



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo potenciométrico sobre a formação de complexos no sistema  
ferro (III)/azoteto, em meio não totalmente aquoso”**

Adriano César Pimenta

Tese apresentada à Faculdade de  
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da  
Universidade de São Paulo, como parte das exigências  
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:  
**Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2006



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo potenciométrico sobre a formação de complexos no sistema  
ferro (III)/azoteto, em meio não totalmente aquoso”**

Adriano César Pimenta

Tese apresentada à Faculdade de  
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da  
Universidade de São Paulo, como parte das exigências  
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:  
**Química**

Orientador: Prof. Dr. José Fernando de Andrade

RIBEIRÃO PRETO - SP

2006

### **Aprendi na vida que ...**

peixinhos dourados não gostam de gelatina;  
não dá para esconder brócolis no copo de leite;  
os pais podem dizer um monte de palavras que os filhos não podem;  
os professores sempre nos chamam quando não sabemos as respostas;  
os melhores amigos são os que sempre nos metem em confusão;  
quando se tem problemas na escola, tem-se mais, ainda, em casa;  
quando o quarto fica do jeito que se quer, a mãe manda arrumá-lo;  
não se deve descarregar frustrações no irmão menor, porque o pai tem  
frustrações maiores e mão mais pesada;  
não se deve elogiar a comida da mãe, quando estiver comendo algo que sua mulher preparou;  
pode-se fazer, num instante, algo que dará dor de cabeça a vida toda;  
quando os pais têm, finalmente, uma noite sem as crianças, passam a maior parte do tempo falando delas;  
casais que não têm filhos sabem melhor como você deve educar os seus;  
é mais fácil fazer amigos do que se livrar deles;  
mulheres gostam de ganhar flores, especialmente sem nenhum motivo;  
não se comete muitos erros com a boca fechada;  
existem duas coisas essenciais para um casamento feliz: contas bancárias e banheiros separados;  
a época que se precisa, realmente, de férias é justamente quando se acaba de voltar delas;  
sabe-se que alguém o ama quando sobram dois bolinhos e o maior fica para você;  
nunca se conhece bem os amigos até que se tire férias com eles;  
casar por dinheiro é a maneira mais difícil de consegui-lo;  
pode-se fazer alguém ganhar o dia, simplesmente, mandando-lhe um pequeno cartão;  
a qualidade do serviço de um hotel é diretamente proporcional à espessura das toalhas;  
crianças e avós são aliados naturais;  
quando se chega atrasado ao trabalho, o patrão chega cedo;  
o objeto mais importante de um escritório é a lata de lixo;  
é legal curtir o sucesso, mas não se deve acreditar muito nele;  
não se pode mudar o que passou, mas pode-se deixar pra lá;  
a maioria das coisas com que a gente se preocupa nunca acontece;  
todas as pessoas que dizem que “dinheiro não é tudo”, geralmente, têm muito;  
se esperarmos pela aposentaria para começar a viver, esperaremos tempo demais;  
quando as coisas vão mal, não se tem que ir com elas;  
ama-se menos do que deveria e,  
temos muito a aprender pois ...

**... viver é aprender a viver!**

(Autor desconhecido)

*“Aquele que tem fé, nunca está só.”*

Agradeço a **Deus** pela vida, saúde e força que não me deixam desistir da luta e dos meus ideais.

*“A família é o início de tudo.”*

Agradeço aos meus pais **Tomás** e **Celina**, ao meu irmão **Ricardo** e à minha cunhada **Dariane** por todo apoio, carinho e compreensão durante o tempo em que estive “ausente” para dedicar-me aos meus estudos.

Agradeço ao **Prof. Dr. José Fernando de Andrade (Zefer)** que acreditou e compartilhou os momentos fáceis e difíceis desta caminhada. A você que se tornou mestre e amigo, receba os méritos desta conquista tão sua quanto minha. Obrigado.

## Agradecimentos

---

---

*“O amigo é uma bênção que nos cabe cultivar no clima da gratidão.”*

Agradeço aos amigos de convívio diário:  
**Fernando, Roberta e Valdir** pela força e  
incentivos dados nessa caminhada.

## **AGRADECIMENTOS**

“Quase todos os nossos êxitos dependem, em parte, de outras pessoas.”

**(Luís Amaral)**

Aos companheiros de laboratório com quem convivi todos esses anos: **Ana Paula, Clayton, Cristina, Denise, Fernando, Jorge, Leandro, Olímpia e Valdir.**

Aos vizinhos do laboratório de Eletroquímica (Gisa) com quem também tive contato: **Carla, Demetrius, Fernando Carmona, Luciene, Luíza e Roberta.**

Às amigas **Daniela e Vânia**, com quem pude conviver durante todos esses anos e aprender muitas coisas.

Em especial ao **Fernando** pela força em alguns experimentos, ao **Leandro** pelos socorros com o computador e à **Roberta** pela ajuda nos textos e diagramação da Tese. **VALEU!**

Aos professores constituintes da Banca, pela disponibilidade e aceite em ler e avaliar este trabalho.

A todas as pessoas com que pude me relacionar, entre elas os professores, funcionários e alunos do Departamento de Química.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para execução deste trabalho.

Ao CNPq, pelo auxílio concedido.

Meu sincero **MUITO OBRIGADO** a todos.



*“O sucesso é a viagem, não o destino.  
A graça está em ir até lá.”*

## SUMÁRIO

GLOSSÁRIO .....	i
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iii
ÍNDICE DE TABELAS .....	v
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
I - INTRODUÇÃO .....	1
I.1 - Complexos metálicos .....	1
I.2 - Aspectos gerais .....	3
I.2.a - Ferro .....	3
I.2.b - Azoteto .....	4
I.2.c - Tetraidrofurano .....	5
I.2.d - Acetona .....	6
I.2.e - Dioxano .....	6
I.3 - Constantes de estabilidade ou de formação .....	7
I.4 - Constantes de estabilidade condicionais .....	8
I.5 - Funções empregadas na determinação de constantes de estabilidade .	9
I.5.a - Número médio de ligantes .....	9
I.5.b - Grau de complexação .....	10
I.5.c - Método gráfico de Leden .....	11
I.5.d - Grau de formação da espécie .....	12
I.6 - Determinação experimental de constantes de estabilidade .....	13
I.7 - Considerações gerais sobre métodos indiretos .....	14
II - OBJETIVOS .....	17

**III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

<b>III.1 - Reagentes e soluções .....</b>	<b>18</b>
<b>III.2 – Equipamentos, acessórios e vidrarias .....</b>	<b>19</b>
<b>III.3 - Estudos espectrofotométricos .....</b>	<b>19</b>
<b>III.4 - Estudo sobre o equilíbrio dos complexos formados .....</b>	<b>20</b>
<b>III.4.a - Tratamento do eletrodo combinado de vidro .....</b>	<b>20</b>
<b>III.4.b - Condicionamento do eletrodo combinado de vidro .....</b>	<b>21</b>
<b>III.4.c - Calibração do eletrodo combinado de vidro .....</b>	<b>21</b>
<b>III.4.d - Determinação da acidez livre da solução de metal .....</b>	<b>21</b>
<b>III.4.e - Equilíbrios no sistema ferro (III)/azoteto .....</b>	<b>22</b>
<b>III.5 - Programas computacionais para tratamento de dados .....</b>	<b>23</b>

**IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

<b>IV.1 - Estudos espectrofotométricos .....</b>	<b>24</b>
<b>IV.2 - Estudo sobre o equilíbrio dos complexos formados .....</b>	<b>26</b>
<b>IV.2.a - Condicionamento do eletrodo combinado de vidro .....</b>	<b>26</b>
<b>IV.2.b - Calibração do eletrodo combinado de vidro .....</b>	<b>27</b>
<b>IV.2.c - Determinação da acidez livre da solução de metal .....</b>	<b>29</b>
<b>IV.2.d - Equilíbrios no sistema ferro (III)/azoteto .....</b>	<b>30</b>
<b>IV.2.e - Determinação das constantes de formação global dos complexos ferro (III)/azoteto em meio contendo THF .....</b>	<b>43</b>
<b>IV.2.f - Determinação das constantes de formação global dos complexos ferro (III)/azoteto nos meios contendo acetona e p-dioxano .....</b>	<b>56</b>

<b>V - CONCLUSÕES .....</b>	<b>64</b>
-----------------------------	-----------

<b>VI - FUTUROS ESTUDOS .....</b>	<b>65</b>
-----------------------------------	-----------

<b>VII - APÊNDICE .....</b>	<b>66</b>
-----------------------------	-----------

<b>VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>80</b>
--	-----------

---

---

## GLOSSÁRIO

A	absorbância
$C_{\text{Fe}^{3+}}$	concentração analítica de ferro-III
$C_{\text{HClO}_4}$	concentração analítica de ácido perclórico
$C_L$	concentração analítica de ligante
$C_M$	concentração analítica de metal
$C_{\text{N}_3^-}$	concentração analítica de azoteto
E	potencial de eletrodo
$E^0$	potencial normal de eletrodo
EDTA	etilenodiaminotetracetato
$F_0(L)$	grau de complexação
$F_n(L)$	função subsidiária de Leden
$[\text{HN}_3]$	concentração de equilíbrio de ácido azotídrico
$K_n$	constante parcial de formação das espécies $\text{ML}_n$
L	ligante, litro
lim	limite
M	metal
$\text{mg L}^{-1}$	miligrama/litro
$\text{ML}_n$	complexos mononucleares
mL	mililitro
$\text{mmol L}^{-1}$	milimol/litro
$\bar{n}$	número médio de ligantes
$[\text{N}_3^-]$	concentração de equilíbrio de azoteto
ND	número doador
nm	nanômetro
pH	antilog da concentração hidrogeniônica
$\text{pK}_a$	antilog da constante de dissociação ácida
T	temperatura
THF	tetraidrofurano

---

---

UV	ultravioleta
V	volt, volume
<i>vs.</i>	<i>versus</i>
v/v	volume/volume
$\alpha_n$	grau de formação da espécie $ML_n$
$\beta_n$	constante global de formação da espécie $ML_n$
$\lambda$	comprimento de onda
$\mu$	força iônica
$\Sigma$	somatório
$\mu\text{mol L}^{-1}$	micromol/litro
[ ]	concentração de equilíbrio

---



---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Efeito da percentagem do solvente orgânico no sistema Fe (III)/N <sub>3</sub> <sup>-</sup> . .....	<b>25</b>
<b>Figura 2.</b> Gráfico representativo de $\Delta V/\Delta pH$ vs. $V_{\text{médio}}$ empregado na determinação da acidez livre da solução de Fe <sup>3+</sup> . .....	<b>30</b>
<b>Figura 3.</b> Variação do número médio de ligantes ( $\bar{n}$ ) em função da concentração de azoteto livre para as espécies complexas [Fe(N <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>3-n</sup> , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de 1,00 mol L <sup>-1</sup> . .....	<b>42</b>
<b>Figura 4.</b> Variação do número médio de ligantes ( $\bar{n}$ ), com valores refinados, em função da concentração de azoteto livre para as espécies complexas [Fe(N <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>3-n</sup> , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de 1,00 mol L <sup>-1</sup> . .....	<b>43</b>
<b>Figura 5.</b> Ajuste polinomial de grau 3 para a curva média de formação ( $\bar{n}$ vs. $\log [N_3^-]$ ) das espécies complexas [Fe(N <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>3-n</sup> , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de 1,00 mol L <sup>-1</sup> . .....	<b>44</b>
<b>Figura 6.</b> Extrapolação gráfica da curva F <sub>1</sub> (L) vs. [N <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] para obtenção de $\beta_1$ , no sistema Fe (III)/N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de 1,00 mol L <sup>-1</sup> . .....	<b>46</b>
<b>Figura 7.</b> Extrapolação gráfica da curva F <sub>2</sub> (L) vs. [N <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] para obtenção de $\beta_2$ e $\beta_3$ , no sistema Fe (III)/N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de 1,00 mol L <sup>-1</sup> . .....	<b>47</b>
<b>Figura 8.</b> Gráficos representativos da variação de $\beta$ em função da força iônica ( $\mu$ ) para diferentes percentagens de tetraidrofurano. ....	<b>51</b>
<b>Figura 9.</b> Diagramas de distribuição das espécies em equilíbrio no sistema Fe (III)/N <sub>3</sub> <sup>-</sup> em meio contendo 20 % (v/v) de THF, para diferentes forças iônicas. ....	<b>53</b>
<b>Figura 10.</b> Diagramas de distribuição das espécies em equilíbrio no sistema Fe (III)/N <sub>3</sub> <sup>-</sup> em meio contendo 30 % (v/v) de THF, para diferentes forças iônicas. ....	<b>54</b>
<b>Figura 11.</b> Diagramas de distribuição das espécies em equilíbrio no sistema Fe (III)/N <sub>3</sub> <sup>-</sup> em meio contendo 40 % (v/v) de THF, para diferentes forças iônicas. ....	<b>55</b>

- 
- 
- Figura 12.** Variação do número médio de ligantes ( $\bar{n}$ ), com valores refinados, em função da concentração de azoteto livre para as espécies complexas  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_n]^{3-n}$ , em solução com 20 % de acetona (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 56
- Figura 13.** Variação do número médio de ligantes ( $\bar{n}$ ), com valores refinados, em função da concentração de azoteto livre para as espécies complexas  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_n]^{3-n}$ , em solução com 20 % de p-dioxano (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 57
- Figura 14.** Extrapolação gráfica da curva  $F_1(\text{L})$  vs.  $[\text{N}_3^-]$  para obtenção de  $\beta_1$ , no sistema  $\text{Fe}(\text{III})/\text{N}_3^-$ , em solução com 20 % de acetona (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 58
- Figura 15.** Extrapolação gráfica da curva  $F_2(\text{L})$  vs.  $[\text{N}_3^-]$  para obtenção de  $\beta_2$ , no sistema  $\text{Fe}(\text{III})/\text{N}_3^-$ , em solução com 20 % de acetona (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 59
- Figura 16.** Extrapolação gráfica da curva  $F_3(\text{L})$  vs.  $[\text{N}_3^-]$  para obtenção de  $\beta_3$  e  $\beta_4$ , no sistema  $\text{Fe}(\text{III})/\text{N}_3^-$ , em solução com 20 % de acetona (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 60
- Figura 17.** Gráficos representativos da variação de  $\beta$  em função da força iônica ( $\mu$ ) para diferentes solventes (20 %, v/v). ..... 63

---

---

**ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela I.</b> Valores de concentração das espécies utilizadas nos estudos espectrofotométricos. ....	<b>20</b>
<b>Tabela II.</b> Valores médios (mV) do coeficiente da inclinação da resposta do eletrodo combinado de vidro para os diferentes meios investigados .....	<b>28</b>
<b>Tabela III.</b> Concentrações utilizadas na preparação de uma série de soluções tampão, com 20 % de THF (v/v) e força iônica de 1,00 mol L <sup>-1</sup> .....	<b>31</b>
<b>Tabela IV.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 1 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>32</b>
<b>Tabela V.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 2 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>33</b>
<b>Tabela VI.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 3 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>34</b>
<b>Tabela VII.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 4 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>35</b>
<b>Tabela VIII.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 5 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>36</b>
<b>Tabela IX.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 6 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>37</b>
<b>Tabela X.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 7 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>38</b>
<b>Tabela XI.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 8 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>39</b>



---

---

<b>Tabela XII.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 9 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>40</b>
<b>Tabela XIII.</b> Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 10 ( <b>Tabela III</b> ), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de pH .....	<b>41</b>
<b>Tabela XIV.</b> Valores de $F_0(L)$ e $F_1(L)$ calculados a partir da integração da curva $\bar{n}$ vs. $\log [N_3^-]$ ( <b>Figura 5</b> ) .....	<b>45</b>
<b>Tabela XV.</b> Valores de constantes condicionais de formação $[\beta_n / (\text{mol L}^{-1})^{-n}]$ para os diferentes meios contendo THF estudados .....	<b>50</b>
<b>Tabela XVI.</b> Valores de constantes condicionais de formação $[\beta_n / (\text{mol L}^{-1})^{-n}]$ para os meios contendo 20 % (v/v) de: acetona, p-dioxano e THF, em diferentes forças iônicas .....	<b>61</b>

---

---

## RESUMO

Neste trabalho, a complexação do sistema ferro-III/azoteto em meio áqueo-orgânico foi estudada para avaliar a formação dessas espécies sob diferentes forças iônicas: 1,00; 2,00 e 3,00 mol L<sup>-1</sup> e em presença de diferentes solventes: tetraidrofurano, acetona e p-dioxano (T = 20 °C). Além disso, em meio contendo tetraidrofurano, as constantes de formação condicionais ( $\beta$ ) foram determinadas sob diferentes percentagens deste solvente: 20, 30 e 40 % (v/v).

O método empregado na determinação de tais constantes baseia-se na competição entre o metal e o íon hidrogênio pelo azoteto, no sistema tampão formado entre o ligante e o ácido azotídrico (N<sub>3</sub><sup>-</sup>/HN<sub>3</sub>). Os parâmetros necessários para o cálculo das constantes de formação foram obtidos potenciométricamente por meio de variações de pH, provocadas pela complexação após a introdução do metal à célula.

Tais parâmetros foram tratados preliminarmente pelo método de Leden e, posteriormente, refinados com alguns programas computacionais visando à caracterização das espécies e a determinação dos valores das constantes de formação globais dos complexos coexistentes no sistema Fe (III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Os resultados mostraram evidências de que até quatro espécies complexas estáveis: [Fe(N<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>, [Fe(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Fe(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] e [Fe(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> podem coexistir tanto em meio contendo acetona quanto naquele contendo p-dioxano. Porém, em meio contendo tetraidrofurano, somente as três primeiras espécies foram detectadas (evidenciadas). Isto indica que uma maior competição entre o solvente orgânico e o ligante azoteto, na esfera de coordenação do íon metálico, ocorre em meios contendo tetraidrofurano, nestas condições estudadas.

Verificou-se ainda que tanto a percentagem de solvente orgânico quanto a força iônica do meio têm forte influência na formação dos complexos sucessivos investigados, sendo que os complexos de maior estabilidade foram obtidos em soluções contendo 40 % (v/v) de tetraidrofurano e força iônica de 1,00 mol L<sup>-1</sup>.

Diante dos resultados obtidos, observa-se que o método competitivo adotado neste trabalho, usualmente empregado em estudos realizados em meio totalmente aquoso, também se mostrou apropriado para a determinação das constantes de formação nas condições experimentais investigadas (meios áqueos-orgânicos).

---

---

## ABSTRACT

In this work, the system the iron-III/azide in aqueous-organic media was studied in order to evaluate the formation of complexes under different conditions: ionic strengths in the range of 1.00 to 3.00 mol L<sup>-1</sup> and effect of the presence of organic solvents (tetrahydrofuran, acetone and p-dioxan) at T = 20 °C. Besides, in medium containing tetrahydrofuran, the conditional formation constants ( $\beta$ ) were determined under different proportions of this solvent (20-40 %, v/v).

The method used in the determination of these constants is based on the competition between the metal and the hydrogen ion for the azide, in the buffered system formed between the ligand and the azotidric acid (N<sub>3</sub><sup>-</sup>/HN<sub>3</sub>). The parameters for the determination of the formation constant of each complex were obtained by potentiometric measurements, through changes on the solution pH, caused by complexation due the iron ions added into the cell.

These parameters were initially analysed by using the Leden method and, subsequently, refined by computational simulation in order to characterize the different complexes in the Fe (III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup> system, as well as to determine the value for the global constant of formation for each coexistent species.

The results showed the possible coexistence of following four stable complexes: [Fe(N<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>, [Fe(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Fe(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] e [Fe(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> in aqueous medium containing acetone or p-dioxan. However, in the presence of tetrahydrofuran, the [Fe(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> was not evidenced. This indicates that a larger competition between the molecules of this organic solvent and the azide ligand, into the coordination sphere of the metallic ion occurs under these experimental conditions.

