas que envolvam tanto íons metálicos como ligantes estruturalmente relacionados com aqueles cujas constantes de formação puderam ser determinadas experimentalmente<sup>9,10</sup>.

A proposta do segundo grupo constitui-se em avanço em relação à anterior. Contudo, os autores não parecem estar revelando um critério definido na escolha dos sistemas investigados. Por outro lado, utilizam as equações de Debye-Hückel e de Davies<sup>14</sup>, próprias para soluções puras de eletrólitos, sem considerar o efeito salino ocasionado pelo eletrólito suporte. Constata-se que fatores de correção significativamente diferentes são propostos por Martell *et al*<sup>9</sup> e por Sammartano *et al*<sup>12</sup>, para a estimativa de constantes termodinâmicas associadas a idênticos sistemas. Especificamente, para os sistemas binários que encerram íons de metais alcalino-terrosos e acetato os fatores de correção fornecidos pelos dois grupos de pesquisadores são substancialmente divergentes<sup>9,12g</sup>.

A proposta do terceiro grupo<sup>3,13</sup> apresenta uma fundamentação físico-química mais sólida do que a dos grupos anteriores; coeficientes de interação, entretanto, acham-se disponíveis, até o momento, quase que exclusivamente para a complexação entre alguns íons metálicos e ligantes inorgânicos simples, não se observando, nos últimos anos, tendência significativa quanto à expansão dos dados existentes.

Por outro lado, deve-se ressaltar a necessidade do emprego das mais diversas técnicas e da obtenção de número de medidas suficiente para se obter o máximo de informações confiáveis a respeito de cada sistema. Essa necessidade conflita com a relativa lentidão inerente à maior parte dos métodos de determinação de constantes de formação, pelo menos da maneira como vêm sendo utilizados. Neste sentido, parece-nos conveniente a consideração de algumas técnicas que vêm sendo desenvolvidas e utilizadas durante a última década e a realização de uma proposta concreta onde podem ser incorporadas as potencialidades das mesmas, com uma abordagem teórica, ao nosso ver, mais correta e realista.

## II – PROPOSTA PARA O ESTUDO DA DEPENDÊNCIA ENTRE AS CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE ESPÉCIES COMPLEXAS E A FORÇA IÔNICA DO MEIO, EM SOLUÇÕES AQUOSAS.

### II.1. Constantes de protonação de ligantes

Suponhamos o equilíbrio de protonação (as cargas são omitidas para simplificar):



ao qual estão associadas uma constante termodinâmica e uma estequiométrica de formação (correspondente a uma determinada força iônica) relacionadas pela expressão:

$$T_{K_{1,H}} = K_{1,H} \frac{f_{HL}}{f_H \cdot f_L} \quad (1)$$

Através de considerações extratermodinâmicas podemos admitir que para alguns íons<sup>15</sup>:

$$\log f_i = A_i I^{1/2} + B_i I + C_i I^{3/2} + D_i I^2 + \dots = \phi_i(I) \quad (2)$$

ou que, para outros,

$$\log f_i = \frac{A_i I^{1/2}}{1 + B_i I^{1/2}} + C_i I + D_i I^{3/2} + \dots = \phi'_i(I) \quad (2')$$

onde  $A_i$ ,  $B_i$  etc., são parâmetros empíricos ou semi-empíricos da relação entre o coeficiente molar de atividade do íon  $i$  e a força iônica,  $\phi_i(I)$ . O tipo de relação adequada a cada íon, em particular, (2) ou (2'), pode ser decidido pelo grau de ajuste aos dados experimentais. Para o caso de espécies neutras deve ser utilizado outro tipo de relação<sup>15</sup>.

Da (1):

$$\log K_{1,H} - \log T_{K_{1,H}} + \log f_H + \log f_L - \log f_{HL} \quad (3)$$

Das (2) ou (2') e (3):

$$\log K_{1,H} \phi_H(I) = \log T_{K_{1,H}} + \phi_L(I) - \phi_{HL}(I) \quad (4)$$

o valor da constante  $K_{1,H}$  pode ser determinado experimentalmente, utilizando-se um método adequado ao sistema em estudo. Também o de  $\phi_H(I)$  é acessível experimentalmente, a partir de medidas de força eletromotriz de uma célula potenciométrica que utilize um eletrodo de vidro<sup>16</sup>. Assim, dispondo-se de dados de  $\log K_{1,H}$  e  $\phi_H(I)$ , determinados a suficientes valores de  $I$ , pode ser montado um sistema de equações independentes do tipo da (4) que permitirá a determinação dos coeficientes de  $\phi_L(I)$  e  $\phi_{HL}(I)$  e o valor de  $\log T_{K_{1,H}}$ . Em certos casos, o problema poderá ser simplificado sempre que disponha de um eletrodo reversível, sensível à espécie  $L$ , que permitirá a determinação prévia de  $\phi_L(I)$ .