Besides, the organic solvent proportion and the experimental medium are important parameters affecting the formation of these complexes. It was observed that iron complexes with higher stability were produced in the presence of 40 % (v/v) tetrahydrofuran and 1.00 mol L<sup>-1</sup> ionic strength.

Before the obtained results, it is observed that the competitive method adopted in this work, usually employed in studies accomplished in totally aqueous medium, it was also shown appropriate for the determination of the formation constants in the experimental conditions (aqueous-organic media) investigated.

---

---

## **I - INTRODUÇÃO**

Uma tradicional linha de pesquisa em Química, que ainda hoje tem sido intensamente explorada, consiste no estudo da formação de complexos sucessivos, suas constantes, bem como o seu possível aproveitamento analítico. Isto porque, há mais de um século, os compostos de coordenação estão entre os principais temas de investigação da Química Inorgânica.

### **I.1 - Complexos metálicos**

Os estudos envolvendo complexos são extremamente importantes, pois tais espécies fazem parte de inúmeros processos que ocorrem na indústria química e em nossa própria vida. Na indústria, o catalisador de Ziegler-Natta (complexo de alumínio e titânio) é usado na polimerização de etileno para reduzir a pressão e a temperatura do processo. Em plantas e animais, são encontradas quantidades significativas de íons metálicos e ligantes para manutenção da vida destes organismos. Nesse caso, têm-se, respectivamente, complexos como a clorofila (cujo íon central é o  $Mg^{2+}$ ), que é vital para a fotossíntese, e a hemoglobina (cujo íon central é o  $Fe^{2+}$ ), responsável pelo transporte de oxigênio através da corrente sanguínea<sup>(1)</sup>.

Além disso, espécies complexas têm sido intensamente empregadas nas mais distintas áreas. Na Medicina, íons metálicos indesejáveis são removidos por complexação com ligantes apropriados, como, por exemplo, a retirada de íons  $Ca^{2+}$  com EDTA para prevenir a formação de pedras nos rins e a catarata. Na Eletroquímica, complexos metálicos são utilizados em eletrodeposição para a formação de depósitos mais homogêneos, pois proporciona uma liberação mais lenta e gradual do metal a ser depositado<sup>(2)</sup>.

Diante das inúmeras aplicações dos complexos metálicos em nosso cotidiano, torna-se importante determinar suas constantes de estabilidade e estudar o equilíbrio que envolve tais espécies a fim de prever as interações de um ligante num meio contendo diversos metais e vice-versa. Além disso, estudos de equilíbrio também são importantes na discussão dos fatores que determinam a estabilidade dos compostos de coordenação em solução, na construção de diferentes tipos de série de estabilidade, na caracterização

---

---

das espécies presentes em uma solução e, ainda, em estudos que visam desenvolver novos métodos para aplicações analíticas.

Neste e em outros grupos de pesquisa, os equilíbrios mais investigados envolvem o uso de ligantes haletos, pseudo-haletos e carboxilatos com vários íons de metais de transição<sup>(3-13)</sup>. Além disso, alguns solventes orgânicos (como THF e acetona) têm sido usados com o intuito de aumentar a sensibilidade analítica desses sistemas, como, por exemplo, na determinação espectrofotométrica quantitativa de metais em fármacos e rochas<sup>(12,14)</sup>.

Entre os anos de 1980 e 2000, complexos formados entre o íon azoteto ( $N_3^-$ ) e vários metais de transição foram os mais intensamente investigados, visando obter informações sobre a sua química de coordenação<sup>(3-9,15)</sup>, desenvolver novos métodos para aplicações analíticas<sup>(12,16-22)</sup>, bem como outros parâmetros de interesse<sup>(23)</sup>. Visto que tais sistemas apresentam, em geral, grande estabilidade química em solução, novas metodologias têm sido desenvolvidas para a obtenção das constantes de equilíbrio (formação) de seus complexos sucessivos<sup>(24-26)</sup>, bem como dados termodinâmicos<sup>(27)</sup>.

A formação de complexos ferro (III)/azoteto foi estudada em meio aquoso, para o qual foram obtidas cinco constantes globais ( $\beta_1$  a  $\beta_5$ )<sup>(28)</sup>. Por outro lado, estudos em meio aquoso-orgânico<sup>(12,28)</sup> revelaram que a presença de tetraidrofurano (THF), no sistema ferro (II)/azoteto, provoca o aparecimento de uma banda mais sensível no espectro de absorção destes complexos, análoga àquela observada para o sistema ferro (III)/azoteto<sup>(17)</sup>. Deste modo, a imediata oxidação do metal, nessas condições, e sua pronta complexação poderiam estender as aplicações analíticas para ferro. Porém, até o presente momento, nenhum estudo havia sido realizado com o objetivo de elucidar tal comportamento. Portanto, a carência da literatura sobre o assunto levou-nos a estudar os complexos ferro (III)/azoteto e determinar suas constantes de formação, nesse meio (água/THF) e em outros também aquoso-orgânicos (acetona, p-dioxano), visando compará-las com aquelas previamente determinadas em meio totalmente aquoso<sup>(6,28)</sup>, esclarecer essa nova banda e investigar o papel do solvente orgânico no referido sistema.

---

---

## **I.2 - Aspectos gerais**

### **I.2.a - Ferro** <sup>(29,30)</sup>

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (constituindo cerca de 5,5 % da mesma e sendo também o mais abundante do núcleo terrestre), ocorrendo principalmente na forma de: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

É um metal branco, maleável e brilhante. Dentre suas propriedades físicas, destaca-se seu magnetismo, o qual se conserva até 770 °C. Quanto às suas propriedades químicas, o ferro é estável ao ar seco e à água isenta de dióxido de carbono; no entanto, em contato com a atmosfera úmida, transforma-se lentamente em óxido de ferro.

As ligas que o ferro é capaz de formar constituem a base de seu uso, particularmente com o carbono. É usado como eletrodo em solda autógena e em transformadores elétricos devido à sua grande condutibilidade magnética.

É um elemento essencial à vida vegetal e animal, sendo o núcleo central da hemoglobina (sob a forma de  $\text{Fe}^{2+}$ ). Além de contribuir na formação da hemoglobina pela medula óssea, ajuda no crescimento e torna o organismo mais resistente à fadiga. Nosso corpo contém cerca de 5 g do elemento; a ferritina é a proteína de reserva (baço, fígado e medula), rica em ferro, contendo 20 % do ferro total; a hemoglobina contém 70 % e a mioglobina (no tecido muscular), 5 %; os 5 % restantes estão distribuídos pelo corpo.

A deficiência de ferro causa sérias conseqüências: cansaço, dores ósseas e nanismo, além da conhecida anemia. O ferro está contido nas algas marinhas, no levedo, no germe de trigo, na gema do ovo, no melado, no feijão e nas carnes em geral. Tal elemento é indispensável à formação da hemoglobina do sangue, estimula o crescimento e a resistência às doenças, evita a fadiga e, associado ao molibdênio, torna os cabelos ruivos.

O excesso de ferro causa fibrose generalizada dos órgãos internos, acompanhada de sinais de cirrose, pigmentação bronzada da pele, diabetes e fibrose pancreática.

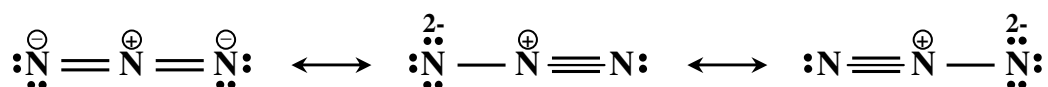
Além das atuações mencionadas anteriormente, o ferro é um elemento de primeira importância pois participa de combinações organometálicas indispensáveis à realização dos processos oxidativos, tais como o transporte de oxigênio via hemoglobina,

a utilização do oxigênio nos músculos por meio da mioglobina e a respiração celular, em que participam os citocromos, a catalase e a peroxidase. A necessidade diária estimada deste metal para o organismo humano é de 5 a 15 mg L<sup>-1</sup>.

### I.2.b - Azoteto

O íon azoteto (ou azida, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) pertence a uma classe de agrupamentos atômicos conhecidos como pseudo-haletos, dentre os quais é possível citar outros íons como SCN<sup>-</sup>, SeCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> e seus isômeros estruturais.

A estrutura eletrônica das azidas foi determinada por meio de estudos de difração eletrônica e medidas de infravermelho<sup>(31)</sup> e pode ser representada por três formas canônicas, que se alternam entre si:



Este híbrido de ressonância é um dos grandes responsáveis pela alta estabilidade do azoteto em formar complexos com a maioria dos metais de transição.

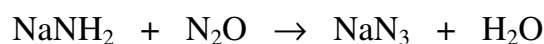
Azotetos orgânicos participam de reações orgânicas úteis. Eles são substituintes relativamente estáveis e atuam como eletrófilos pelo nitrogênio terminal, além de terem uma característica doadora de elétrons para o carbono vizinho. Um azoteto pode facilmente liberar nitrogênio diatômico, uma propriedade que é explorada em muitas reações como, por exemplo, na síntese de  $\gamma$ -imino- $\beta$ -enamino ésteres<sup>(32,33)</sup>.

Quanto à sua toxicidade, o íon azoteto inibe a função da *citocromo c oxidase* (uma proteína transmembrana encontrada na mitocôndria) por ligação irreversível ao cofator heme, em um processo semelhante ao do monóxido de carbono<sup>(34)</sup>, causando a morte da célula.

Alguns sais de azoteto explodem facilmente quando aquecidos ou submetidos a choques mecânicos, como, por exemplo, o azoteto de sódio. Este sal, quando puro, é um sólido cristalino branco, inodoro e solúvel em água (41,7 g/100 g a 17 °C)<sup>(35)</sup>. É pouco solúvel em etanol e começa a se decompor a sódio metálico e gás nitrogênio a


aproximadamente 300 °C. Protona-se facilmente em solução formando ácido azotídrico (HN<sub>3</sub>), que é volátil.

Usualmente, o azoteto de sódio é sintetizado por meio da reação de amideto de sódio (NaNH<sub>2</sub>) com óxido nitroso (N<sub>2</sub>O):



Uma das principais e atuais aplicações do azoteto de sódio está relacionada ao funcionamento dos *airbags* de automóveis, onde uma faísca elétrica disparada por um impacto faz a azida explodir e liberar instantaneamente gás nitrogênio dentro da bolsa de ar. Este sal também tem sido usado em: hospitais e laboratórios, como estabilizante químico; agricultura, no controle de pragas; explosivos, como detonador e, conservação de bebidas (vinhos).

### I.2.c - Tetraidrofurano <sup>(36,37)</sup>

O tetraidrofurano (THF), ou óxido de tetrametileno (  ), é um líquido incolor inflamável, de odor fraco de fruta, miscível com a água e menos denso que ela e que produz vapores irritantes.

Seu ponto de fusão é de -65 °C e seu ponto de ebulição é de 66 °C, sendo miscível com a água em todas as proporções.

O limite de exposição permissível, durante um período médio de 8 horas, é de 200 mg L<sup>-1</sup>.

O contato com o tetraidrofurano no estado líquido é irritante para a pele e para os olhos e o contato com os seus vapores é irritante também para o nariz e a garganta, sendo, em ambos os casos, bastante prejudicial se ingerido ou inalado, podendo causar náusea, dor de cabeça ou perda da consciência.

Dentre os seus usos, podem-se citar: solvente de resinas, natural e sintética, e de cloreto de polivinila.



**I.2.d - Acetona** <sup>(36,38)</sup>

A acetona, ou 2-propanona ( $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ), é um líquido incolor altamente inflamável, de odor suave agradável, miscível com a água e menos denso que ela e que produz vapores irritantes.


Seu ponto de fusão é de  $-94,6\text{ }^\circ\text{C}$  e seu ponto de ebulição é de  $56,1\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo miscível com a água em todas as proporções.

O limite de exposição permissível, durante um período médio de 8 horas, é de  $1000\text{ mg L}^{-1}$ .

Embora o contato com a acetona no estado líquido seja irritante apenas para os olhos, o contato com os seus vapores pode ser irritante também para o nariz e a garganta, ocasionando dificuldade de respiração ou perda da consciência, se inalados.

Dentre os seus diversos usos, podem-se citar: fabricação de outros produtos químicos, solvente para tintas e vernizes, limpeza e secagem de partes de equipamentos de precisão e teste de especificação em borrachas vulcanizadas.

**I.2.e - Dioxano** <sup>(36,39)</sup>

O 1,4-dioxano, ou di(óxido de etileno) () , é um líquido incolor inflamável, de odor leve de álcool, miscível com a água e mais denso que ela e que produz vapores irritantes.

Seu ponto de fusão é de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  e seu ponto de ebulição é de  $101,3\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo miscível com a água em todas as proporções.

O limite de exposição permissível, durante um período médio de 8 horas, é de  $100\text{ mg L}^{-1}$ .

O contato com o dioxano no estado líquido é irritante para a pele e para os olhos e o contato com os seus vapores é irritante também para o nariz e a garganta, sendo, em ambos os casos, bastante prejudicial se ingerido ou inalado. Suspeita-se que o dioxano seja carcinogênico, além de ser tóxico para o fígado, pulmões e sistema nervoso central.

Dentre os seus usos, o dioxano é empregado como solvente para celuloses, resinas, óleos, ceras e tintas.

---

---

### **I.3 - Constantes de estabilidade ou de formação**

Usualmente, a determinação das constantes de estabilidade, no estudo da formação de complexos envolvendo cátions metálicos, é feita em soluções aquosas, onde esses íons se encontram fortemente coordenados pelo solvente. Deste modo, os complexos de interesse formar-se-ão somente se o ligante adicionado coordenar-se ao metal mais fortemente que a própria água, deslocando-a parcial ou totalmente da esfera de coordenação.

Segundo a Lei da ação das massas, a determinação de tais constantes em solução só é válida quando relaciona as atividades das espécies envolvidas no equilíbrio, o que indiretamente exige o conhecimento dos coeficientes de atividade. Neste caso, as constantes são denominadas de “constantes de estabilidade termodinâmicas” e independem das concentrações dos demais íons presentes em solução e da força iônica do sistema, uma vez que são válidas somente para diluições infinitas. Sua grande vantagem é que se relacionam diretamente às funções termodinâmicas, mas quase nunca se aplicam às situações reais.

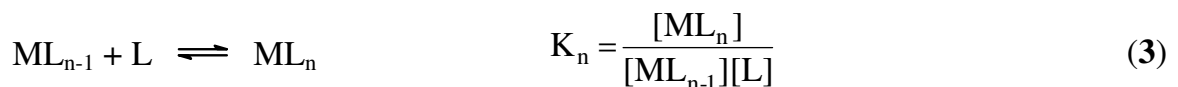
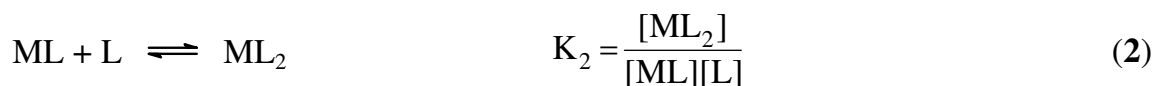
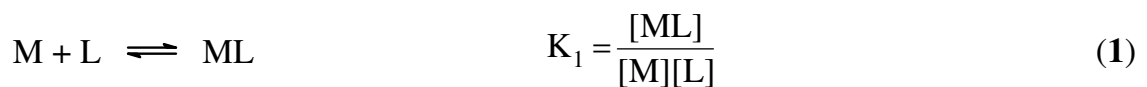
Na prática, usualmente, existem várias espécies em equilíbrio num sistema, o que dificulta muito ou impossibilita a determinação das constantes de estabilidade termodinâmicas, principalmente quando os valores destas constantes são baixos. Nesses casos, para garantir realmente a formação de todas essas espécies, utilizam-se altas concentrações do ligante, geralmente aniônico, o que conduz à sistemas com elevada força iônica. Entretanto, tal condição impossibilita as extrapolações dos coeficientes de atividade para a obtenção dos valores das constantes em força iônica zero, condição em que esses coeficientes se tornam unitários, ou seja, as atividades correspondem às próprias concentrações de equilíbrio.

Uma solução para o problema seria estudar os equilíbrios em condições que garantissem o controle dos coeficientes de atividade. Isto é possível mantendo-se constante a força iônica do sistema reacional, com o auxílio de um eletrólito de suporte forte e inerte. As constantes obtidas nessas condições, em função das concentrações molares de equilíbrio, são denominadas de “constantes estequiométricas, formais ou condicionais” e apresentam uma forte dependência da força iônica do meio<sup>(40,41)</sup>.

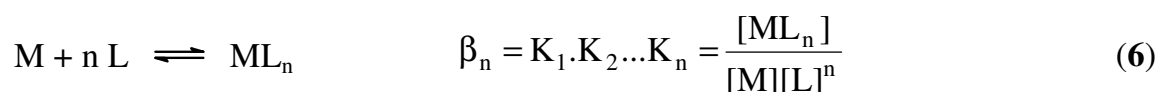
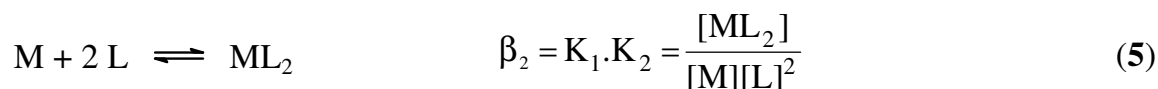
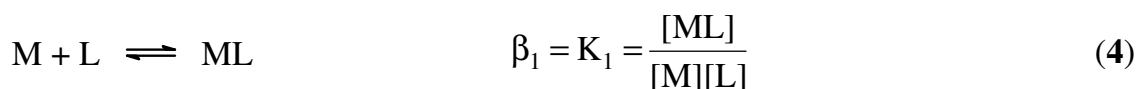
#### I.4 - Constantes de estabilidade condicionais

A obtenção de um complexo  $ML_n$  é estabelecida pela interação entre um íon metálico M e um ligante L, que pode ser uma base de Lewis.

A formação de complexos mononucleares ocorre de uma maneira sucessiva, havendo primeiro a formação da espécie ML, seguida da  $ML_2$ , até a formação da espécie  $ML_n$ , na qual n é o número máximo de coordenação do metal. Assim, as etapas do equilíbrio podem ser representadas conforme as seguintes equações, das quais as cargas foram retiradas para efeito de simplificação.



Os produtos das constantes de estabilidade parciais sucessivas ( $K_n$ ) fornecem as constantes globais ( $\beta_n$ ), ou seja:



Para a obtenção dos valores das constantes estequiométricas globais de um sistema é preciso relacioná-las aos parâmetros medidos experimentalmente. Isto pode ser feito por meio das funções auxiliares, cujas principais são: função de Leden, Fronaeus e Bjerrum, que estão resumidamente apresentadas a seguir.

## I.5 - Funções empregadas na determinação de constantes de estabilidade

### I.5.a - Número médio de ligantes

Bjerrum<sup>(2,42)</sup> introduziu uma função auxiliar que relaciona constantes de estabilidade com parâmetros experimentais. Esta função é conhecida como número médio de ligantes,  $\bar{n}$ , ou função de formação do complexo e representa o número médio de moléculas de ligantes coordenadas aos íons metálicos em solução. Sua relação com as constantes de estabilidade pode ser deduzida por meio das seguintes equações:

$$\bar{n} = \frac{[L_{\text{cpx}}]}{C_M} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (7)$$

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]} \quad (8)$$

Substituindo-se a equação genérica (6) em (8), tem-se:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n} \quad (9)$$

ou ainda, simplificando:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (10)$$

Na formação de complexos sucessivos, a função  $\bar{n}$  pode assumir um valor máximo  $N$ , que é o próprio número de coordenação do metal. O número médio de ligantes, obtido experimentalmente, não é necessariamente um número inteiro, visto que coexistem espécies com diferentes números de ligantes e em diferentes percentagens. A função  $\bar{n}$  independe das concentrações totais de íons metálicos e de ligante, o que torna possível a preparação de soluções com um mesmo valor de  $\bar{n}$ , mas com diferentes concentrações analíticas.