Generalizando, para o caso de um ligante poliprotonado, a equação seria:

$$\begin{aligned} \log K_{n,H} - \phi_H(I) - \phi_{H_{n-1}L}(I) &= \\ &= \log T_{K_{n,H}} - \phi_{H_nL}(I) \end{aligned} \quad (5)$$

onde, as funções  $\phi_{H_{n-1}L}(I)$ , para  $n = 1, 2, \dots$ , são, respectivamente,  $\phi_L(I)$ ,  $\phi_{HL}(I)$ , etc. À medida em que estas funções vão sendo determinadas (para cada valor de  $I$ ), podem ser colocadas no primeiro membro da equação (5), permitindo o cálculo de  $\log T_{K_{n,H}}$  e  $\phi_{H_nL}(I)$ , de maneira similar à descrita para o caso de ligantes monoprotonados.

### II.2. Constantes de formação de complexos metálicos simples e mononucleares

Suponhamos o equilíbrio (omitindo-se as cargas):



ao qual, similarmente, estão associadas uma constante termodinâmica e outra estequiométrica de formação (correspondente a um determinado valor de  $I$ ), relacionadas pela expressão:

$$T_{K_1} = K_1 \frac{f_{ML}}{f_M \cdot f_L} \quad (6)$$

O tratamento proposto é, essencialmente, o mesmo que o acima descrito para o caso das constantes de protonação. Portanto, pode ser deduzida a equação,

$$\log K_1 - \phi_0(I) - \phi_L(I) = \log T_{K_1} - \phi_1(I) \quad (7)$$

e, em geral, para a formação de espécies sucessivas:

$$\log K_n - \phi_{n-1}(I) - \phi_L(I) = \log T_{K_n} - \phi_n(I) \quad (8)$$

onde, para os valores  $n = 0, 1, 2, \dots$ , correspondem as funções  $\phi_0(I)$ ,  $\phi_1(I)$ ,  $\phi_2(I)$ , etc. A função  $\phi_0(I)$ , correspondente ao íon metálico  $M$ , pode ser determinada independentemente, mediante o uso de eletrodo íon-seletivo adequado (se existir), de maneira similar à indicada para a determinação da função  $\phi_H(I)$ .

Com a equação (8) podem ser calculados, a partir de valores experimentais de  $\log K_n$ ,  $\phi_0(I)$  e  $\phi_L(I)$ , (determinados a suficiente número de valores de  $I$ ), e por um processo iterativo de equações simultâneas, não só as constantes termodinâmicas das espécies  $ML_n$ , mas também, os parâmetros das correspondentes funções  $\phi_n(I)$ . É provável que sistemas mistos possam ser tratados combinando os valores de  $K_n$ ,  $T_{K_n}$  e  $\phi_n(I)$  dos sistemas simples de que estão compostos, no primeiro membro das correspondentes equações, ficando no segundo apenas as funções  $\phi(I)$  das espécies mistas.

Do acima exposto, pode-se deduzir que este caminho pode levar ao conhecimento completo do sistema, o que permitirá a interconversão de valores de constantes de equilíbrio do sistema estudado para qualquer valor de  $I$ , dentro do intervalo estudado. Experiências preliminares<sup>17</sup> visando-se a determinação de  $\phi_H(I)$ , para soluções de  $HClO_4$  e

NaClO<sub>4</sub> (5 valores de I entre 0,1 e 3 M), utilizando a equação (2) conduziram a um polinômio de 3º grau em  $\sqrt{I}$ , com um desvio quadrático médio de 0,18. Tentativas de ajuste da equação de Davies<sup>14</sup>,

$$\log f_H = \frac{AI^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} + CI \quad (9)$$

(que coincide com a de Brønsted se o coeficiente C for considerado como sendo o coeficiente da interação específica entre os íons H<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>), sem fixar nenhum dos parâmetros, levaram a um ajuste muito pior (d.q.m. >> 0,18) e a um valor de B aproximadamente nulo (da ordem de 0,0001), com o qual a equação acima ficou transformada em,

$$\log f_H = AHI^{1/2} + CHI \quad (10)$$

que corresponde a uma forma reduzida da equação (2), à qual foi imposto o grau 2, o que pode explicar o aumento do d.q.m. .

### III. ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DE INTERESSE DOS MÉTODOS ANALÍTICOS AUTOMÁTICOS DE FLUXO CONTÍNUO.

Uma das características dos métodos por fluxo contínuo não segmentado (FNS) é que, geralmente, no momento em que a amostra chega ao detector, não foram atingidos nem o equilíbrio físico (homogeneização), nem o químico. Assim sendo, são duplamente cinéticos e, portanto mais seletivos, se bem que menos sensíveis que os correspondentes métodos manuais<sup>18</sup>. Se pensarmos numa reação de formação de complexos em solução, ou de protonação de um ligante (normalmente estudada por métodos potenciométricos e espectrofotométricos), poderíamos deduzir, a partir da afirmação acima, que o estudo do sistema não poderia ser abordado por técnicas de fluxo que impliquem no uso de eletrodos íon seletivos, como o eletrodo de vidro, que medem, na realidade, atividades iônicas. Não obstante, definindo-se certas condições experimentais, podem ser feitas medidas reprodutíveis que levam à obtenção de constantes condicionais dos equilíbrios do sistema.

Em alguns casos, a determinação de constantes condicionais de um equilíbrio por métodos FNS pode ser vantajosa, inclusive, em relação aos métodos convencionais, como foi demonstrado por Rios, Luque de Castro e Valcárcel<sup>18,19</sup>, estudando a protonação de ligantes passíveis de hidrólise durante o tempo normal de uma determinação manual. As condições experimentais fixadas foram a força iônica, a temperatura e a calibração do eletrodo de vidro, fazendo circular soluções tampão à mesma velocidade de fluxo que a velocidade de trabalho. Todas as variáveis FIA foram otimizadas. No caso de 6-metilpicolinaldeído azina, por exemplo, os autores obtiveram curva com uma única inflexão, correspondente à protonação do citado composto, enquanto que por procedimento manual obtiveram três inflexões, a primeira e a última das quais ocorrendo a valo-

res extremos de pH, que podem ser atribuídas, segundo os autores, à hidrólise do composto catalisada pelos íons H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup>, e não a outras duas protonações, como anteriormente tinha-se pensado<sup>19</sup>. A diferença entre os resultados obtidos pelo método FIA e pelo de "Stopped-Flow" se deve ao fato de que o primeiro é um método em que a cinética do processo permite a realização da medida antes que exista hidrólise em dimensão apreciável.

#### III.1. Sistemas fechados

As configurações fechadas de fluxo contínuo constituem-se em alguns dos precursores não cromatográficos das técnicas FIA<sup>20</sup>. Alguns exemplos deste tipo de sistemas são os propostos por Bergmeyer e Hagen<sup>21</sup> e por Mottola *et al.*<sup>22,23</sup>; em todos eles existe um recipiente (que pode ser termostatizado) ligado por um tubo, em circuito fechado, a uma série de aparelhos, alguns deles reatores e outros detectores. O fluxo contínuo através do tubo é mantido por uma bomba peristáltica inserida no circuito.

Além das vantagens comuns aos métodos de fluxo (economia de reagentes, rapidez e reprodutibilidade das medidas, velocidade de amostragem, etc.), são características importantes dos sistemas fechados, entre outras:

- a) detecção contínua,
- b) possibilidade de determinações repetitivas (multidetecção),
- c) possibilidade de emprego de solventes voláteis e/ou higroscópicos,
- d) possibilidade do emprego simultâneo de diversas técnicas.

#### III.2. Sistemas abertos-fechados

Em 1985 foi proposto um novo tipo de configuração FNS<sup>24</sup>, inicialmente aberta para circulação exclusivamente do fluido carregador ("carrier"), mas que é fechada através de uma válvula adequada logo depois da injeção, aprisionando a amostra num sistema fechado, sendo assim forçada a passar repetitivamente por um único detector, obtendo-se no registrador uma série de sinais transientes, cada vez menos intensos, à medida em que a amostra vai se dispersando no "carrier".

Este tipo de configuração apresenta algumas das características da anterior (b, c), assim como a possibilidade de poder-se somar os sinais obtidos, aumentando a sensibilidade, ou de se escolher algum dos menos intensos, permitindo o trabalho com soluções mais concentradas. O número de picos obtido por amostra é uma função do volume da mesma, da velocidade de fluxo e do comprimento do reator. Por outro lado, o perfil dos máximos ou dos mínimos constitui-se numa curva cinética (cinética da dispersão da amostra no "carrier") que permite a aplicação de métodos cinéticos convencionais (a velocidade inicial é proporcional à concentração da amostra), assim como a determinação da ordem do processo e da constante de velocidade.

#### IV. TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO EM PROCEDIMENTOS DE FLUXO, DE INTERESSE PARA O ESTUDO DE EQUILÍBRIOS DE COMPLEXOS METÁLICOS.