Para complexos mononucleares, pode-se observar graficamente uma única curva de formação,  $\bar{n}$  vs.  $[L]$ . Desse modo, o valor de  $\bar{n}$  pode variar de zero (quando não há complexação) até um valor limite, que em seu máximo pode atingir o próprio número de coordenação do metal.

### I.5.b - Grau de complexação

A função de Fronaeus<sup>(2,43)</sup>,  $F_0(L)$ , também denominada “grau de complexação”, é uma das mais utilizadas para relacionar constantes sucessivas de formação com parâmetros experimentais, podendo ser expressa pelas relações:

$$F_0(L) = \frac{C_M}{[M]} \quad (11)$$

$$F_0(L) = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]}{[M]} \quad (12)$$

Substituindo-se (6) em (12), obtém-se:

$$F_0(L) = \frac{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n}{[M]} \quad (13)$$

Simplificando-se:

$$F_0(L) = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n \quad (14)$$

De acordo com as equações **10** e **14**, constata-se que o grau de complexação e o número médio de ligantes são funções diretas da concentração de ligante livre. Assim, para a determinação das constantes, os valores de  $F_0(L)$  podem ser calculados a partir de medidas diretas de potencial que permitem calcular  $[M]$  (equação **11**), ou a partir de medidas indiretas utilizando-se as funções número médio de ligantes e Fronaeus<sup>(43)</sup>.

### I.5.c - Método gráfico de Leden

Uma vez obtidos os valores de  $F_0(L)$ , o tratamento gráfico preliminar é feito pelo método de Leden<sup>(2,44)</sup>. Tal tratamento baseia-se na extrapolação dos valores das funções subsidiárias  $F_n(L)$ , a partir das curvas  $F_n(L)$  vs.  $[L]$ , a fim de obter as correspondentes constantes globais,  $\beta_n$ , quando a concentração do ligante tende a zero. Dessa forma, a constante do primeiro complexo ( $\beta_1$ ) é obtida, graficamente, pela intersecção da curva  $F_1(L)$  vs.  $[L]$ , sendo os valores de  $F_1(L)$  extraídos da equação **15** a seguir:

$$F_1(L) = \frac{F_0(L) - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-1} \quad (15)$$

Assim,

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_1(L) = \beta_1$$

A partir do valor de  $\beta_1$ , calculam-se os valores da função seguinte,  $F_2(L)$ .

$$F_2(L) = \frac{F_1(L) - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-2} \quad (16)$$

$$\lim_{[L] \rightarrow 0} F_2(L) = \beta_2$$

A partir do valor de  $\beta_2$ , o procedimento para os cálculos das demais funções subsidiárias é repetido sucessivamente. Para o penúltimo complexo,  $ML_{n-1}$ , a função  $F_{n-1}(L)$  é linear em relação a  $[L]$ , ou seja, a partir do gráfico de  $F_{n-1}(L)$  vs.  $[L]$  obtém-se uma reta, cujo coeficiente linear é igual a  $\beta_{n-1}$  e o coeficiente angular igual a  $\beta_n$ .

O tratamento gráfico preliminar pelo método de Leden apresenta algumas desvantagens em relação aos métodos estatísticos computacionais, mas permite obter informações importantes sobre o sistema, como o número de espécies presentes em equilíbrio e a ordem de grandeza de suas respectivas constantes. Desse modo, a maioria dos autores prefere iniciar o tratamento dos valores experimentais pelos métodos gráficos.

#### I.5.d - Grau de formação da espécie

O grau de formação da espécie,  $\alpha_i$ , também foi introduzido por Bjerrum<sup>(42)</sup>. Essa nova função é interessante e muitas vezes vantajosa no estudo de complexos, permitindo avaliar a proporção relativa das diversas espécies formadas e coexistentes num sistema. Tal função pode ser expressa por:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} \quad (17)$$

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]} \quad (18)$$

Considerando que  $ML_i = \beta_i [M][L]^i$ , tem-se:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i [M][L]^i}{[M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \dots + \beta_n [M][L]^n} \quad (19)$$

Simplificando a equação 19, obtém-se:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} = \frac{\beta_i [L]^i}{F_0(L)} \quad (20)$$

O somatório das diversas frações do metal representa a unidade:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 1 \quad (21)$$

sendo  $\alpha_0$  a fração de metal não complexado  $\left( \alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{F_0(L)} \right)$ .

Por meio da equação 20, pode-se construir uma curva de distribuição de cada espécie com os graus de complexação obtidos, a qual representa as frações das espécies existentes nas diferentes concentrações de ligante no equilíbrio.

Quando são inseridas numa mesma figura as curvas de distribuição de todas as espécies complexas presentes, obtém-se o diagrama de distribuição das mesmas, o que permite uma visão geral do sistema nas condições de estudo.

## I.6 - Determinação experimental de constantes de estabilidade

Qualquer propriedade que varie com o grau de formação do complexo pode, a princípio, ser usada como base para a determinação de constantes de formação. Contudo, é essencial que a variação nesta propriedade se relacione quantitativamente com a natureza das espécies presentes no meio em estudo. Desse modo, antes de medir uma constante de estabilidade, é importante tomar muito cuidado para garantir que o método experimental utilizado dê um resultado confiável.

Vários métodos podem ser usados para a determinação de constantes de estabilidade<sup>(45-50)</sup>. Dentre eles, os mais importantes são<sup>(2)</sup>: métodos espectroscópicos



---

---

(espectrofotometria, infravermelho, Raman, ressonância magnética nuclear, ressonância eletrônica de spin, Mössbauer, refratometria, espectropolarimetria, espalhamento de luz e absorção ultra-sônica), métodos de distribuição (extração de solvente, solubilidade, troca iônica, cromatografia gasosa, cromatografia líquida e cromatografia em camada delgada), métodos eletroquímicos (potenciometria, polarografia, voltametria de redissolução anódica, condutividade e constante dielétrica) e métodos calorimétricos (calorimetria direta e calorimetria de titulação termométrica).

Atualmente, os métodos mais amplamente empregados têm sido espectrofotometria e potenciometria devido à simplicidade de tais técnicas. Contudo, a potenciometria tem sido a mais utilizada, visto que possui uma alta precisão e exatidão.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho consiste em estudar os equilíbrios no sistema ferro (III)/azoteto, via potenciometria indireta (medidas de pH), empregando o método competitivo, que vem sendo aplicado com bastante êxito em meio aquoso, para outros sistemas reacionais<sup>(4,6,9-11,28)</sup>. De um modo geral, esse método consiste de várias séries de titulações de soluções tampão  $\text{N}_3^-/\text{HN}_3$  com a solução do metal de interesse (ferro-III, no caso), mantendo-se a temperatura e a força iônica constantes durante todo o procedimento. Por meio das equações dos equilíbrios envolvidos e do respectivo parâmetro condicional  $\text{pK}_a(\text{HN}_3)$ , obtêm-se as concentrações de equilíbrio do ligante em cada etapa e, conseqüentemente, as funções auxiliares relacionadas ao processo de complexação, obtendo-se finalmente as diferentes espécies complexas formadas e suas respectivas constantes de estabilidade (formação global).

Além disso, o interesse deste estudo reside principalmente na tentativa de entender e elucidar as mudanças espectrais que o solvente (THF) provoca no sistema ferro (II ou III)/azoteto, quando comparado ao meio totalmente aquoso.

### **I.7 - Considerações gerais sobre métodos indiretos**

Diversos estudos constataram que o íon azoteto apresenta propriedades que permitem a utilização de um método competitivo para verificar seu grau de complexação, na presença de íons metálicos. Este ligante, em meio acidificado, forma o ácido azotídrico, cuja constante de dissociação ( $K_a$ ) é da ordem de  $10^{-5}$ . Desse modo, o azoteto

---

---

atua como ligante em relação aos cátions e como componente de uma solução tampão, constituída pelo ácido fraco ( $\text{HN}_3$ ) e seu sal de sódio ( $\text{NaN}_3$ ). Nesse caso, as respectivas concentrações de equilíbrio podem ser obtidas por meio dos balanços de massa<sup>(4,6,7,9,51,52)</sup> e das medidas de pH do sistema reacional. O valor do  $\text{pK}_a$  do ácido fraco nas condições experimentais<sup>(53)</sup> também é de suma importância, podendo ser determinado por meio da clássica equação de Henderson-Hasselbalch. Essa situação de equilíbrio é alterada pela introdução do íon metálico de interesse à solução tampão. A concentração do ligante livre diminui devido à formação dos complexos e o pH da solução tampão sofre uma variação causada pela nova condição de equilíbrio (reajuste).

Importantes fontes de erro desta metodologia, como a resposta não Nernstiana do eletrodo de vidro ou a variação do potencial de junção numa série de soluções com razão  $\text{X}^-/\text{HX}$  variável, foram corrigidas por meio da obtenção do valor condicional de  $\text{pK}_a$  (nas condições de estudo) na ausência do cátion em questão. Em alguns trabalhos<sup>(52,54)</sup>, o tratamento dos resultados foi rigorosamente refinado por meio da elaboração de novos estudos e de programas computacionais.

Para determinar experimentalmente as constantes de estabilidade, é necessário conhecer a concentração de pelo menos uma das espécies em equilíbrio no sistema: o metal, o ligante ou o complexo formado. Mas, infelizmente, nem sempre existe um meio que permita determinar diretamente a concentração de qualquer uma destas espécies.

Desse modo, o estudo das constantes pode ser feito utilizando-se um método indireto, o qual utiliza uma espécie auxiliar que pode ser um outro íon metálico, um segundo ligante ou um próton ( $\text{H}^+$ ). Tal espécie deve interagir com uma das espécies do sistema principal de modo que a variação de sua concentração possa ser acompanhada.

Dentre os métodos indiretos utilizados para o estudo dos complexos, um dos mais empregados é aquele que emprega o íon  $\text{H}^+$  como espécie auxiliar no cálculo da concentração de ligante livre. Neste método, utiliza-se um sistema que se baseia num tampão constituído por um ácido fraco ( $\text{HX}$ ) e seu sal correspondente, cujo ânion ou base conjugada ( $\text{X}^-$ ) seja o próprio ligante. Nessa situação, ocorre a competição entre os prótons e os cátions metálicos pelo ligante em questão, e as constantes de estabilidade podem ser obtidas indiretamente a partir de variações de pH ( $\Delta\text{pH}$ ).

---

---

Inicialmente, tem-se uma solução tampão ( $\text{pH}_1$ ) que, após a adição do metal, varia para uma segunda posição de equilíbrio ( $\text{pH}_2$ ) devido à diminuição da concentração de ligante livre pela formação dos complexos. Nesse caso, o  $\text{pK}_a$  do ácido HX é a constante auxiliar que serve de base para a determinação das concentrações de equilíbrio do ligante. Em tais condições, as possibilidades de interação de HX com o cátion em estudo são desprezíveis em relação ao ânion  $\text{X}^-$ . Assim, um eletrodo de vidro, devidamente condicionado, acompanha as mudanças de pH que ocorrem com a complexação durante as titulações.

No entanto, para a utilização do método indireto, é necessário que as constantes de formação das espécies presentes no sistema auxiliar sejam conhecidas ou previamente determinadas nas condições de estudo. Além disso, para que ocorra competição no sistema, é preciso ainda que a estabilidade tanto da espécie em estudo quanto da(s) auxiliar(es) não seja muito diferente.

---

---

## **II - OBJETIVOS**

Diante da carência de estudos que investigam sistemas complexos em meios não totalmente aquosos, este trabalho contribui no sentido de ampliar o conhecimento adquirido em relação a este tema. Deste modo, os seguintes objetivos são propostos:

- Estudar a complexação do sistema ferro-III/azoteto em meio áqueo-orgânico sob diferentes proporções de THF, via potenciometria indireta, para avaliar o comportamento deste sistema;
- Testar a validade de aplicação da potenciometria indireta para meios não totalmente aquosos;
- Estudar a complexação do sistema ferro-III/azoteto também em acetona e dioxano (20 %, v/v), visando investigar a influência da natureza do solvente na estabilidade deste sistema;
- Estudar o efeito de diferentes forças iônicas sobre a natureza e a formação de tais complexos nos diversos solventes investigados;
- Comparar a estabilidade dos complexos formados e a tendência nos valores das suas constantes de formação ( $\beta$ ) para os diferentes solventes estudados.

---

---

## III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### III.1 - Reagentes e soluções

A partir de reagentes com pureza analítica (p.a.), as seguintes soluções foram preparadas e padronizadas:

- Ácido perclórico (Merck), padronizado com solução de hidróxido de sódio por titrimetria potenciométrica de neutralização;
- Azoteto de sódio (Merck), padronizado potenciometricamente com solução de nitrato de prata (titulação volumétrica);
- Perclorato de ferro (III) (Aldrich), padronizado espectrofotometricamente, após adequada redução dos íons metálicos, utilizando 1,10-fenantrolina como agente complexante;
- Perclorato de sódio (Merck), padronizado por gravimetria direta (secagem de alíquota);
- Tetraidrofurano (Merck), usado sem qualquer tratamento prévio;
- Acetona (Carlo Erba), usado sem qualquer tratamento prévio;
- p-Dioxano (Reagen), usado sem qualquer tratamento prévio;
- Hidróxido de sódio (Merck), padronizado com solução de biftalato de potássio (Fisher) por titrimetria potenciométrica de neutralização.

---

---

### III.2 – Equipamentos, acessórios e vidrarias

- Espectrofotômetro UV-Vis. BECKMAN, modelo DU-70, munido com cubetas de quartzo de 1,00 cm de percurso óptico, acoplado a um microcomputador PC AT-486, modelo DX4-100MHz, para aquisição de dados por meio de um *Software* desenvolvido nesta Faculdade;
- Medidor potenciométrico de pH da Micronal, modelo B-374, munido com eletrodo combinado de vidro da Metrohm, modelo EA-121, devidamente adaptado (eletrólito interno: NaCl ~ 3 mol L<sup>-1</sup>) e condicionado;
- Banho termostático digital da Tecnal, modelo TE-184, ajustado para a temperatura de trabalho (20 °C);
- Célula de titulação de 20 mL (Metrohm), com jaqueta de termostatização, modelo EA 876-20;
- Vidraria diversa, acessórios e pequenos aparelhos comuns de laboratório (buretas de pistão da Metrohm de várias capacidades, agitadores magnéticos da Corning, etc.).

### III.3 - Estudos espectrofotométricos

As condições experimentais adotadas para os estudos espectrofotométricos realizados no atual trabalho (concentração de metal, acidez e concentração de ligante) baseiam-se em testes preliminares (não relatados) e também em estudos anteriores desse mesmo grupo de pesquisa<sup>(12)</sup>.

Desse modo, a **Tabela I** apresenta os valores de concentração empregados:

**Tabela I.** Valores de concentração das espécies utilizadas nos estudos espectrofotométricos

$C_{\text{HClO}_4}$ $\text{mmol L}^{-1}$	$[\text{HN}_3]$ $\text{mmol L}^{-1}$	$[\text{N}_3^-]$ $\text{mmol L}^{-1}$	$C_{\text{N}_3^-}^*$ $\text{mmol L}^{-1}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$
100	100	200	300	100

$$* C_{\text{N}_3^-} = [\text{HN}_3] + [\text{N}_3^-]$$

Os espectros foram traçados no intervalo de comprimento de onda de 300 a 600 nm, visando observar o aumento na intensidade das bandas dos complexos Fe (III)/ $\text{N}_3^-$  em função da percentagem de solvente orgânico adicionado ao meio. Para obtenção de tais espectros, as soluções empregadas para zerar o equipamento (“branco”) continham as mesmas quantidades de ácido perclórico e azoteto de sódio, porém percentagens variáveis (10 - 70 %, v/v, em intervalos de 10) do solvente orgânico em estudo. Por sua vez, as amostras investigadas continham todos os componentes anteriores mais o perclorato de ferro (III).

### III.4 - Estudo sobre o equilíbrio dos complexos formados

#### III.4.a - Tratamento do eletrodo combinado de vidro

Durante os estudos de formação de complexos, as soluções empregadas continham altas concentrações de íons perclorato devido à utilização de:  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  como sal precursor de ferro,  $\text{HClO}_4$  para acidificar o meio e  $\text{NaClO}_4$  para ajustar a força iônica.

Deste modo, foi necessário substituir a solução interna do eletrodo de vidro (KCl) por uma solução de  $\text{NaCl} \sim 3 \text{ mol L}^{-1}$ , para evitar a precipitação do sal pouco solúvel  $\text{KClO}_4$  na membrana do eletrodo, o que conseqüentemente previne o entupimento desta membrana, permite o contato entre as fases e possibilita o adequado funcionamento do eletrodo.

### III.4.b - Condicionamento do eletrodo combinado de vidro

Para o condicionamento do eletrodo e a calibração do medidor potenciométrico de pH, prepararam-se três soluções de  $\text{HClO}_4$  com pH 1,00; 2,00 e 3,00 nas condições de estudo, ajustando-se a força iônica de trabalho com  $\text{NaClO}_4$ .

O eletrodo de vidro foi mantido em repouso na solução de pH 2,00 por, pelo menos, 24 horas visando estabilizá-lo neste meio. Depois disso, o medidor potenciométrico de pH foi ajustado para o valor 2,00 nessa solução. Em seguida, o eletrodo foi imerso na solução de pH 1,00 e o medidor de pH foi ajustado para tal valor. A fim de verificar se a resposta do eletrodo varia linearmente em função do pH, este foi imerso na solução de pH 3,00. Tal processo foi feito de maneira iterativa até que os valores de pH medidos apresentassem excelente concordância e confiabilidade ( $\Delta\text{pH} \sim 0,1$ ).

### III.4.c - Calibração do eletrodo combinado de vidro

O coeficiente da inclinação da resposta do eletrodo combinado de vidro é um importante parâmetro que permite corrigir matematicamente as medidas de pH das soluções de trabalho. Nestes estudos, tal coeficiente foi determinado, nas mesmas condições de trabalho (força iônica e solvente orgânico ajustados), titulando-se alíquotas de 20,00 mL de  $\text{HClO}_4$  0,100 mol  $\text{L}^{-1}$  com uma solução de  $\text{NaOH}$  0,500 mol  $\text{L}^{-1}$ . A força iônica de ambas as soluções ( $\text{HClO}_4$  e  $\text{NaOH}$ ) foi ajustada com uma solução de  $\text{NaClO}_4$ .

### III.4.d - Determinação da acidez livre da solução de metal

A acidez da solução de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  deve ser previamente determinada e incluída nos cálculos para determinação das constantes de estabilidade, pois tal solução possui um alto valor de acidez, necessário para prevenir a hidrólise do metal. Deste modo, tal determinação foi realizada por meio de titulações potenciométricas (do tipo ácido-base) de alíquotas da solução do metal, em excesso de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(s)$ , empregando-se o método gráfico de Gran I<sup>(55)</sup>. Neste caso, o uso do oxalato é de suma importância, pois ele atua como complexante, impedindo a hidrólise do íon metálico durante as titulações.



É importante salientar que a determinação da acidez livre foi feita em triplicata para garantir a maior confiabilidade do resultado.