Um aspecto interessante dos métodos FNS é o de poder incorporar técnicas analíticas de separação, campo que vem tendo um interesse crescente nos últimos anos<sup>25</sup>. Assim, podemos citar:

- extração líquido-líquido
- precipitação contínua (com ou sem redissolução do precipitado)
- troca iônica

Uma característica interessante comum às três técnicas é a de permitirem a pré-concentração da amostra, o que aumenta a sensibilidade no sistema detector. A troca iônica apresenta uma vantagem em relação a outros processos de separação, qual seja a de permitir mudar a composição iônica da solução sem a necessidade de se introduzir na mesma substâncias indesejáveis.

Das três técnicas, a extração líquido-líquido e a troca iônica têm sido utilizados para a determinação de constantes de formação de complexos em solução desde longa data<sup>26</sup>.

Na extração líquido-líquido deve ser usado um solvente orgânico imiscível, no qual uma das espécies do sistema,  $ML_C$  (onde  $C$  é um valor particular de  $n$ ), seja bem mais solúvel do que em água. Para que isto possa acontecer, a espécie deve ser neutra ou deve poder formar um par iônico solúvel na fase orgânica. Neste caso (e sempre para sistemas simples e mononucleares):

$$q_M = \frac{(C_M)_S}{C_M} = (Kd)_C \frac{\beta_C [L]^C}{\sum_0^N \beta_n [L]^n} = (Kd)_C \cdot \alpha_C \quad (11)$$

onde:  $q_M$  = razão de distribuição de  $M$  entre o solvente,  $S$ , e a solução aquosa.

$(Kd)_C$  = coeficiente de partição da espécie  $ML_C$ .

$(C_M)_S$  = mol/l de  $M$ , extraídos da solução inicial.

$C_M$  = concentração total de  $M$  na solução aquosa original.

$\alpha_C$  = grau de formação da espécie  $ML_C$ .

Assim, medindo-se  $q_M$ , como função de  $[L]$ , podem ser determinados os parâmetros  $(Kd)_C$  e  $\beta_n$ . A técnica é inferior, geralmente, à potenciometria (quando existem eletrodos reversíveis adequados), mas equivalente à espectrofotometria, *p.e.*, com a qual, além de  $\beta_n$ , também devem ser determinadas as absorvidades molares das espécies,  $\epsilon_n$ . Em alguns casos, especialmente quando a concentração do sistema é muito baixa, pode superar inclusive a potenciometria, por causa da pré-concentração que pode ser conseguida na extração.

Apesar de que os equilíbrios de metais e ligantes com resinas de troca iônica, em meio aquoso, podem fornecer informações valiosas a respeito das espécies que eles formam entre si, a troca iônica (assim como a extração por

solventes) tem sido muito pouco usada com a finalidade de se determinar constantes de formação de complexos em solução. Quando se trata de um trocador catiônico, serão adsorvidas as espécies de carga positiva (+ $C$ ) dentre as diferentes espécies  $ML_n$  ( $n = 0, 1, 2 \dots$ ). Nesse caso:

$$q_M = \frac{(C_M)_R}{C_M} = \frac{\sum_0^{+C} (Kd)_n \beta_n [L]^n}{\sum_0^N \beta_n [L]^n} = \frac{\sum_0^{+C} (Kd)_n \cdot \alpha_n}{\sum_0^N \beta_n [L]^n} \quad (12)$$

onde:  $q_M$  = razão de distribuição de  $M$  entre a resina,  $R$ , e a solução aquosa.

$(Kd)_n$  = coeficiente de distribuição da espécie  $ML_n$ .

$(C_M)_R$  = mol/l de  $M$  adsorvidos na resina, da solução inicial.

Também aqui, a partir de pares de valores experimentais de  $q_M$  vs.  $[L]$ , podem ser obtidos os de  $(kd)_n$  e  $\beta_n$ .

No caso de trocadores aniônicos, a situação é mais complicada porque, além das espécies complexas aniônicas, podem ser absorvidos o ânion do ligante e o do eletrólito suporte. Conseqüentemente, não se pode usar um meio de força iônica ajustada (a não ser em casos particulares) e, portanto, os coeficientes de atividade não podem ser controlados.

Uma perspectiva interessante para a determinação de constantes de formação de sistemas complexos parece ser oferecida pelo acoplamento da troca iônica (separação e pré-concentração) com espectrometria de absorção atômica (AAS), em processos de fluxo contínuo. Em 1982, Cantwell *et al.*<sup>27</sup> propuseram um método de fluxo contínuo para determinar a concentração de íon metálico livre em solução, que consiste em fazer passar a solução por uma coluna de troca iônica com resina catiônica, até que a concentração metálica no efluente fosse igual à inicial ("breakthrough"), lavar com água, eluir com eluente adequado, e detectar o metal eluído por AAS. O método foi aplicado para a determinação da capacidade complexante de ligantes fortes em esgotos. Posteriormente, o mesmo grupo<sup>28</sup> conseguiu melhorar sensivelmente o método utilizando microcolunas de resina acopladas diretamente ao nebulizador do espectrofotômetro de AA. A resina utilizada foi a Dowex 50W-X8, de 200-400 mesh. Foram estudadas colunas com 2,3 e 7 mm. de comprimento da camada de resina e 1,5 mm. de diâmetro interno contendo, aproximadamente, 0,8 mg de resina por mm. de coluna. O sistema estudado foi o Cu (II)-EDTA, sendo a força iônica ajustada com  $NaNO_3$ .

Soluções de diversas proporções  $[EDTA] / [Cu^{+2}]$  foram passadas pela coluna. Depois de lavada com água, a coluna era eluída com solução de EDTA e o efluente introduzido diretamente no nebulizador. Como a única espécie comple-

xa formada é aniônica ( $\text{CuY}^{-2}$ ), somente o íon  $\text{Cu}^{+2}$  é adsorvido de forma que, no registrador integrador, obtêm-se picos agudos cujas áreas são proporcionais às respectivas concentrações em íon  $\text{Cu}^{+2}$ . Com ajuda de soluções padrão de íon  $\text{Cu}^{+2}$  puro, pode ser aplicada a equação:

$$[\text{Cu}^{+2}]_{\text{amostra}} = [\text{Cu}^{+2}]_{\text{padrão}} \left( \frac{\text{área pico amostra}}{\text{área pico padrão}} \right) \quad (13)$$

Desta forma, uma vez otimizadas as variáveis do processo, o método se torna tão seletivo para o íon  $\text{Cu}^{+2}$  que, de acordo com a afirmação dos autores, transforma o espectrofotômetro AA num verdadeiro "sensor íon-seletivo".

Em 1985, Růzicka *et al.*<sup>29</sup> deram um passo à frente no desenvolvimento da mesma idéia; estudando também o sistema Cu(II)-EDTA, desenvolveram uma configuração FIA incorporando uma minicoluna de resina quelante em linha com um espectrofotômetro de AA. Quando a solução em estudo é passada pelo sistema, o íon  $\text{Cu}^{+2}$  livre é adsorvido enquanto que o complexo  $\text{CuY}^{-2}$  passa livremente através da coluna e é detectado pelo espectrofotômetro AA, obtendo-se o pico correspondente. Após a eluição ( $\text{HNO}_3$ ), obtém-se o pico do  $\text{Cu}^{+2}$  originalmente livre, que estava adsorvido na coluna, conseguindo-se, assim, a especificação do sistema. O segundo pico aparece mais estreito e intenso que o primeiro porque a eluição num volume bem menor que a amostra introduzida, provocou a pré-concentração do  $\text{Cu}^{+2}$  adsorvido e porque a dispersão da zona eluída é menor que a da zona do cobre complexado, no ponto de detecção.

O pH das soluções foi mantido constante com tampão acetato. Vários tipos de resinas foram testados: Chelex 100, 8-quinolinol imobilizado em vidro poroso e resina 122, 60-100 mesh (produzida pelo Instituto de Engenharia Química da China Oriental). Esta última, constituída de uma resina fenólica com grupos funcionais de ácido salicílico, foi a que forneceu melhores resultados.

Em geral, usa-se um trocador iônico que não deve competir excessivamente com o ligante do sistema pelo íon metálico. No caso dos trocadores estudados pelos autores, o 8-quinolinol imobilizado reteve até 30% do íon  $\text{Cu}^{+2}$ , enquanto que a resina 122 reteve apenas 1%. Segundo os autores, esta competição pode ser explorada, utilizando vários trocadores de diferentes capacidades quelantes, para o estudo de soluções contendo complexos metálicos de diferentes estabilidades. Finalmente, configurações semelhantes, mas com detecção indireta por AAS, também podem ser desenvolvidas para o estudo de sistemas constituídos por ânions (ou mesmo aminoácidos) que formem complexos estáveis com íons metálicos. Esse estudo encontra-se em andamento, segundo afirmação dos autores.

Similarmente, muito provavelmente, podem ser desenvolvidos procedimentos baseados em métodos de precipitação contínua, com detector de AA, desde que possa ser encontrado um ânion que forme com o íon metálico um precipitado de composição definida, de tal forma que possa ser deduzida uma equação (similar às 11 e 12)

envolvendo produtos de solubilidade (PS) e  $\beta_n$ , como parâmetros.