#### III.4.e - Equilíbrios no sistema ferro (III)/azoteto

A condição inicial de equilíbrio para o estudo do sistema Fe (III)/ $\text{N}_3^-$  é obtida ao preparar uma solução contendo  $\text{NaN}_3$  e  $\text{HN}_3$  em concentrações analíticas conhecidas. As medidas do pH inicial desta solução tampão, representada por  $\text{N}_3^-/\text{HN}_3$ , permitem obter as concentrações de equilíbrio das espécies presentes. A esta solução, adiciona-se um pequeno volume de solução de ferro-III. Isto faz com que o pH da solução tampão se altere, devido à formação das espécies complexas  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_n]^{3-n}$ , resultando na obtenção das novas concentrações de equilíbrio das espécies presentes. Então, com a adição sucessiva de alíquotas de solução de Fe (III), novos valores de pH da solução de trabalho são medidos, visando obter diversas situações de equilíbrios.

Outras situações diferentes de equilíbrios podem ser obtidas preparando-se ainda uma série de soluções iniciais contendo soluções tampão de  $\text{NaN}_3$  e  $\text{HN}_3$  em várias proporções, visando obter um maior conjunto de resultados.

Para determinar o número médio de ligantes ( $\bar{n}$ ) e a concentração de ligante livre,  $[\text{N}_3^-]$ , em cada nova situação de equilíbrio, os seguintes parâmetros foram inseridos numa planilha do *software EXCEL*<sup>®</sup> (ver item III.5): coeficiente de inclinação Nernstiano e o determinado nas condições de estudo; pH da solução de calibração do eletrodo; volume inicial da solução tampão; concentração do metal e sua acidez livre; pH inicial da solução tampão; concentrações analíticas de ácido azotídrico e íons azoteto; volume de metal adicionado e, pH final da solução após cada adição do metal.

Então, uma curva de formação de complexos ( $\bar{n}$  vs.  $[\text{N}_3^-]$ ) pode ser construída para verificar o comportamento do sistema estudado. Diante deste gráfico, avalia-se a necessidade de preparar novas soluções tampão visando complementar tal curva com mais pontos e/ou substituir alguns poucos resultados não condizentes com a teoria adotada, como, por exemplo, números médios maiores do que 6 (seis), os quais são inviáveis visto que a esfera de coordenação do íon férrico acomoda no máximo seis ligantes monodentados.

---

---

Depois do devido ajuste na curva de formação, utilizam-se os valores de  $\bar{n}$  e  $[N_3^-]$  para chegar à função de Fronaeus e aos valores das constantes de estabilidade ( $\beta$ ).

### III.5 - Programas computacionais para tratamento de dados

Para o tratamento dos valores experimentais, várias relações matemáticas e alguns sistemas de equações são utilizados desde a coleta de dados até a obtenção dos valores finais das constantes de formação.

Até o início deste trabalho, nosso grupo de pesquisa empregava diferentes programas em DOS (na linguagem BASIC<sup>(56)</sup>) para a resolução das equações envolvidas no respectivo sistema. Contudo, os dados gerados por tais programas eram impressos em folhas na forma de tabelas, de forma que, para tratar cada conjunto de dados, era preciso redigitar os valores, um a um, de um programa para o outro. Deste modo, grande quantidade de folhas e tinta era utilizada nessas etapas e muito tempo era perdido para transpor esses valores, o que tornava este tratamento laborioso e muito demorado. Além disto, era necessário usar um outro programa (por exemplo, o *Microcal<sup>TM</sup> Origin<sup>®</sup>*) para a construção de gráficos, como os que estão apresentados neste trabalho, visto que os programas em linguagem BASIC não se destinavam a tal finalidade.

Dessa forma, no atual trabalho, o *software EXCEL<sup>®</sup>* (do WINDOWS) foi empregado para refazer esses programas em linguagem BASIC, visando facilitar e agilizar o tratamento dos valores experimentais. Assim, as informações, os parâmetros e as equações utilizadas inicialmente nos programas em DOS foram coletados e devidamente inseridos numa planilha do *EXCEL<sup>®</sup>* (ver **Apêndice**). Testes preliminares foram realizados para verificar a concordância dos resultados obtidos a partir dos dois métodos de tratamento. Constatada a excelente concordância entre os resultados, o *EXCEL<sup>®</sup>* foi adotado por proporcionar maior rapidez e facilidade no tratamento dos valores experimentais. Contudo, o programa *Origin<sup>®</sup>* continua sendo empregado na construção dos gráficos.

---

---

## IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

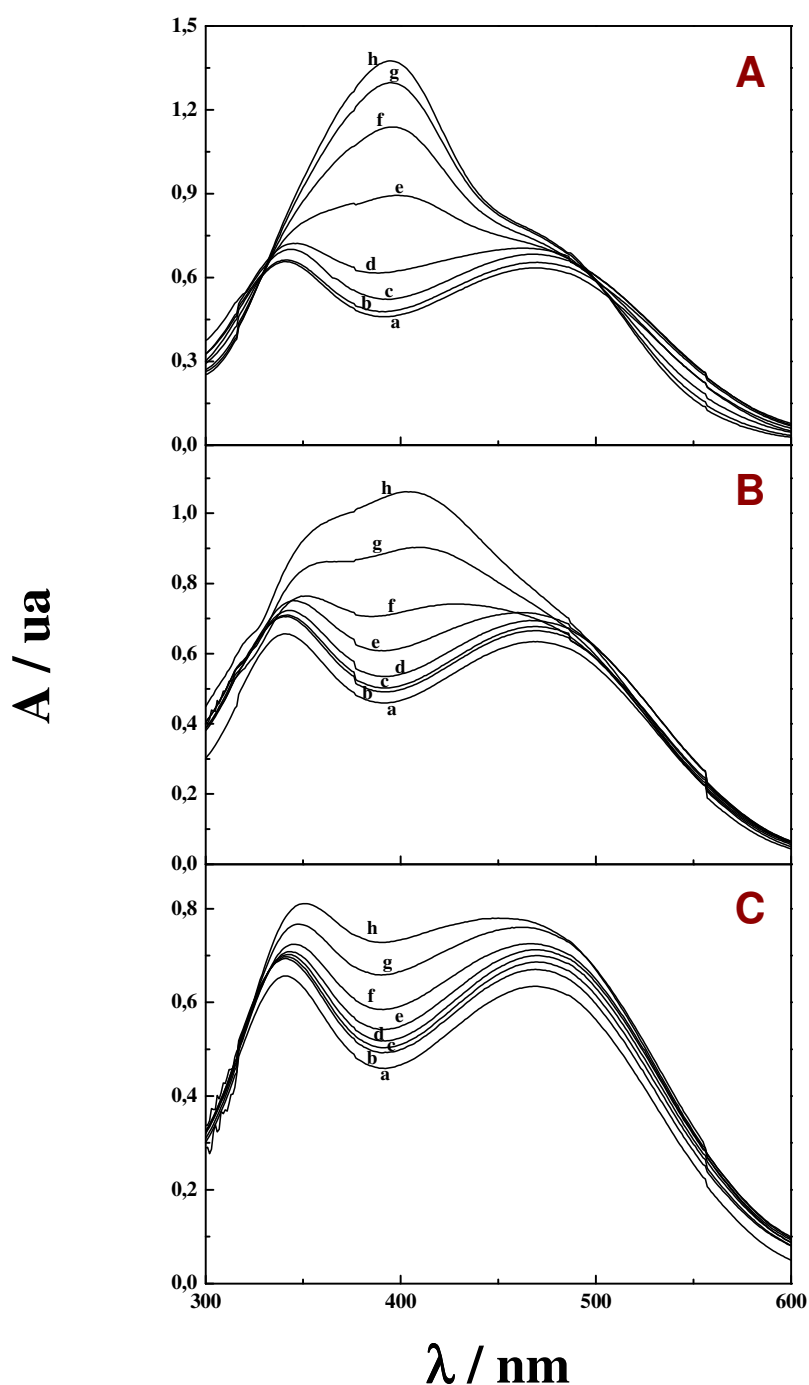
### IV.1 - Estudos espectrofotométricos

Espectros dos complexos formados a partir do sistema  $\text{Fe (III)/N}_3^-$  foram traçados em três meios aquëo-orgânicos distintos: THF, acetona e dioxano visando avaliar o comportamento de tal sistema em diferentes percentagens de solvente orgânico. A **Figura 1** apresenta os respectivos espectros.

Na **Figura 1A**, observa-se que as soluções contendo percentagem de tetraidrofurano  $\geq 40\%$  (v/v) apresentam uma banda em 396 nm muito mais sensível do que as duas bandas clássicas (341 e 468 nm) do sistema ferro-III/azoteto em meio aquoso. Isto indica que o THF deve atuar como ligante na esfera de coordenação do íon metálico, pois provoca o aparecimento de uma terceira banda nesse sistema.

Comportamento semelhante pode ser verificado nos espectros obtidos para as soluções que contêm acetona (**Figura 1B**); porém, neste caso, a terceira banda ( $\lambda = 403 - 411$  nm) só pode ser observada para as soluções que contêm percentagem deste solvente  $\geq 50\%$  (v/v). Deste modo, constata-se que a percentagem de acetona no meio deve ser maior que a de THF para promover o aparecimento da referida banda, menos sensível que no caso anterior. Este resultado sugere que a coordenação da acetona ao centro metálico deve ser mais fraca do que a do tetraidrofurano.

No entanto, observa-se, por meio da **Figura 1C**, que o dioxano não provoca o aparecimento de uma terceira banda, mas, assim como os outros solventes, intensifica a absorção das duas bandas existentes no sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{N}_3^-$  por solvatação, além de provocar ligeiros deslocamentos (efeitos batocrômico e hipsocrômico). Portanto, o dioxano também se coordena ao centro metálico de forma mais fraca que os solventes anteriores.



**Figura 1.** Efeito da percentagem do solvente orgânico: **(A)** THF, **(B)** Acetona e **(C)** p-Dioxano no sistema Fe (III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup>: **(a)** 0 %, **(b)** 10 %, **(c)** 20 %, **(d)** 30 %, **(e)** 40 %, **(f)** 50 %, **(g)** 60 % e **(h)** 70 % (v/v). Condições: C<sub>HClO<sub>4</sub></sub> = [HN<sub>3</sub>] = 100 mmol L<sup>-1</sup>; [N<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 200 mmol L<sup>-1</sup>; C<sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> = [HN<sub>3</sub>] + [N<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 300 mmol L<sup>-1</sup> e, C<sub>Fe<sup>3+</sup></sub> = 100 μmol L<sup>-1</sup>. Amostra = Branco + Metal.

Diante desses resultados, é possível propor a seguinte ordem de força de solvatação do solvente para o sistema investigado neste trabalho:



Verifica-se que a ordem proposta está diretamente relacionada com o número doador (ND) estabelecido por Gutmann<sup>(57)</sup> para estes solventes, o qual é a medida da capacidade de um solvente solvatar cátions e ácidos de Lewis. De acordo com a literatura<sup>(58,59)</sup>, o número doador estabelecido para THF, acetona e p-dioxano corresponde, respectivamente, a 20,0; 17,0 e 14,8. Isso indica que o THF se coordena mais facilmente que os demais solventes ao centro metálico do sistema investigado, visto que o átomo de oxigênio presente no anel lhe confere maior caráter básico.

Portanto, é possível prever diferenças tanto nos valores das constantes de formação quanto no número de espécies presentes em cada um dos meios investigados.

## IV.2 - Estudo sobre o equilíbrio dos complexos formados

### IV.2.a - Condicionamento do eletrodo combinado de vidro

A utilização de medidas de pH nos estudos de equilíbrio requer um cuidadoso tratamento e calibração tanto do eletrodo de vidro quanto do medidor potenciométrico de pH. Conforme discutido previamente (parte experimental), o eletrodo de vidro deve ser condicionado (imerso, por determinado tempo, numa solução de pH conhecido, de mesma força iônica e mesma percentagem de solvente orgânico que o meio investigado) e calibrado nas condições experimentais de estudo, visando medir com exatidão e precisão a variação da concentração hidrogeniônica ao invés da atividade iônica.

É importante salientar que os estudos propostos neste projeto foram realizados num sistema não totalmente aquoso e conseqüentemente os valores medidos com o eletrodo de vidro são, na realidade, uma acidez relativa do meio. No entanto, o termo pH tem sido empregado em vários trabalhos cuja acidez foi medida tanto em solventes orgânicos puros<sup>(60-62)</sup> quanto em meios mistos (áqueo-orgânicos)<sup>(61,63-67)</sup>. Assim, no decorrer do atual trabalho, o termo medida de pH (denominado por pH<sup>\*</sup>) também foi

empregado devido à sua simplicidade, visando facilitar a clareza do texto e não distorcer o objetivo principal do projeto, que consiste em determinar as constantes de formação dos compostos de coordenação investigados.

Após o devido condicionamento do eletrodo, a calibração do medidor potenciométrico de pH foi realizada utilizando-se soluções de  $\text{pH}^*$  conhecidos. Neste caso, houve uma pequena variação no valor de  $\text{pH}^*$  medido, a qual deve ocorrer devido à natureza não totalmente aquosa do meio investigado. Entretanto, durante as medidas experimentais, as variações de  $\text{pH}^*$  são consideradas mais importantes que seus valores absolutos. Portanto, tal desvio não interfere nos cálculos de determinação das constantes de formação dos complexos.

#### IV.2.b - Calibração do eletrodo combinado de vidro

A relação entre o potencial e o pH de uma solução pode ser dada pela seguinte equação simplificada e ideal:

$$E = E^\circ - 0,05916 \text{ pH} , \quad (22)$$

Deste modo, uma reta é obtida a partir dos valores experimentais de potenciais em função do pH calculado. O coeficiente da inclinação desta reta corresponde a um importante parâmetro que permite corrigir matematicamente as medidas de pH das soluções de trabalho, as quais podem ser lidas com ligeira distorção pelo aparelho pois a resposta dos eletrodos nem sempre é Nernstiana. Em condições ideais, o coeficiente da inclinação da resposta do eletrodo é 0,05916 V, a 25,0 °C (ou 0,05814 V, a 20,0 °C).

A equação apresentada a seguir demonstra como um  $\text{pH}'_x$ , medido experimentalmente, pode ser convertido ao pH real,  $\text{pH}_x$  <sup>(68)</sup>:

$$\text{pH}_x = \frac{\text{SN} \cdot \text{pH}'_x - (\text{SN} - \text{SX}) \cdot \text{pH}_s}{\text{SX}} \quad (23)$$

sendo:

$pH_s$  = pH da solução padrão de  $HClO_4$  na força iônica de trabalho;

SN = coeficiente Nernstiano (0,05916 V);

SX = coeficiente obtido para a resposta do eletrodo combinado de vidro;

$pH'_x$  = pH experimental e

$pH_x$  = pH experimental corrigido.

Assim, para cada condição de trabalho (diferentes forças iônicas e percentagens de solvente orgânico), determinou-se o valor experimental desse coeficiente. Os valores encontrados para cada condição estão apresentados na **Tabela II**.

**Tabela II.** Valores médios (mV) do coeficiente da inclinação da resposta do eletrodo combinado de vidro para os diferentes meios investigados ( $T = 20,0 \pm 0,1$  °C)

Solvente	Percentagem (v/v)	Força iônica / mol L <sup>-1</sup>		
		1,00	2,00	3,00
THF	20	58,0 ± 0,4	60,2 ± 0,1	63,2 ± 0,5
	30	59,9 ± 0,5	59,6 ± 0,5	62,0 ± 0,5
	40	60,4 ± 0,3 <sup>(24)</sup>	59,4 ± 0,3	62,2 ± 0,5
Acetona	20	56,4 ± 0,4	58,4 ± 0,1	55,1 ± 0,1
p-Dioxano	20	54,9 ± 0,5	57,5 ± 0,5	55,9 ± 0,5

De acordo com esta Tabela, observa-se que, de um modo geral, os coeficientes de inclinação do eletrodo obtidos em meios contendo THF são maiores que o valor teórico (59,16 mV). Por outro lado, para os demais solventes, constata-se que tais valores são menores que o valor teórico. Esses resultados indicam que o coeficiente de inclinação do eletrodo está relacionado com o caráter básico do solvente (número doador). Para o THF (ND = 20,0), a resposta do eletrodo é maior que o valor teórico pois ele apresenta maior número doador que a água (ND = 18). Deste modo, THF retira prótons da solução, provocando um aumento no  $pH^*$  e uma diminuição no potencial medido pelo eletrodo de vidro. Com relação aos demais solventes, acetona (ND = 17,0) e dioxano (ND = 14,8), cujos valores de ND são menores que o da água, a diminuição nos valores dos

---

---

coeficientes relaciona-se também com interações eletrostáticas na solução<sup>(69)</sup>, pois tais solventes afetam a constante de autoprotólise da água, provocando variações nas medidas de potencial pelo eletrodo de vidro.

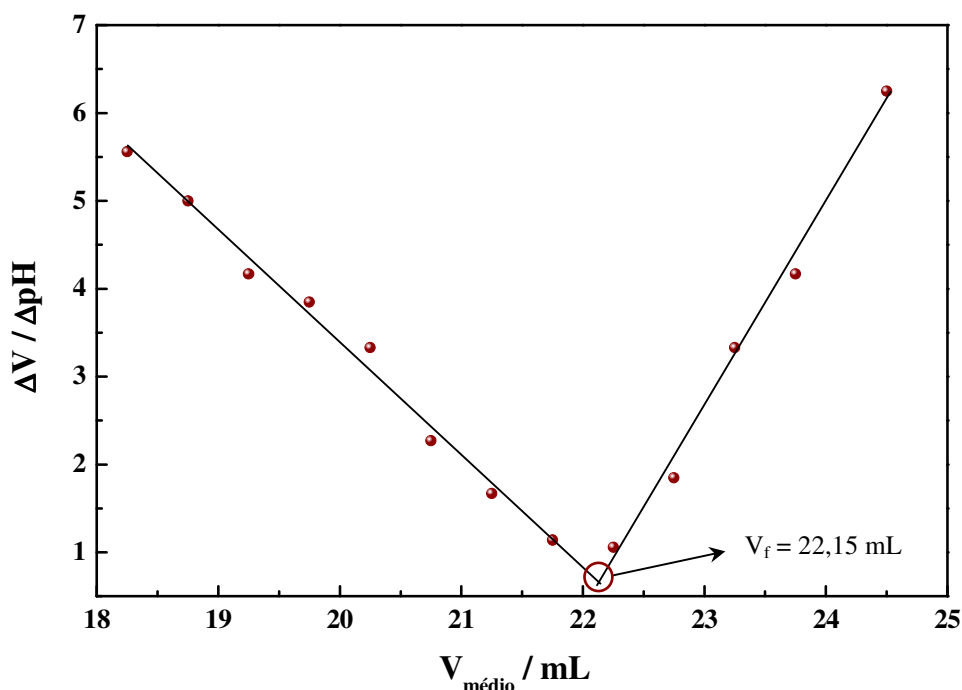
#### IV.2.c - Determinação da acidez livre da solução de metal

O método competitivo, empregado neste trabalho, baseia-se na variação da acidez ( $\Delta\text{pH}^*$ ) de sistemas tamponados do tipo  $\text{X}^-/\text{HX}$  após a adição dos íons férricos (complexação). Deste modo, a acidez livre da solução do metal é um parâmetro muito importante que influencia diretamente nos resultados. O conhecimento deste parâmetro torna-se fundamental, especialmente no presente sistema, em que a acidez dessa solução se faz necessária para prevenir a hidrólise do ferro<sup>(70)</sup>.

A **Figura 2** mostra um gráfico representativo de  $\Delta V/\Delta\text{pH}$  vs.  $V_{\text{médio}}$ , construído a partir do método de Gran I<sup>(55)</sup>, empregado na determinação da acidez livre da solução de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Conforme indicado na **Figura 2**, o volume no ponto de equivalência é obtido pela intersecção entre as retas. Desta forma, a acidez livre determinada (média de três titulações) para a solução estoque padronizada de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$   $0,478 \text{ mol L}^{-1}$  foi igual a  $0,211 \text{ mol L}^{-1}$ . É importante reafirmar que tal teor ácido é proveniente da acidificação feita durante a preparação da solução do íon metálico, que é imprescindível para manter a estabilidade da mesma.