## V. PROPOSTA DE SISTEMA DE MEDIDAS

É fundamental ter-se em conta que 82% dos 108 elementos químicos conhecidos são metais podendo, portanto, formar compostos de coordenação com muitos dos 100.000 compostos orgânicos atualmente produzidos e utilizados em todo o mundo (além dos orgânicos naturais e dos inorgânicos). Conclui-se assim, que é impossível a determinação experimental de todas as possíveis interações metal-ligante. Mesmo considerando-se apenas os íons metálicos de ocorrência mais frequente (ou de maior importância prática) e os ligantes simples com átomos doadores mais comuns (oxigênio, nitrogênio e enxofre), o número de sistemas a investigar já é enorme, sem contar as repetições no estudo de cada sistema, quando se pretende estudar a influência da força iônica.

Esses fatos evidenciam a grande importância de se desenvolver procedimentos capazes de conduzir à determinações de constantes de estabilidade para os mais variados sistemas, com razoável margem de confiabilidade, de modo a permitir, principalmente, a especificação de metais em estudos ambientais e biológicos, contribuindo no esforço que vem sendo intensificados nos últimos anos<sup>4,6,8-10</sup>. Para que esse desenvolvimento possa ser viabilizado, torna-se necessário o estudo de um número significativo dos sistemas mais representativos, do ponto de vista prático, de modo a se obter os parâmetros e sua dependência com a composição do meio, o que implica em:

- 1) obtenção de grande número de medidas.
- 2) aumento da rapidez do processo global.
- 3) aumento da precisão das medidas, tendo em vista, principalmente, a acumulação de erros inerentes ao processo iterativo de cálculo, proposto no item II.
- 4) utilização simultânea de diversas técnicas.
- 5) aumento da exatidão dos resultados.

Neste sentido, estamos também propondo um processo que combina métodos descontínuos tradicionais com técnicas de fluxo (Fig. 1). Na célula potenciométrica (reservatório) pode ser introduzido um eletrodo de referência e vários indicadores (p.e., um eletrodo de vidro e um eletrodo íon-seletivo do íon metálico em estudo) conectados, através de um comutador, a um medidor de força eletromotriz (2) com uma precisão de  $\pm 0,1$  mV.

A solução problema está continuamente circulando através do sistema fechado (impulsionada por uma bomba peristáltica comum) no qual poderão estar inseridos em linha detectores contínuos não destrutivos (4) como espectrofotômetro comum ou, melhor ainda, espectrofotômetro de diodos em série, espectrofluorímetro, etc. A utilização de espectrofotômetros de diodos em série (DAD) oferece uma perspectiva extremamente interessante, porque permite medidas de absorbância a centenas de valores de comprimentos de onda num tempo muito curto (0,01 - 0,1 seg.) e

gravar na memória do seu microprocessador todos os dados para posterior utilização, incluindo seleção de dados por técnicas quimiométricas.

Do sistema fechado podem ser retiradas, através de uma válvula de injeção (5), amostras da solução para serem injetadas num sistema FIA. Como reatores do sistema (6) podem ser utilizados diversos instrumentos, principalmente aqueles baseados em técnicas de separação, acima descritas.

Detectores tradicionalmente usados em FIA (7) podem ser utilizados também, sempre de acordo com as características do sistema em estudo. É nossa opinião, porém, que a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), especial-

mente nas suas modalidades de partição e de troca iônica, é a técnica que oferece melhores perspectivas de sucesso, reunindo as funções de reator e detector no sistema FIA, desde que sejam utilizados os detectores adequados. Na cromatografia iônica, p.e., costuma-se utilizar um condutômetro, o que tem acarretado uma série de problemas com a alta contribuição dos eletrólitos não analisados por se tratar de um detector não seletivo. Apesar de que esses problemas vêm sendo superados (colunas supressoras, que precisam de regeneração periódica, supressores de fibra, que operam continuamente e, mais recentemente, a substituição de supressores mediante o uso de trocadores de baixa capacidade e de eluentes selecionados, de bai-