**Figura 2.** Gráfico representativo de  $\Delta V / \Delta \text{pH}$  vs.  $V_{\text{médio}}$  empregado na determinação da acidez livre da solução de  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### IV.2.d - Equilíbrios no sistema ferro (III)/azoteto

Visando avaliar o efeito do solvente THF sobre o sistema ferro (III)/azoteto, foram preparadas diferentes soluções tampão de  $\text{NaN}_3$  e  $\text{HN}_3$ , em várias proporções, para cada condição de estudo apresentada na **Tabela II**. Desta forma, para cada um dos meios investigados, foi obtido um grande conjunto de resultados, o que permitiu a construção de uma curva de formação de complexos para cada condição.

A **Tabela III** apresenta as soluções tampão utilizadas para o meio contendo 20 % de THF (v/v) e força iônica de  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Tabela III.** Concentrações nominais utilizadas na preparação de uma série de soluções tampão, com 20 % de THF (v/v) e força iônica de 1,00 mol L<sup>-1</sup>

Tampão	[N <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] / mol L <sup>-1</sup>	[HN <sub>3</sub> ] / mol L <sup>-1</sup>	C <sub>NaN<sub>3</sub></sub> / mol L <sup>-1</sup>	C <sub>NaClO<sub>4</sub></sub> / mol L <sup>-1</sup>
1	0,007	0,070	0,077	0,923
2	0,008	0,080	0,088	0,912
3	0,009	0,090	0,099	0,901
4	0,010	0,100	0,110	0,890
5	0,020	0,200	0,220	0,780
6	0,030	0,300	0,330	0,670
7	0,020	0,600	0,620	0,380
8	0,001	0,010	0,011	0,989
9	0,003	0,030	0,033	0,967
10	0,005	0,050	0,055	0,945

As **Tabelas IV a XIII** fornecem os volumes adicionados de solução padrão de ferro, os respectivos valores de pH\* medidos após cada adição de metal, as concentrações de ligante livre, [N<sub>3</sub><sup>-</sup>], e os números médios de ligantes ( $\bar{n}$ ) para cada uma das soluções tampão listadas na **Tabela III**.

É importante salientar que as soluções tampão inicialmente selecionadas para a construção da curva de formação foram aquelas de 1 a 4. As demais soluções foram preparadas posteriormente para complementar os pontos de tal curva (regiões), conforme discutido anteriormente.

**Tabela IV.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 1 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,196 \text{ mol L}^{-1}$ )

$V_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mL}$	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	3,31	0,007	—
0,100	3,14	$5,37 \times 10^{-3}$	2,81
0,200	2,94	$3,33 \times 10^{-3}$	2,58
0,250	2,84	$2,61 \times 10^{-3}$	2,45
0,300	2,74	$2,05 \times 10^{-3}$	2,33
0,350	2,64	$1,61 \times 10^{-3}$	2,25
0,400	2,55	$1,29 \times 10^{-3}$	2,17
0,450	2,47	$1,06 \times 10^{-3}$	2,09
0,500	2,39	$8,67 \times 10^{-4}$	2,05
0,555	2,30	$6,91 \times 10^{-4}$	2,05
0,700	2,18	$5,06 \times 10^{-4}$	1,86
0,800	2,09	$3,98 \times 10^{-4}$	1,83
0,900	2,02	$3,29 \times 10^{-4}$	1,79
1,050	1,94	$2,62 \times 10^{-4}$	1,73
1,250	1,85	$2,01 \times 10^{-4}$	1,68
1,500	1,76	$1,51 \times 10^{-4}$	1,63
1,800	1,68	$1,15 \times 10^{-4}$	1,57
2,200	1,59	$8,15 \times 10^{-5}$	1,53
2,700	1,52	$5,97 \times 10^{-5}$	1,45
3,500	1,43	$3,65 \times 10^{-5}$	1,36
4,500	1,35	$1,95 \times 10^{-5}$	1,29

**Tabela V.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 2 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,196 \text{ mol L}^{-1}$ )

$V_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mL}$	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	3,41	0,008	—
0,100	3,21	$5,01 \times 10^{-3}$	3,17
0,200	3,03	$3,26 \times 10^{-3}$	2,56
0,250	2,92	$2,50 \times 10^{-3}$	2,44
0,300	2,83	$2,02 \times 10^{-3}$	2,27
0,350	2,73	$1,58 \times 10^{-3}$	2,16
0,400	2,64	$1,27 \times 10^{-3}$	2,06
0,450	2,56	$1,05 \times 10^{-3}$	1,98
0,500	2,49	$8,81 \times 10^{-4}$	1,90
0,555	2,40	$7,05 \times 10^{-4}$	1,87
0,700	2,27	$5,08 \times 10^{-4}$	1,69
0,800	2,18	$4,03 \times 10^{-4}$	1,64
0,900	2,11	$3,35 \times 10^{-4}$	1,59
1,050	2,02	$2,63 \times 10^{-4}$	1,54
1,250	1,93	$2,04 \times 10^{-4}$	1,48
1,500	1,84	$1,57 \times 10^{-4}$	1,42
1,800	1,76	$1,22 \times 10^{-4}$	1,36
2,200	1,67	$9,07 \times 10^{-5}$	1,31
2,700	1,59	$6,74 \times 10^{-5}$	1,25
3,500	1,49	$4,39 \times 10^{-5}$	1,20
4,500	1,41	$2,85 \times 10^{-5}$	1,13

**Tabela VI.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 3 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,196 \text{ mol L}^{-1}$ )

$V_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mL}$	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	3,45	0,009	—
0,100	3,31	$6,89 \times 10^{-3}$	2,75
0,200	3,16	$4,82 \times 10^{-3}$	2,46
0,250	3,07	$3,89 \times 10^{-3}$	2,38
0,300	2,99	$3,21 \times 10^{-3}$	2,25
0,350	2,90	$2,59 \times 10^{-3}$	2,16
0,400	2,81	$2,08 \times 10^{-3}$	2,07
0,450	2,73	$1,72 \times 10^{-3}$	1,98
0,500	2,65	$1,42 \times 10^{-3}$	1,91
0,555	2,54	$1,08 \times 10^{-3}$	1,89
0,700	2,39	$7,47 \times 10^{-4}$	1,70
0,800	2,29	$5,81 \times 10^{-4}$	1,63
0,900	2,21	$4,74 \times 10^{-4}$	1,57
1,050	2,11	$3,65 \times 10^{-4}$	1,50
1,250	1,99	$2,65 \times 10^{-4}$	1,47
1,500	1,89	$2,00 \times 10^{-4}$	1,41
1,800	1,80	$1,54 \times 10^{-4}$	1,35
2,200	1,70	$1,12 \times 10^{-4}$	1,31
2,700	1,61	$8,24 \times 10^{-5}$	1,26
3,500	1,50	$5,36 \times 10^{-5}$	1,22
4,500	1,41	$3,47 \times 10^{-5}$	1,16

**Tabela VII.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 4 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,196 \text{ mol L}^{-1}$ )

$V_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mL}$	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	3,27	0,010	—
0,100	3,14	$6,96 \times 10^{-3}$	2,60
0,200	2,99	$4,86 \times 10^{-3}$	2,44
0,250	2,91	$4,01 \times 10^{-3}$	2,36
0,300	2,82	$3,23 \times 10^{-3}$	2,30
0,350	2,75	$2,73 \times 10^{-3}$	2,18
0,400	2,67	$2,25 \times 10^{-3}$	2,10
0,450	2,59	$1,85 \times 10^{-3}$	2,04
0,500	2,52	$1,56 \times 10^{-3}$	1,98
0,555	2,42	$1,22 \times 10^{-3}$	1,98
0,700	2,29	$8,85 \times 10^{-4}$	1,79
0,800	2,21	$7,22 \times 10^{-4}$	1,71
0,900	2,13	$5,88 \times 10^{-4}$	1,67
1,050	2,03	$4,53 \times 10^{-4}$	1,63
1,250	1,94	$3,55 \times 10^{-4}$	1,55
1,500	1,84	$2,68 \times 10^{-4}$	1,50
1,800	1,75	$2,06 \times 10^{-4}$	1,45
2,200	1,66	$1,55 \times 10^{-4}$	1,39
2,700	1,57	$1,14 \times 10^{-4}$	1,35
3,500	1,48	$8,00 \times 10^{-5}$	1,26
4,500	1,39	$5,29 \times 10^{-5}$	1,21

**Tabela VIII.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 5 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,118 \text{ mol L}^{-1}$ )

$V_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mL}$	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	3,45	0,020	—
0,200	3,37	$1,67 \times 10^{-2}$	2,87
0,400	3,29	$1,37 \times 10^{-2}$	2,62
0,600	3,19	$1,07 \times 10^{-2}$	2,57
0,800	3,07	$8,01 \times 10^{-3}$	2,51
1,000	2,97	$6,27 \times 10^{-3}$	2,32
1,150	2,87	$4,92 \times 10^{-3}$	2,24
1,300	2,78	$3,95 \times 10^{-3}$	2,14
1,450	2,69	$3,17 \times 10^{-3}$	2,05
1,600	2,61	$2,61 \times 10^{-3}$	1,95
1,800	2,51	$2,04 \times 10^{-3}$	1,84
2,000	2,42	$1,63 \times 10^{-3}$	1,75
2,200	2,34	$1,33 \times 10^{-3}$	1,67
2,500	2,24	$1,03 \times 10^{-3}$	1,57
2,800	2,17	$8,60 \times 10^{-4}$	1,47
3,200	2,07	$6,62 \times 10^{-4}$	1,39
3,600	2,00	$5,48 \times 10^{-4}$	1,32
4,100	1,94	$4,62 \times 10^{-4}$	1,23
4,800	1,85	$3,57 \times 10^{-4}$	1,16

**Tabela IX.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 6 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,118 \text{ mol L}^{-1}$ )

$V_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mL}$	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	3,57	0,030	—
0,200	3,50	$2,46 \times 10^{-2}$	3,65
0,400	3,45	$2,16 \times 10^{-2}$	2,94
0,700	3,35	$1,69 \times 10^{-2}$	2,76
1,000	3,25	$1,32 \times 10^{-2}$	2,53
1,200	3,18	$1,11 \times 10^{-2}$	2,40
1,400	3,09	$8,87 \times 10^{-3}$	2,32
1,600	3,01	$7,28 \times 10^{-3}$	2,21
1,800	2,92	$5,84 \times 10^{-3}$	2,11
2,000	2,82	$4,57 \times 10^{-3}$	2,03
2,200	2,74	$3,75 \times 10^{-3}$	1,92
2,400	2,65	$3,01 \times 10^{-3}$	1,84
2,600	2,57	$2,47 \times 10^{-3}$	1,76
2,800	2,49	$2,02 \times 10^{-3}$	1,69
3,000	2,42	$1,70 \times 10^{-3}$	1,63
3,300	2,33	$1,35 \times 10^{-3}$	1,54
3,600	2,25	$1,10 \times 10^{-3}$	1,47
4,000	2,17	$8,96 \times 10^{-4}$	1,38
4,400	2,08	$7,09 \times 10^{-4}$	1,33
4,800	2,01	$5,89 \times 10^{-4}$	1,28



**Tabela X.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 7 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,0392 \text{ mol L}^{-1}$ )

V / mL	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	2,70	0,020	—
1,000	2,54	$1,43 \times 10^{-2}$	3,88
1,500	2,45	$1,13 \times 10^{-2}$	3,78
2,000	2,38	$9,36 \times 10^{-3}$	3,47
2,500	2,32	$7,94 \times 10^{-3}$	3,18
3,000	2,27	$6,90 \times 10^{-3}$	2,93
3,500	2,22	$5,99 \times 10^{-3}$	2,75
4,000	2,18	$5,34 \times 10^{-3}$	2,58
4,500	2,15	$4,87 \times 10^{-3}$	2,41
5,000	2,12	$4,44 \times 10^{-3}$	2,28

**Tabela XI.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 8 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,118 \text{ mol L}^{-1}$ )

$V_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mL}$	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	4,19	0,001	—
0,100	3,86	$4,85 \times 10^{-4}$	0,944
0,200	3,57	$2,43 \times 10^{-4}$	0,713
0,300	3,35	$1,43 \times 10^{-4}$	0,582
0,400	3,19	$9,67 \times 10^{-5}$	0,504
0,500	3,07	$7,17 \times 10^{-5}$	0,454
0,600	2,98	$5,70 \times 10^{-5}$	0,415
0,750	2,88	$4,40 \times 10^{-5}$	0,370
0,900	2,80	$3,56 \times 10^{-5}$	0,340
1,100	2,72	$2,87 \times 10^{-5}$	0,307
1,400	2,62	$2,16 \times 10^{-5}$	0,278
1,700	2,56	$1,81 \times 10^{-5}$	0,246
2,100	2,49	$1,47 \times 10^{-5}$	0,220
2,600	2,42	$1,17 \times 10^{-5}$	0,197
3,500	2,33	$8,61 \times 10^{-6}$	0,168
4,500	2,27	$6,93 \times 10^{-6}$	0,141

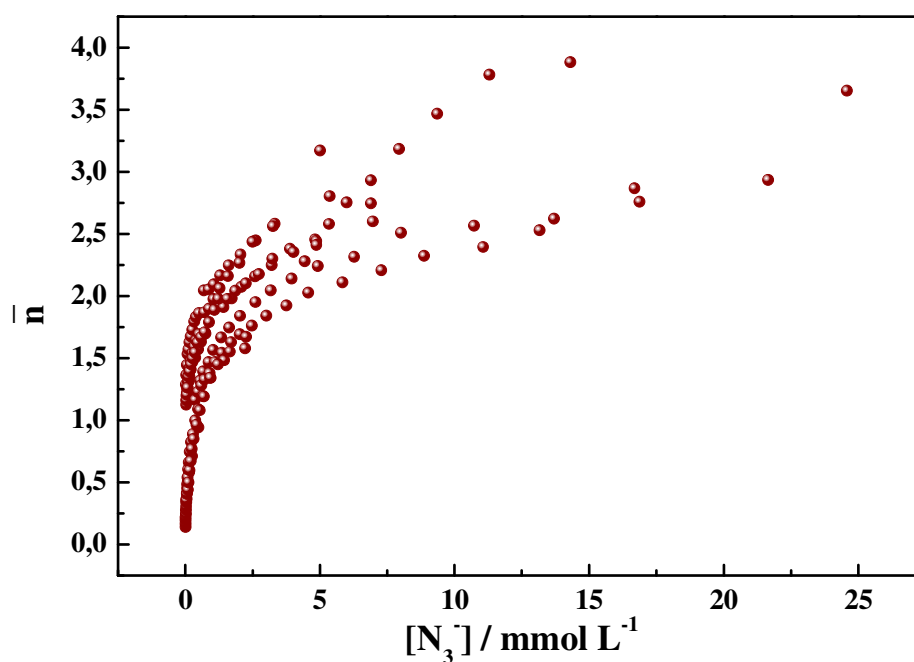
**Tabela XII.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 9 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,118 \text{ mol L}^{-1}$ )

$V_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mL}$	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	3,73	0,003	—
0,100	3,58	$2,22 \times 10^{-3}$	1,58
0,200	3,40	$1,44 \times 10^{-3}$	1,48
0,300	3,22	$9,37 \times 10^{-4}$	1,34
0,400	3,07	$6,52 \times 10^{-4}$	1,20
0,500	2,94	$4,75 \times 10^{-4}$	1,09
0,600	2,84	$3,71 \times 10^{-4}$	1,00
0,750	2,73	$2,81 \times 10^{-4}$	0,889
0,900	2,63	$2,18 \times 10^{-4}$	0,825
1,100	2,54	$1,72 \times 10^{-4}$	0,746
1,400	2,44	$1,31 \times 10^{-4}$	0,662
1,700	2,36	$1,05 \times 10^{-4}$	0,607
2,100	2,29	$8,56 \times 10^{-5}$	0,541
2,600	2,22	$6,91 \times 10^{-5}$	0,485
3,500	2,14	$5,30 \times 10^{-5}$	0,407
4,500	2,07	$4,12 \times 10^{-5}$	0,358

**Tabela XIII.** Valores calculados de concentração de ligante livre e número médio de ligante para a solução tampão 10 (**Tabela III**), para adições sucessivas de metal e respectiva medida de  $\text{pH}^*$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_i = 20,0 \text{ mL}$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,118 \text{ mol L}^{-1}$ )

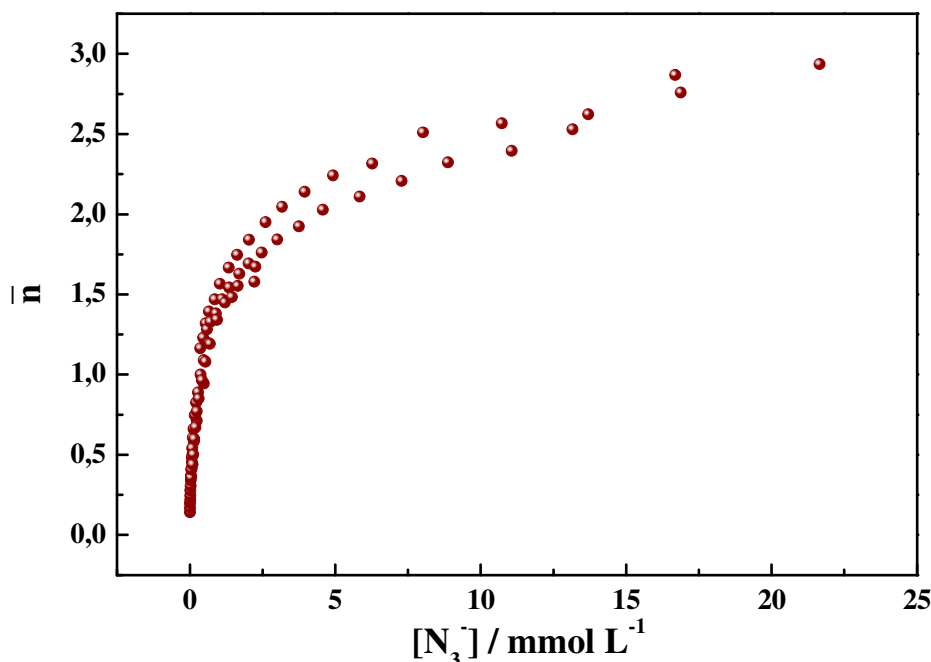
$V_{\text{Fe}^{3+}} / \text{mL}$	$\text{pH}^*_{\text{exp}}$	$[\text{N}_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\bar{n}$
0	3,63	0,005	—
0,100	3,55	$4,30 \times 10^{-3}$	1,45
0,200	3,43	$3,23 \times 10^{-3}$	1,63
0,300	3,28	$2,26 \times 10^{-3}$	1,67
0,400	3,15	$1,65 \times 10^{-3}$	1,55
0,500	3,02	$1,21 \times 10^{-3}$	1,45
0,600	2,91	$9,24 \times 10^{-4}$	1,34
0,750	2,79	$6,88 \times 10^{-4}$	1,19
0,900	2,69	$5,37 \times 10^{-4}$	1,08
1,100	2,59	$4,17 \times 10^{-4}$	0,965
1,400	2,47	$3,06 \times 10^{-4}$	0,850
1,700	2,38	$2,41 \times 10^{-4}$	0,770
2,100	2,31	$1,98 \times 10^{-4}$	0,672
2,600	2,23	$1,58 \times 10^{-4}$	0,599
3,500	2,14	$1,20 \times 10^{-4}$	0,500
4,500	2,06	$9,24 \times 10^{-5}$	0,441

A partir dos valores experimentais resultantes de todas estas soluções tampão, construiu-se um gráfico de  $\bar{n}$  em função da concentração de azoteto livre (**Figura 3**), que permite uma visão geral da curva experimental de formação deste sistema nessas condições.



**Figura 3.** Variação do número médio de ligantes ( $\bar{n}$ ) em função da concentração de azoteto livre para as espécies complexas  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_n]^{3-n}$ , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Analisando-se a **Figura 3**, observa-se uma tendência para formação de complexos com número médio de ligantes igual a 3. Após o refinamento dos dados, que consiste em desprezar os valores experimentais muito discrepantes, pode-se construir uma nova curva de formação que está representada na **Figura 4**.



**Figura 4.** Variação do número médio de ligantes ( $\bar{n}$ ), com valores refinados, em função da concentração de azoteto livre para as espécies complexas  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_n]^{3-n}$ , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A partir desta figura, pode-se prever a possível coexistência de, pelo menos, três espécies complexas mononucleares em equilíbrio ( $[\text{Fe}(\text{N}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_2]^+$  e  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_3]$ ), visto que o número médio máximo de ligantes tende a se estabilizar em valores desta ordem, na faixa de concentração estudada.

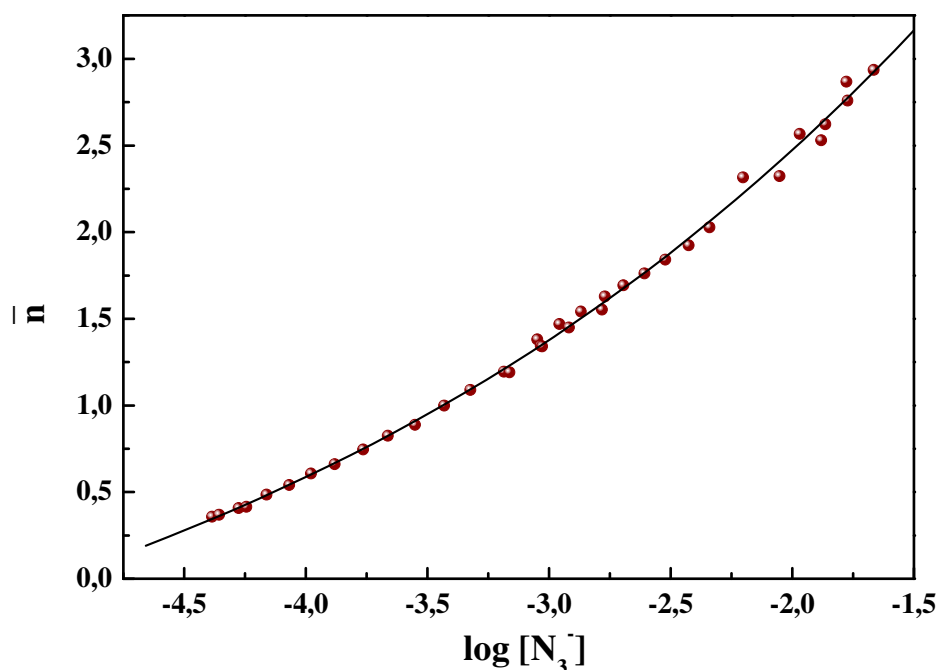
#### IV.2.e - Determinação das constantes de formação global dos complexos ferro (III)/azoteto em meio contendo THF

Os valores das constantes de formação dos complexos sucessivos de  $\text{Fe}^{3+}/\text{N}_3^-$ , para todas as condições investigadas (força iônica e solvente orgânico), são determinados do mesmo modo como exemplificado a seguir para o meio contendo 20 % de THF (v/v) e força iônica de  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ .

A partir dos valores experimentais de  $\bar{n}$ , as constantes de estabilidade dos complexos são estabelecidas. O procedimento inicial mais apropriado para a obtenção destas constantes é o tratamento da função de Fronaeus<sup>(43)</sup>,  $F_0(L)$ :

$$F_0(L) = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n \quad (14)$$

Os valores de  $F_0(L)$ , no sistema estudado por método competitivo, podem ser obtidos por meio da integração da curva experimental média de formação,  $\bar{n}$  vs.  $\log [N_3^-]$ . Para isso, os valores experimentais (**Figura 4**) foram ajustados a uma equação polinomial de grau 3 (mais adequado neste caso), utilizando o *software Origin*<sup>®</sup>. A **Figura 5** mostra os valores médios de  $\bar{n}$  e  $\log [N_3^-]$  refinados e ajustados e a **Tabela XIV** apresenta  $F_0(L)$  e  $F_1(L)$  calculados para esses valores.



**Figura 5.** Ajuste polinomial de grau 3 para a curva média de formação ( $\bar{n}$  vs.  $\log [N_3^-]$ ) das espécies complexas  $[Fe(N_3)_n]^{3-n}$ , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

**Tabela XIV.** Valores de  $F_0(L)$  e  $F_1(L)$  calculados a partir da integração da curva  $\bar{n}$  vs.  $\log [N_3^-]$  (**Figura 5**)

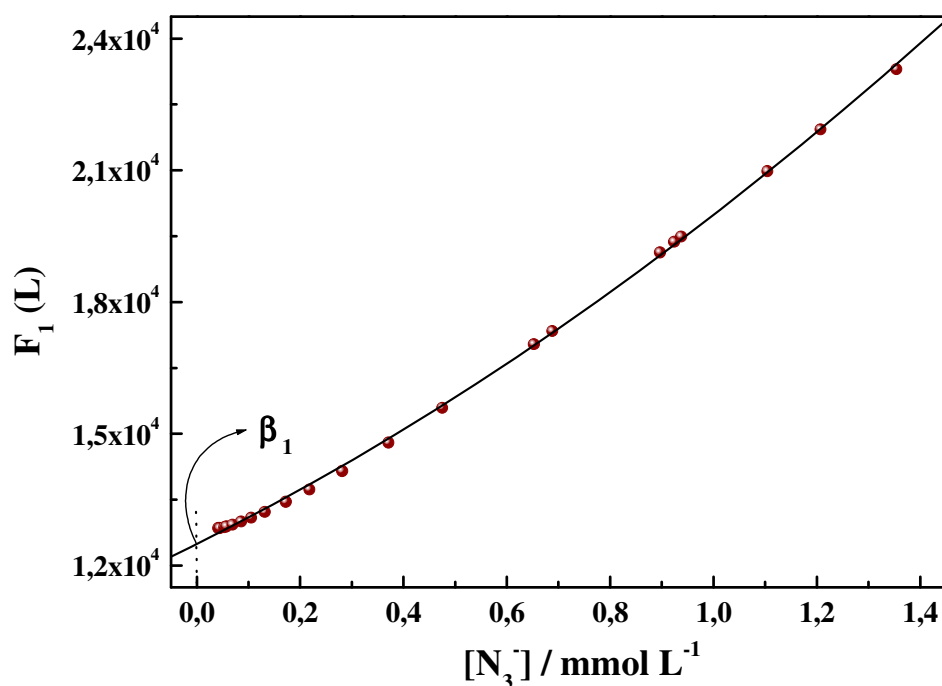
$[N_3^-] / \text{mol L}^{-1}$	$F_0(L)$	$F_1(L)$
$4,12 \times 10^{-5}$	1,53	$1,28 \times 10^4$
$4,40 \times 10^{-5}$	1,57	$1,28 \times 10^4$
$5,30 \times 10^{-5}$	1,68	$1,29 \times 10^4$
$5,70 \times 10^{-5}$	1,73	$1,29 \times 10^4$
$6,91 \times 10^{-5}$	1,89	$1,29 \times 10^4$
$8,56 \times 10^{-5}$	2,11	$1,30 \times 10^4$
$1,05 \times 10^{-4}$	2,38	$1,31 \times 10^4$
$1,31 \times 10^{-4}$	2,74	$1,32 \times 10^4$
$1,72 \times 10^{-4}$	3,32	$1,34 \times 10^4$
$2,18 \times 10^{-4}$	3,99	$1,37 \times 10^4$
$2,81 \times 10^{-4}$	4,98	$1,41 \times 10^4$
$3,71 \times 10^{-4}$	6,49	$1,48 \times 10^4$
$4,75 \times 10^{-4}$	8,40	$1,56 \times 10^4$
$6,52 \times 10^{-4}$	12,1	$1,70 \times 10^4$
$6,88 \times 10^{-4}$	12,9	$1,73 \times 10^4$
$8,96 \times 10^{-4}$	18,1	$1,91 \times 10^4$
$9,24 \times 10^{-4}$	18,9	$1,94 \times 10^4$
$9,37 \times 10^{-4}$	19,3	$1,95 \times 10^4$
$1,10 \times 10^{-3}$	24,2	$2,10 \times 10^4$
$1,21 \times 10^{-3}$	27,5	$2,19 \times 10^4$
$1,35 \times 10^{-3}$	32,6	$2,33 \times 10^4$
$1,65 \times 10^{-3}$	44,2	$2,62 \times 10^4$
$1,70 \times 10^{-3}$	46,3	$2,67 \times 10^4$
$2,02 \times 10^{-3}$	61,6	$3,00 \times 10^4$
$2,47 \times 10^{-3}$	86,7	$3,47 \times 10^4$
$3,01 \times 10^{-3}$	124	$4,09 \times 10^4$
$3,75 \times 10^{-3}$	189	$5,02 \times 10^4$
$4,57 \times 10^{-3}$	282	$6,14 \times 10^4$
$6,27 \times 10^{-3}$	555	$8,83 \times 10^4$
$8,87 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^3$	$1,39 \times 10^5$



Continuação da **Tabela XIV**:

$1,07 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^3$	$1,84 \times 10^5$
$1,32 \times 10^{-2}$	$3,34 \times 10^3$	$2,54 \times 10^5$
$1,37 \times 10^{-2}$	$3,72 \times 10^3$	$2,71 \times 10^5$
$1,67 \times 10^{-2}$	$6,34 \times 10^3$	$3,80 \times 10^5$
$1,69 \times 10^{-2}$	$6,55 \times 10^3$	$3,88 \times 10^5$
$2,17 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^4$	$6,15 \times 10^5$

A partir dos valores indicados na **Tabela XIV**, faz-se o tratamento gráfico preliminar pelo método de Leden<sup>(44)</sup>, construindo-se um gráfico de  $F_1(L)$  vs.  $[N_3^-]$  (**Figura 6**), conforme descrito no item **I.5.c**.



**Figura 6.** Extrapolação gráfica da curva  $F_1(L)$  vs.  $[N_3^-]$  para obtenção de  $\beta_1$ , no sistema  $Fe(III)/N_3^-$ , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ . Os pontos foram ajustados a uma equação de segundo grau ( $f(x) = a + bx + cx^2$ ).

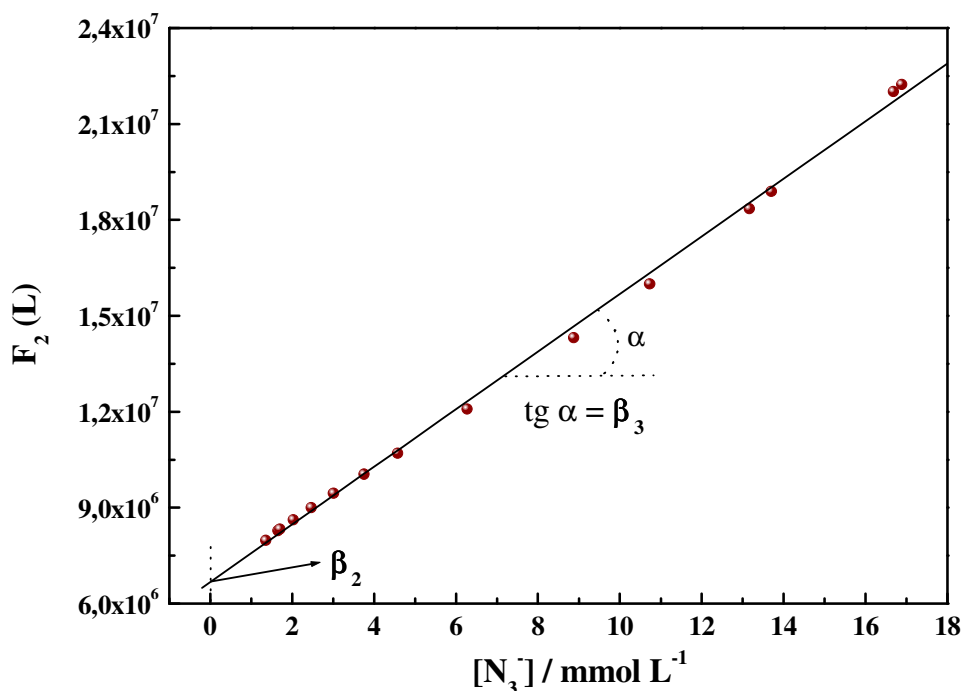
Utilizando-se valores relativos a  $\bar{n}$  de até 1,5 (mais representativos), a primeira constante,  $\beta_1$ , foi determinada, ajustando-se os pontos de  $F_1(L)$  vs.  $[N_3^-]$  a uma equação de segundo grau ( $f(x) = a + bx + cx^2$ ). Os valores dos parâmetros que melhor se ajustaram à equação foram:

$$a = 1,25 \times 10^4$$

$$b = 5,87 \times 10^6$$

$$c = 1,62 \times 10^9$$

As determinações de  $\beta_2$  e  $\beta_3$ , ainda pelo método de Leden, foram feitas por procedimento semelhante ao de  $\beta_1$  e estão representadas na **Figura 7**.



**Figura 7.** Extrapolação gráfica da curva  $F_2(L)$  vs.  $[N_3^-]$  para obtenção de  $\beta_2$  e  $\beta_3$ , no sistema Fe (III)/ $N_3^-$ , em solução com 20 % de THF (v/v) e força iônica de  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ . Os pontos foram ajustados a uma equação de primeiro grau ( $f(x) = a + bx$ ).

Neste caso, os valores experimentais mais representativos estão no intervalo de  $\bar{n}$  de 1,5 a 3,0 e os pontos de  $F_2(L)$  vs.  $[N_3^-]$  foram ajustados a uma equação de primeiro grau ( $f(x) = a + bx$ ). Os valores dos parâmetros que melhor se ajustaram à equação foram:

$$a = 6,67 \times 10^6$$

$$b = 9,01 \times 10^8$$

A linearidade verificada na **Figura 7** indica que o sistema, nesta faixa inicial de ligantes, tende a formar até a terceira espécie sucessiva mononuclear, conforme mencionado anteriormente.

Desse modo, os valores aproximados obtidos para as respectivas constantes de formação global, pelo método gráfico de Leden, foram:

$$\beta_1 \approx 1,25 \times 10^4 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^{-1} \text{ para } [Fe(N_3)]^{2+}$$

$$\beta_2 \approx 6,67 \times 10^6 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^{-2} \text{ para } [Fe(N_3)_2]^+$$

$$\beta_3 \approx 9,01 \times 10^8 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^{-3} \text{ para } [Fe(N_3)_3]$$

Outro método complementar e mais refinado, que é muito utilizado para a determinação de constantes de estabilidade, consiste na resolução de equações simultâneas, obtidas a partir de resultados potenciométricos, polarográficos ou espectrofotométricos<sup>(71)</sup>.

No presente estudo, optou-se pelo método desenvolvido por Milcken<sup>(72)</sup> e aperfeiçoado por Tavares<sup>(73)</sup>. Tal método emprega a função de Fronaeus, cujos valores nivelados e agrupados representam um conjunto de equações simultâneas, que podem ser resolvidas pelo método matricial dos mínimos quadrados.

Esta matriz pode ser obtida também por cálculos realizados utilizando o *software EXCEL*<sup>®</sup> (**Apêndice**). Para a resolução das equações, este programa necessita do número de espécies presentes no sistema. Portanto, é de suma importância o preliminar tratamento gráfico de Leden.

Deste modo, os procedimentos para obtenção dos valores das constantes de formação global dos complexos presentes no sistema Fe (III)/N<sub>3</sub><sup>-</sup>, consistiram das seguintes etapas:

1. Obtenção dos valores experimentais de  $\bar{n}$  e [N<sub>3</sub><sup>-</sup>] e dos calculados de F<sub>0</sub>(L);
2. Tratamento gráfico de Leden para identificação do número de espécies presentes e da respectiva ordem de grandeza das constantes;
3. Obtenção do conjunto de equações simultâneas (matriz) e,
4. Resolução do sistema de equações, por meio do método matricial, no qual são obtidos os valores otimizados das constantes de formação global das espécies.

Portanto, os valores finais das constantes condicionais de estabilidade obtidos pelo método computacional (matricial 3x3), para força iônica de 1,00 mol L<sup>-1</sup> e 20 % de THF (v/v), foram:

$$\beta_1 = 1,24 \times 10^4 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^{-1}$$

$$\beta_2 = 6,66 \times 10^6 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^{-2}$$

$$\beta_3 = 9,11 \times 10^8 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^{-3}$$

Esse laborioso tratamento dos valores experimentais foi utilizado para as demais condições de estudo

a fim de determinar suas respectivas constantes de formação. Como as etapas envolvidas em tais tratamentos foram idênticas àquelas descritas anteriormente, elas não foram discutidas neste texto. Porém, a **Tabela XV** apresenta os valores finais dessas constantes para todos os meios contendo THF estudados.

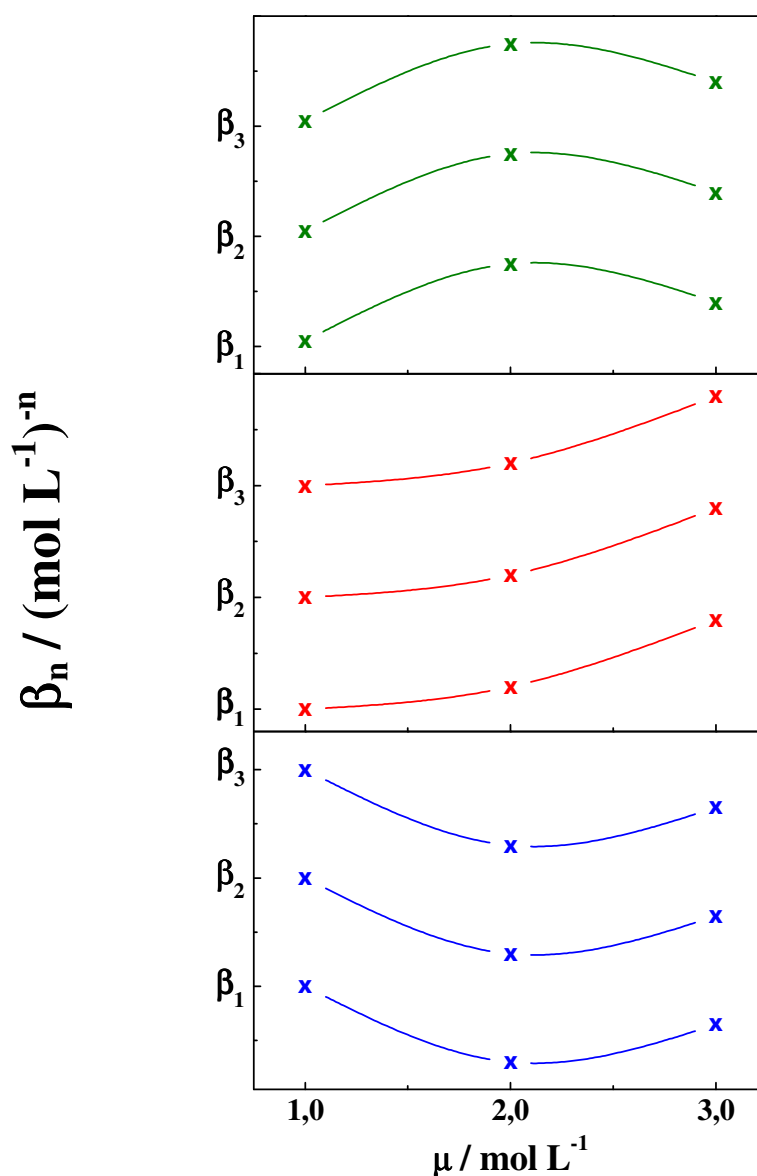
**Tabela XV.** Valores de constantes condicionais de formação [ $\beta_n / (\text{mol L}^{-1})^{-n}$ ] para os diferentes meios contendo THF estudados ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ )

Porcentagem de THF (v/v)	$\beta_n$ ( $\text{mol L}^{-1})^{-n}$	Força iônica / $\text{mol L}^{-1}$		
		1,00	2,00	3,00
20	$\beta_1$	$1,04 \times 10^4$	$2,94 \times 10^4$	$1,17 \times 10^4$
	$\beta_2$	$6,66 \times 10^6$	$6,14 \times 10^7$	$1,52 \times 10^7$
	$\beta_3$	$9,11 \times 10^8$	$2,75 \times 10^{10}$	$5,92 \times 10^9$
30	$\beta_1$	$7,11 \times 10^3$	$1,28 \times 10^4$	$1,24 \times 10^5$
	$\beta_2$	$3,33 \times 10^6$	$1,44 \times 10^7$	$2,99 \times 10^8$
	$\beta_3$	$2,50 \times 10^9$	$6,80 \times 10^9$	$3,35 \times 10^{11}$
40	$\beta_1$	$7,94 \times 10^5$ <sup>(24)</sup>	$1,59 \times 10^4$	$1,20 \times 10^5$
	$\beta_2$	$3,69 \times 10^9$ <sup>(24)</sup>	$3,98 \times 10^7$	$7,02 \times 10^8$
	$\beta_3$	$4,12 \times 10^{12}$ <sup>(24)</sup>	$2,90 \times 10^{10}$	$1,46 \times 10^{12}$

De acordo com a **Tabela XV**, constata-se que:

- nos meios contendo 20 % de THF (v/v), os valores de  $\beta$  são maiores para força iônica  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ , indicando que as espécies complexas são mais estáveis nessa condição;
- nos meios contendo 30 % de THF (v/v), os valores de  $\beta$  aumentam linearmente em função da força iônica, ou seja, as espécies complexas são mais estáveis para força iônica  $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ ,
- nos meios contendo 40 % de THF (v/v), os valores de  $\beta$  são menores para força iônica  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ , indicando que as espécies complexas são menos estáveis nessa condição.