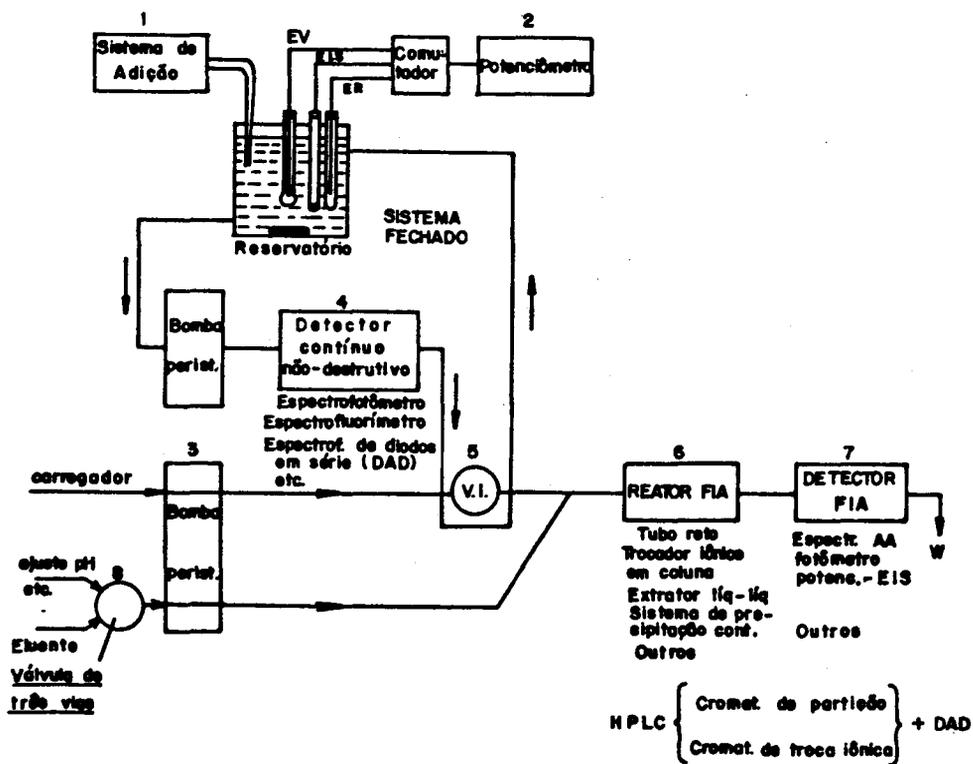


Figura 1. Esquema de dispositivo combinando métodos contínuos e descontínuos para o estudo de equilíbrios em solução.

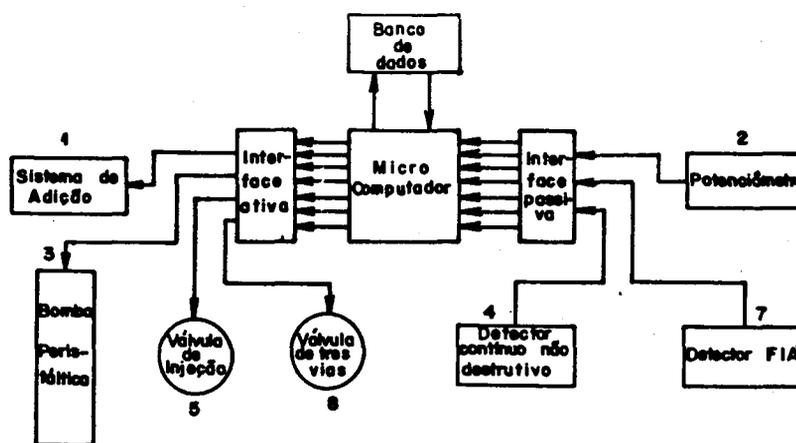


Figura 2. Esquema para a automatização do sistema representado na Fig. 1.

xa condutância equivalente<sup>30</sup> e de um método fotométrico indireto<sup>31</sup> que permite a separação dos analitos), seria interessante também a utilização de AAS e DAD, para aumentar ao máximo as possibilidades de detecção e quantificação de todas as espécies presentes na amostra injetada.

Finalmente, o conjunto todo representado na Fig. 1 pode ser totalmente monitorado por um microcomputador (Fig. 2) que, uma vez terminadas as medidas programadas, poderá realizar os cálculos necessários a partir dos dados armazenados no banco de dados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (Procs. 87/0368-1 e 87/0214-4) e do CNPq (Proc. 30.5632/78). Um dos autores (M.M.) agradece ao Prof. Miguel Valcárcel Cases e à sua equipe (Universidade de Córdoba, Espanha) pela amigável acolhida e pelas proveitosas discussões versando sobre partes dos assuntos tratados no presente trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Martell, A.E.; Smith, R.M.; "Critical Stability Constants", Vols. 1-5, Plenum Press, New York, 1974-1982.
- 2 Sillén, L.G.; Martell, A.E.; "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special Publication N° 17 (1964) and Special Publication N° 25 (1971), The Chemical Society, London; b) Perrin, D.D.; "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Part B: Organic Ligands, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- 3 Baes, C.F.; Mesmer, R.E.; "The Hydrolysis of Cations", Wiley, New York, 1976.
- 4 Brown, P.L.; Sylva, R.N.; Ellis, J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985), 723.
- 5 Ashurst, K.G.; Hancock, R.D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977), 1701.
- 6 Hancock, R.D.; Marsicano, F.; *Inorg. Chem.* (1970) 17, 560; (1980) 19, 2709.
- 7 Nakani, B.S.; Hancock, R.D.; *J. Coord. Chem.* (1984), 13, 143.
- 8 Hancock, R.D.; "Factors Influencing the Coordination Chemistry of Metal Ions in Aqueous Solutions" in "Environmental Inorganic Chemistry" (K.J. Irgolic; A.E. Martell; Eds.), Verlag Chem., Deerfield Beach, Fl., 1985, pp. 117-133.
- 9 Martell, A.E.; Smith, R.M.; Motekaitis, R.J.; *Inorg. Chim. Acta* (1985), 99, 207; (1985), 103, 73.
- 10 Martell, A.E.; Motekaitis, R.J.; Smith, R.M., "Speciation of Metal Complexes and Methods of Predicting Thermodynamics of Metal-Ligand Reactions" in "Environmental Inorganic Chemistry" (K.J. Irgolic; A.E. Martell, Eds.), Verlag Chem., Deerfield Beach, Fl., 1985, pp. 89-115.
- 11 a) Linder, P.W.; Murray, K.; *Talanta* (1982), 29, 377; b) Petrola, R.; Lampén, P.; Lindroos, S.; *Talanta* (1987), 34, 445.
- 12 Sammartano, S. et al.; a) *Trans. Met. Chem.* (1982), 7, 109; b) *Talanta* (1983), 30, 81; c) *Ann. Chim. (Rome)* (1983), 73, 741; d) *Trans. Met. Chem.* (1984), 9, 385; e) *Talanta* (1985), 32, 78; f) *Ann. Chim. (Rome)* (1985), 75, 115; g) *J. Chem. Research (S)* (1985), 42; (M) (1985), 629; h) *Anal. Chem.* (1985), 57, 2956; i) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985), 2353; j) *Talanta* (1987) 34, 593.
- 13 Biedermann, G.; Glaser, J.; *Acta Chem. Scand.* (1986), A40, 331.
- 14 Davies, C.W.; *J. Chem. Soc.* (1938), 2093; "Ion Association", Butterworths, London, 1961.
- 15 Gordon, J.E.; "The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions", Wiley, New York, 1975.
- 16 Molina, M.; Melios, C.; Tognolli, J.O.; Luchiari, L.C.; Jaffelici Jr., M.; *J. Electroanal. Chem.* (1979), 105, 237 e referências contidas nesse artigo.
- 17 Molina, M.; Melios, C.B.; Koyama, M.F., Magnani, R.; Pezza, L.; trabalho em andamento.
- 18 Valcárcel, M.; *Analyst* (1987), 112, 729.
- 19 Rios, A.; Luque de Castro, M.D.; Valcárcel, M.; *Anal. Chim. Acta* (1985), 171, 303.
- 20 Valcárcel Cases, M.; Luque de Castro, M.D.; "Análisis por Inyección en Flujo", Monte de Piedra y Caja de Ahorros de Córdoba, Córdoba (Espanha), 1984.
- 21 Bergmeyer, H.U.; Hager, H.; *Z. Anal. Chem.* (1972), 261, 383.
- 22 Ramasamy, S.M.; Iob, A.; Mottola, H.A.; *Anal. Chem.* (1979), 51, 1637.
- 23 Ramasamy, S.M.; Mottola, H.A.; *Anal. Chim. Acta* (1981), 127, 39.
- 24 Rios, A.; Luque de Castro, M.D.; Valcárcel, M.; *Anal. Chem.* (1985), 57, 1803.
- 25 Valcárcel, M.; Luque de Castro, M.D.; *J. Chromat.* (1987), 393, 3.
- 26 Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H.; "The Determination of Stability Constants", Mc Graw-Hill, New York, 1961.
- 27 Cantwell, F.F.; Nielsen, J.S.; Hruday, S.E.; *Anal. Chem.* (1982), 54, 1498.
- 28 Treit, J.; Nielsen, J.S.; Kratochvil, B.; Cantwell, F.F.; *Anal. Chem.* (1983), 55, 1650.
- 29 Milosavljević, E.B.; Růzicka, J.; Hansen, E.H.; *Anal. Chim. Acta* (1985), 169, 321.
- 30 Fritz, J.S.; Gjerde, D.J.; Becker, R.M.; *Anal. Chem.* (1980), 52, 1519.
- 31 Small, H.; Miller, T.E.; *Anal. Chem.* (1982), 54, 462.