Para melhor visualizar esses comportamentos, a **Figura 8** mostra uma representação da variação de beta em função da força iônica para as diferentes percentagens de tetraidrofurano investigadas.



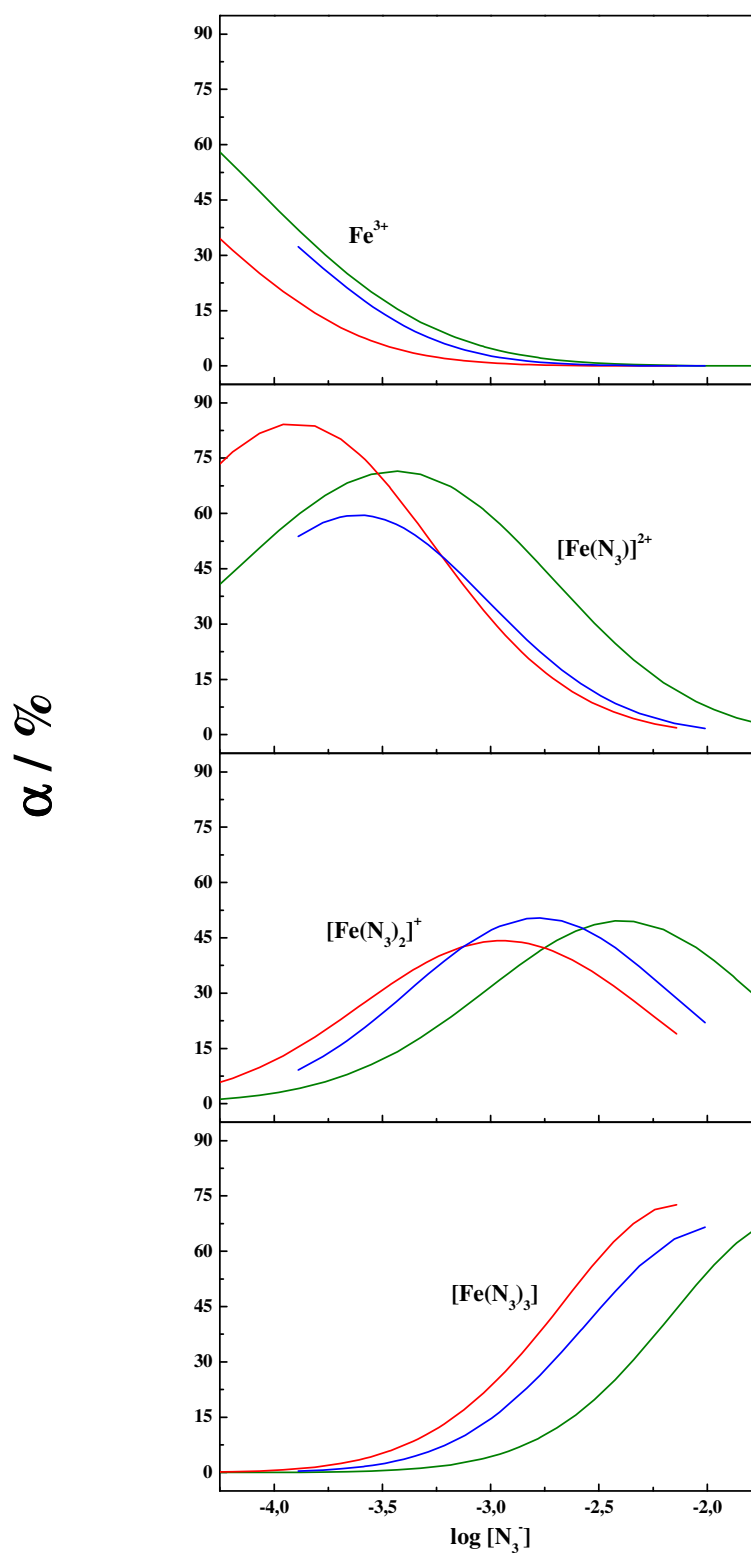
**Figura 8.** Gráficos representativos da variação de  $\beta$  em função da força iônica ( $\mu$ ) para diferentes percentagens de tetraidrofurano: (—) 20; (—) 30 e, (—) 40 % (v/v).

Deste modo, pode-se concluir que tanto a força iônica quanto a percentagem de THF influenciam bastante na formação dos complexos. A força iônica desempenha um papel importante por influenciar na atividade dos íons em solução (mobilidade), enquanto que o solvente orgânico (solvatação) está competindo com o ligante na esfera de coordenação do íon metálico, conforme observado nos estudos espectrofotométricos.

Verifica-se ainda (**Tabela XV**) que, para todas as condições investigadas, as três espécies complexas coexistentes neste meio (não totalmente aquoso):  $[\text{Fe}(\text{N}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_2]^+$  e  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_3]$  são estáveis, visto que apresentam altos valores de constantes de formação condicional.

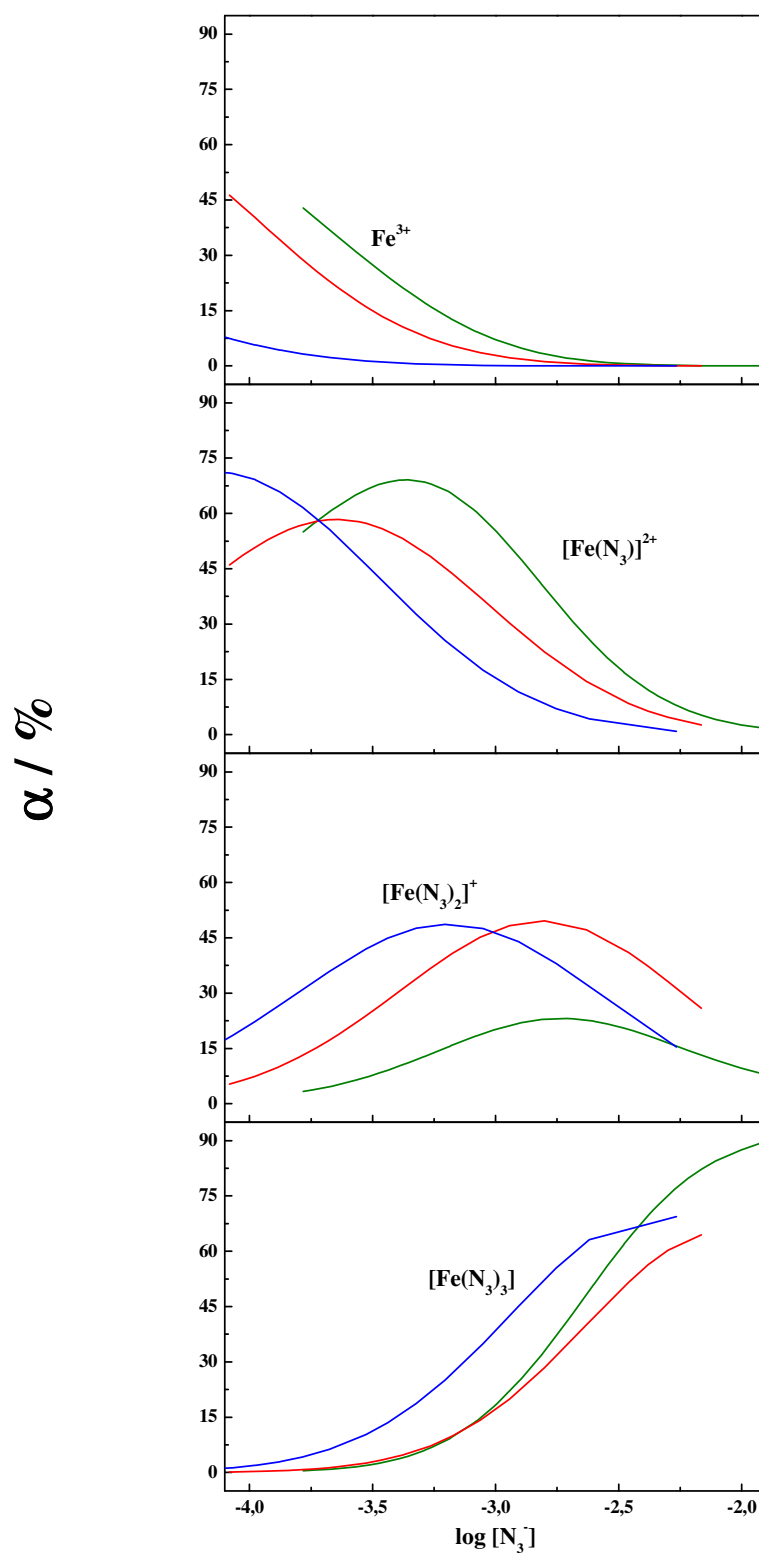
Além disso, de posse dos valores de  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$ , pode-se determinar as frações de cada espécie em solução,  $\alpha$  (item **I.5.d**). Esses valores, lançados em gráfico, dão uma visão geral do sistema, como mostram as **Figuras 9 a 11**.

Verifica-se por meio dos diagramas de distribuição (**Figuras 9 a 11**) que os dois primeiros complexos formados (até  $\bar{n}$  igual a dois) são predominantes em todas as condições investigadas, requerendo pequenas quantidades de ligante para se formarem. Além disso, pode-se observar também que as maiores quantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  (**Figuras 9 e 10**) são encontradas nos meios com os menores valores de constantes de formação ( $\mu = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$  em 20 e 30 % de THF, **Tabela XV**) e que as menores quantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  (**Figura 11**) são encontradas nos meios com os maiores valores de constantes de formação ( $\mu = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$  em 40 % de THF, **Tabela XV**), confirmando que, nas condições em que menos complexos se formam, maior é a quantidade de íons férrico livres em solução e, nas condições em que mais complexos se formam, menor é a quantidade de íons férrico livres em solução.

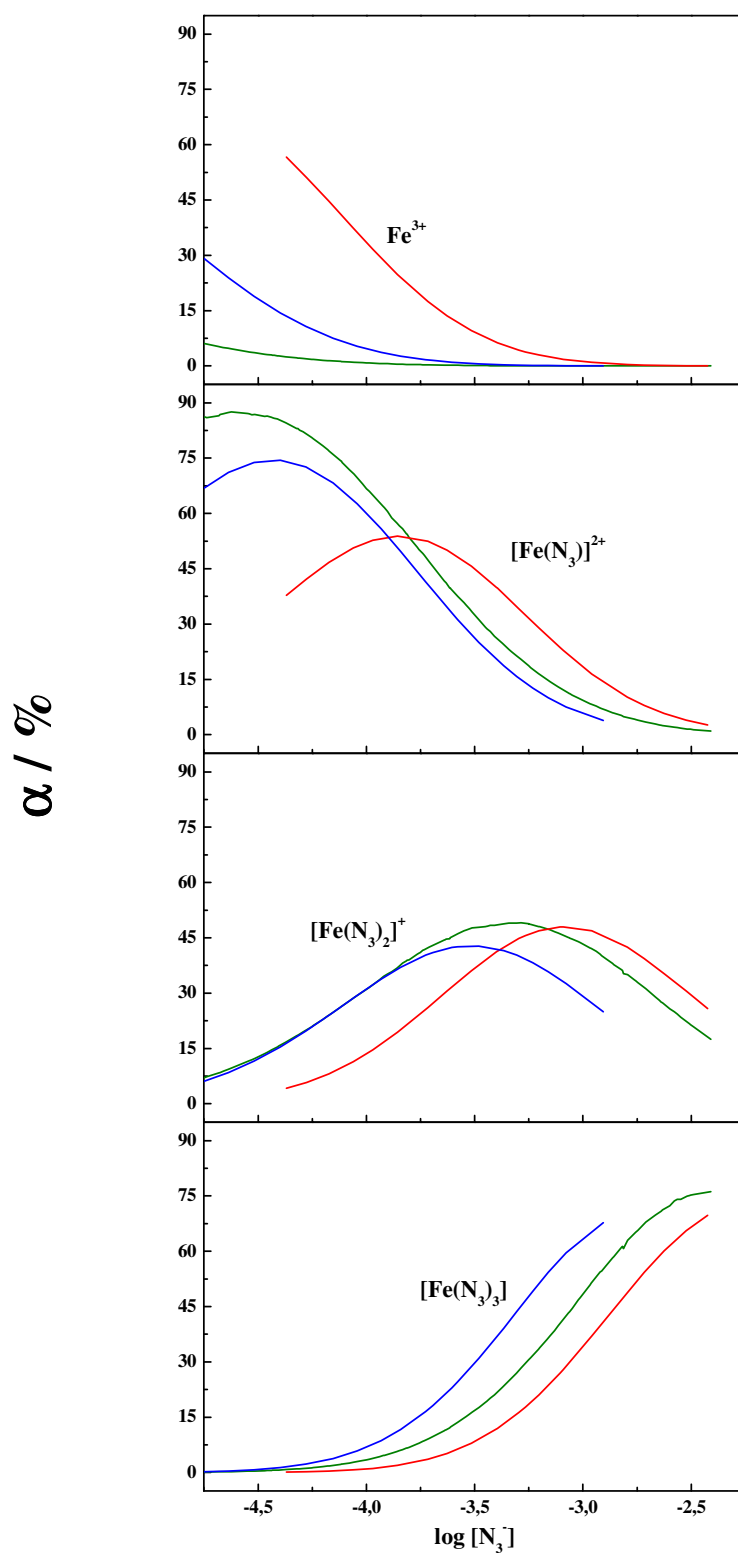


**Figura 9.** Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio no sistema Fe (III)/ $N_3^-$  em meio contendo 20 % (v/v) de THF ( $T = 20,0 \pm 0,1$  °C), para diferentes forças iônicas: (—) 1,00; (—) 2,00 e, (—) 3,00 mol L<sup>-1</sup>.





**Figura 10.** Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio no sistema Fe (III)/ $N_3^-$  em meio contendo 30 % (v/v) de THF ( $T = 20,0 \pm 0,1$  °C), para diferentes forças iônicas: (—) 1,00; (—) 2,00 e, (—) 3,00 mol L<sup>-1</sup>.

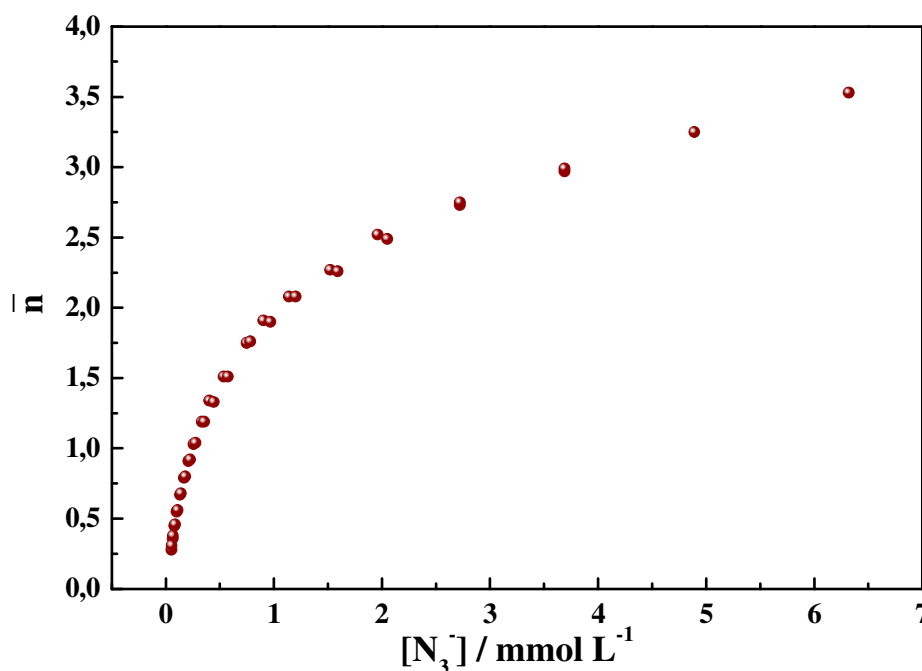


**Figura 11.** Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio no sistema Fe (III)/ $N_3^-$  em meio contendo 40 % (v/v) de THF ( $T = 20,0 \pm 0,1$  °C), para diferentes forças iônicas: (—) 1,00<sup>(24)</sup>; (—) 2,00 e, (—) 3,00 mol L<sup>-1</sup>.

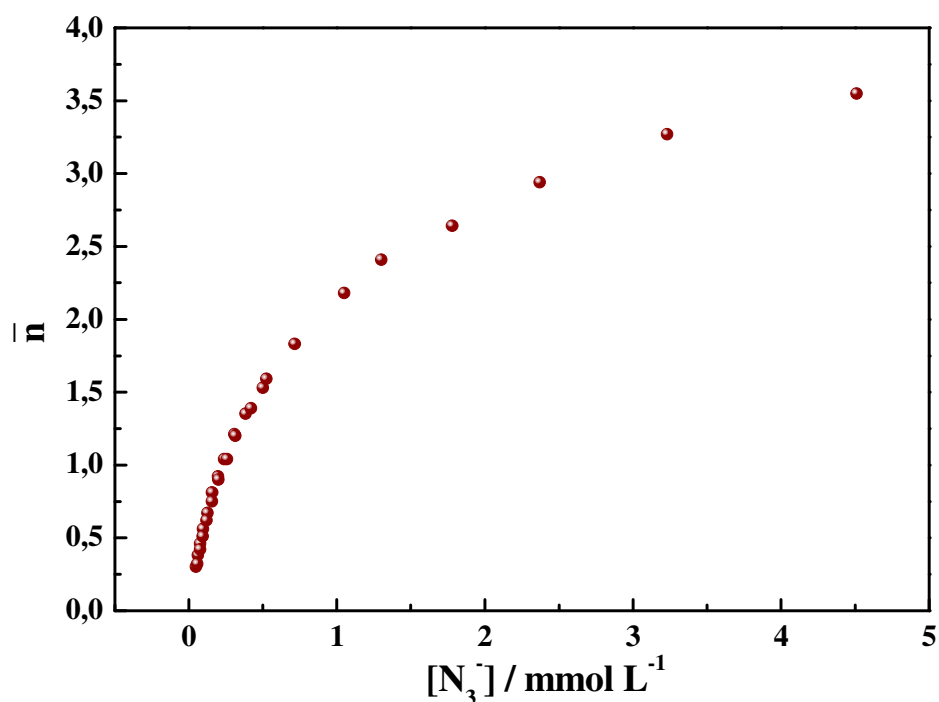
#### IV.2.f - Determinação das constantes de formação global dos complexos ferro (III)/azoteto nos meios contendo acetona e p-dioxano

Visando verificar a influência da natureza de outros solventes orgânicos na formação das espécies complexas, as constantes de formação condicionais foram também determinadas nos meios contendo acetona (20 %, v/v) e naqueles contendo p-dioxano (20 %, v/v), para as três forças iônicas investigadas.

Após as devidas medidas e ajustes experimentais, os gráficos de  $\bar{n}$  em função da concentração de azoteto livre foram construídos visando obter a curva geral de formação do sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{N}_3^-$  nessas condições. As **Figuras 12** e **13** apresentam as curvas de formação após refinamento para acetona e p-dioxano, respectivamente, em força iônica  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ .



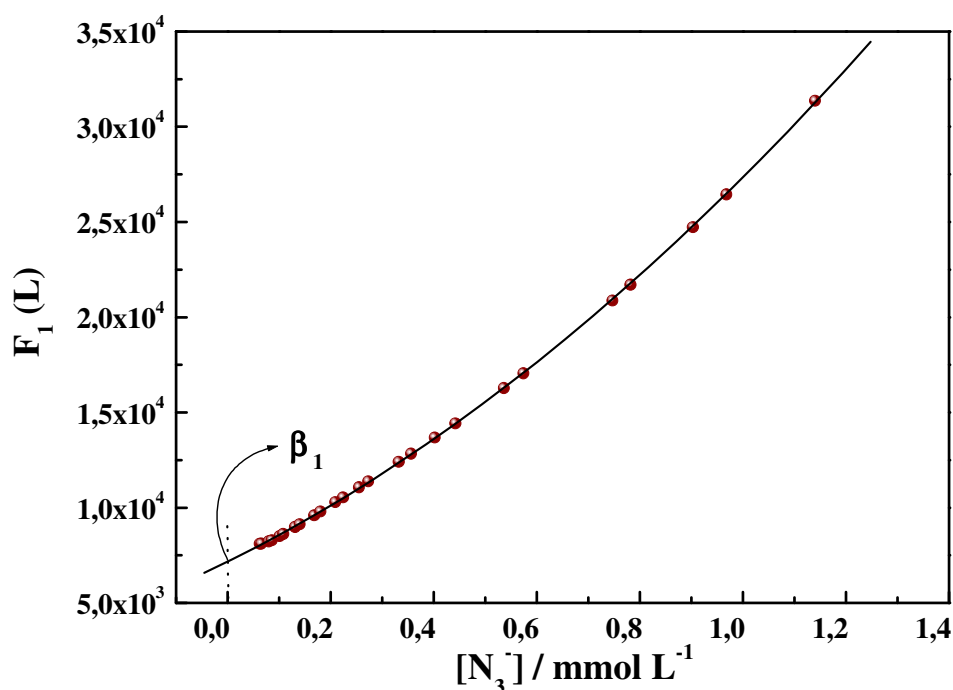
**Figura 12.** Variação do número médio de ligantes ( $\bar{n}$ ), com valores refinados, em função da concentração de azoteto livre para as espécies complexas  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_n]^{3-n}$ , em solução com 20 % de acetona (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 13.** Variação do número médio de ligantes ( $\bar{n}$ ), com valores refinados, em função da concentração de azoteto livre para as espécies complexas  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_n]^{3-n}$ , em solução com 20 % de p-dioxano (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$  ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A partir das **Figuras 12 e 13**, pode-se prever a possível coexistência de, pelo menos, quatro espécies complexas mononucleares em equilíbrio ( $[\text{Fe}(\text{N}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_3]$  e  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$ ), visto que o número médio máximo de ligantes tende a se estabilizar em valores desta ordem.

Após a integração da curva experimental média de formação,  $\bar{n}$  vs.  $\log [N_3^-]$ , e obtenção dos valores de  $F_0(L)$  e  $F_1(L)$  fez-se o tratamento gráfico preliminar pelo método de Leden<sup>(44)</sup>, construindo-se um gráfico de  $F_1(L)$  vs.  $[N_3^-]$ . A **Figura 14** apresenta este gráfico para os meios contendo 20 % de acetona (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 14.** Extrapolação gráfica da curva  $F_1(L)$  vs.  $[N_3^-]$  para obtenção de  $\beta_1$ , no sistema Fe (III)/ $N_3^-$ , em solução com 20 % de acetona (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ . Os pontos foram ajustados a uma equação de segundo grau ( $f(x) = a + bx + cx^2$ ).

Utilizando-se valores relativos a  $\bar{n}$  de até 1,5 (mais representativos), a primeira constante,  $\beta_1$ , foi determinada, ajustando-se os pontos de  $F_1(L)$  vs.  $[N_3^-]$  a uma equação de segundo grau ( $f(x) = a + bx + cx^2$ ). Os valores dos parâmetros que melhor se ajustaram à equação foram:

$$a = 7,17 \times 10^3$$

$$b = 1,34 \times 10^7$$

$$c = 6,83 \times 10^9$$

A determinação de  $\beta_2$ , ainda pelo método de Leden, foi feita por procedimento semelhante ao de  $\beta_1$  e está representada na **Figura 15**. Neste caso, os valores experimentais mais representativos estão no intervalo de  $\bar{n}$  de 1,5 a 2,5 e os pontos de  $F_2(L)$  vs.  $[N_3^-]$  foram ajustados a uma equação de terceiro grau

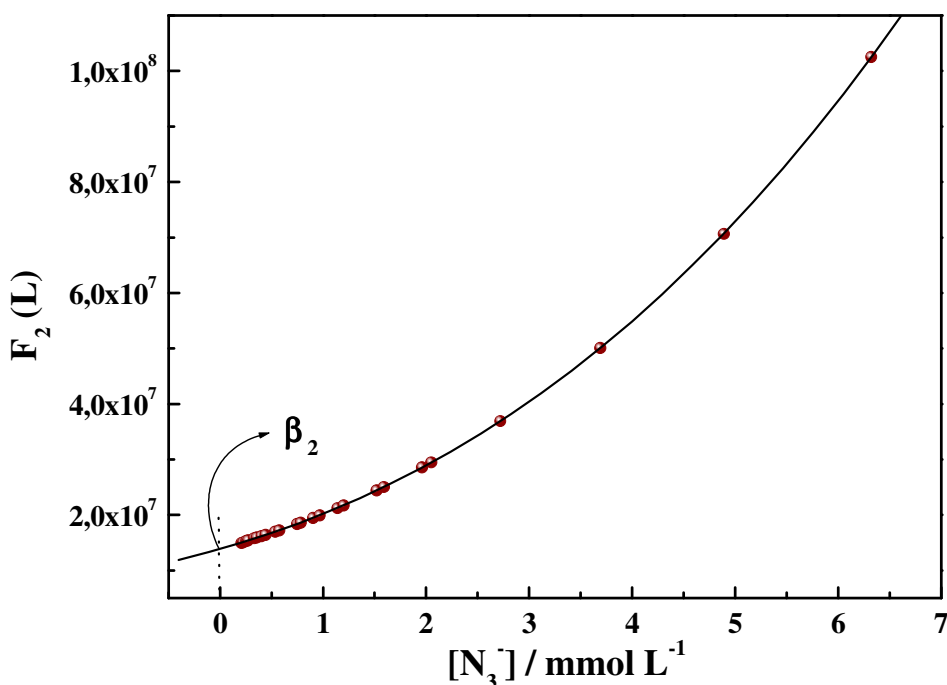
( $f(x) = a + bx + cx^2 + dx^3$ ). Os valores dos parâmetros que melhor se ajustaram à equação foram:

$$a = 1,39 \times 10^7$$

$$b = 5,28 \times 10^9$$

$$c = 1,01 \times 10^{12}$$

$$d = 5,94 \times 10^{13}$$

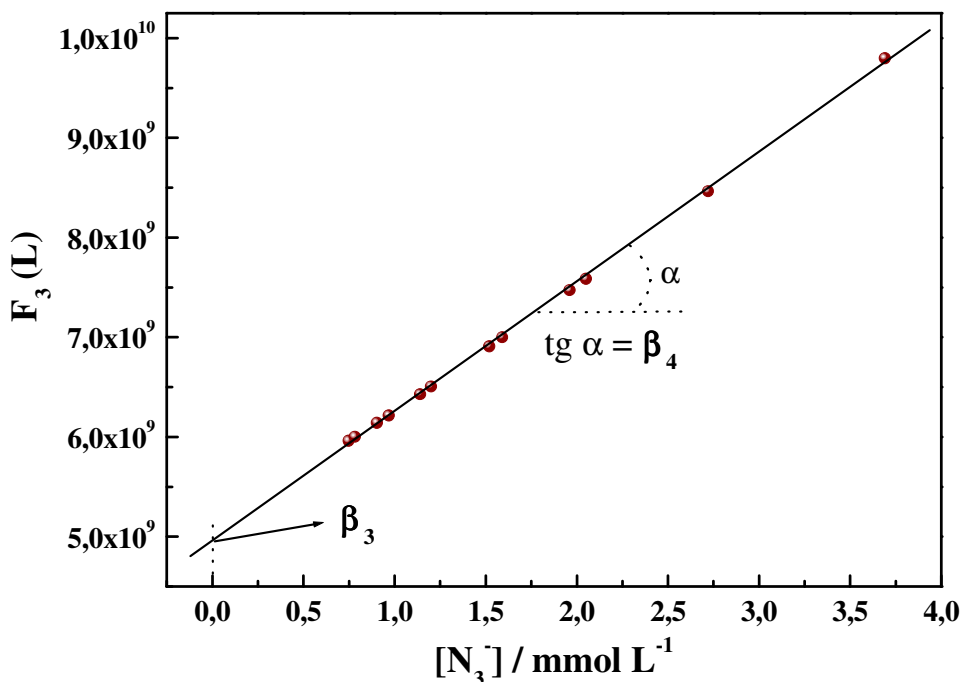


**Figura 15.** Extrapolação gráfica da curva  $F_2(L)$  vs.  $[N_3^-]$  para obtenção de  $\beta_2$ , no sistema Fe (III)/ $N_3^-$ , em solução com 20 % de acetona (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ . Os pontos foram ajustados a uma equação de terceiro grau ( $f(x) = a + bx + cx^2 + dx^3$ ).

Finalmente, as determinações de  $\beta_3$  e  $\beta_4$  estão representadas na **Figura 16**, cujos valores experimentais mais representativos estão no intervalo de  $\bar{n}$  de 2,5 a 4,0. Neste caso, os pontos de  $F_3(L)$  vs.  $[N_3^-]$  foram ajustados a uma equação de primeiro grau ( $f(x) = a + bx$ ). Os valores dos parâmetros que melhor se ajustaram à equação foram:

$$a = 4,96 \times 10^9$$

$$b = 1,30 \times 10^{12}$$



**Figura 16.** Extrapolação gráfica da curva  $F_3(L)$  vs.  $[N_3^-]$  para obtenção de  $\beta_3$  e  $\beta_4$ , no sistema Fe (III)/ $N_3^-$ , em solução com 20 % de acetona (v/v) e força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ . Os pontos foram ajustados a uma equação de primeiro grau ( $f(x) = a + bx$ ).

A linearidade verificada na **Figura 16** indica que o sistema, nesta faixa inicial de ligantes, tende a formar até a quarta espécie sucessiva mononuclear, conforme mencionado anteriormente. Tal característica também foi observada para as outras condições de estudo ( $\mu = 1,00$  e  $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ ) e para os meios contendo p-dioxano nas mesmas forças iônicas.

A **Tabela XVI** apresenta os valores finais das constantes condicionais de estabilidade, obtidos pelo método computacional (matricial), para os meios contendo acetona e p-dioxano (20 %, v/v) e para os meios contendo 20 % de THF, para efeito de comparação.

**Tabela XVI.** Valores de constantes condicionais de formação [ $\beta_n / (\text{mol L}^{-1})^{-n}$ ] para os meios contendo 20 % (v/v) de: acetona, p-dioxano e THF, em diferentes forças iônicas ( $T = 20,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ )

Solvente	$\beta_n$ ( $\text{mol L}^{-1})^{-n}$	Força iônica / $\text{mol L}^{-1}$		
		1,00	2,00	3,00
Acetona	$\beta_1$	$3,85 \times 10^4$	$6,96 \times 10^3$	$1,25 \times 10^4$
	$\beta_2$	$3,20 \times 10^7$	$1,50 \times 10^7$	$7,35 \times 10^7$
	$\beta_3$	$1,18 \times 10^{10}$	$3,81 \times 10^9$	$2,32 \times 10^{10}$
	$\beta_4$	$4,29 \times 10^{11}$	$1,57 \times 10^{12}$	$4,79 \times 10^{13}$
p-Dioxano	$\beta_1$	$4,83 \times 10^4$	$7,43 \times 10^3$	$1,37 \times 10^4$
	$\beta_2$	$4,05 \times 10^7$	$1,81 \times 10^7$	$7,67 \times 10^7$
	$\beta_3$	$6,83 \times 10^{10}$	$4,71 \times 10^9$	$3,52 \times 10^{10}$
	$\beta_4$	$6,72 \times 10^{11}$	$3,91 \times 10^{12}$	$6,17 \times 10^{13}$
THF	$\beta_1$	$1,04 \times 10^4$	$2,94 \times 10^4$	$1,17 \times 10^4$
	$\beta_2$	$6,66 \times 10^6$	$6,14 \times 10^7$	$1,52 \times 10^7$
	$\beta_3$	$9,11 \times 10^8$	$2,75 \times 10^{10}$	$5,92 \times 10^9$

De acordo com a **Tabela XVI**, constata-se que:

- os valores das constantes de formação para os meios contendo acetona e dioxano são semelhantes (mesma ordem de grandeza), indicando que as espécies complexas formadas têm praticamente a mesma estabilidade na presença de ambos os solventes;
- nos meios contendo acetona e dioxano, os valores de  $\beta$  são menores para força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ , exceto  $\beta_4$ , indicando que as espécies complexas são menos estáveis nessas condições,
- os valores das três primeiras constantes de formação são menores para os meios contendo THF, exceto para aqueles com força iônica de  $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ , indicando que, para este solvente, as espécies complexas são mais estáveis nessa condição.

A **Tabela XVI** também mostra que, embora as constantes de formação sejam semelhantes para os meios contendo acetona e dioxano, seus valores são ligeiramente maiores para os meios contendo este último solvente. Estes resultados estão de acordo

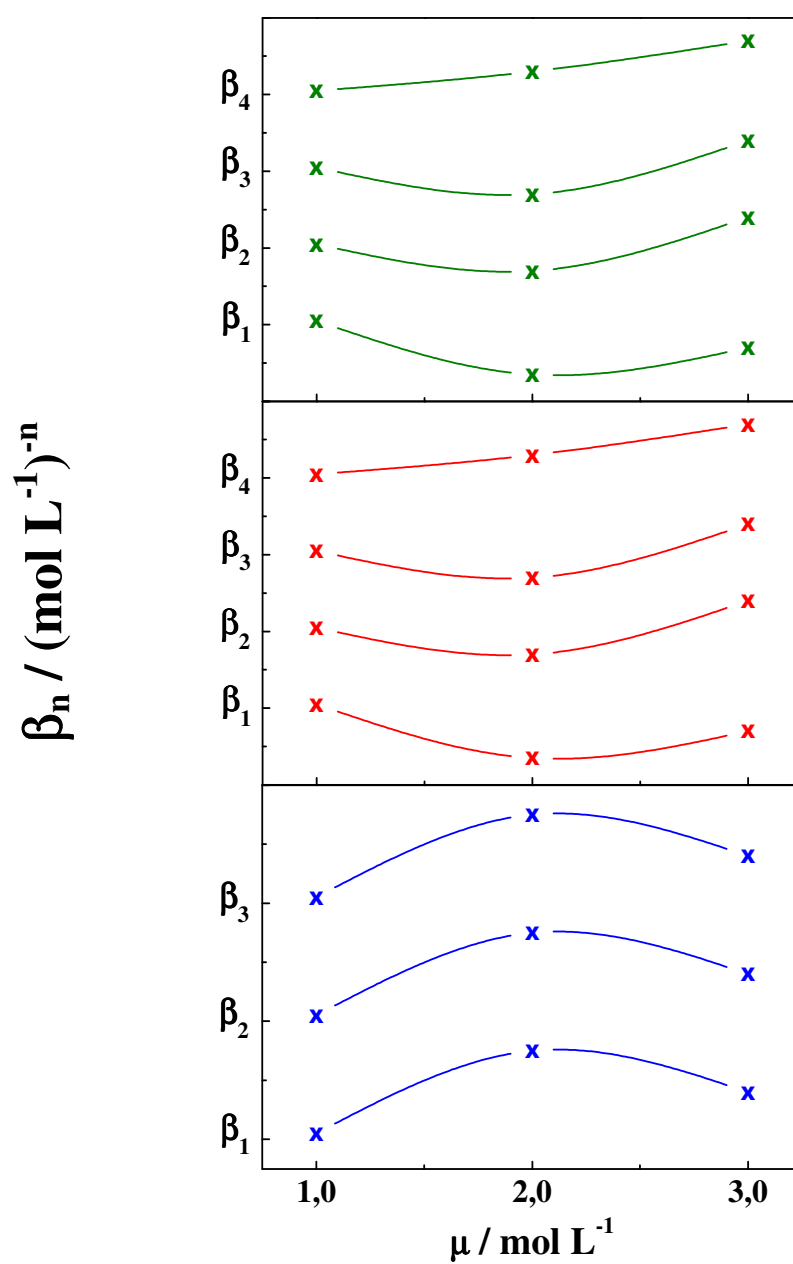


com a ordem de força de coordenação estabelecida para esses solventes (item **IV.1**). De acordo com os valores do número doador para os três solventes estudados, o THF possui a maior capacidade de solvatar cátions, dificultando a coordenação dos ligantes azoteto ao íon férrico. Deste modo, somente as três primeiras espécies complexas conseguem se formar na presença desse solvente. Porém, como a acetona e o dioxano possuem números doadores menores do que o tetraidrofurano, a formação dos complexos ferro-III/azoteto, nos dois primeiros solventes, é menos dificultada. Assim, até a quarta espécie sucessiva mononuclear pode se formar naqueles meios e condições.

De acordo com a literatura, em meios totalmente aquosos, até cinco espécies sucessivas mononucleares ( $[\text{Fe}(\text{N}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$  e  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ ) foram evidenciadas em forças iônicas de 1,00<sup>(74)</sup> e 3,00 mol L<sup>-1</sup><sup>(28)</sup>. Esses resultados indicam que a água está impedindo a formação da sexta espécie:  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ . Portanto, no atual trabalho, por analogia, acetona e dioxano “dificultam” a formação da quinta espécie complexa, enquanto que o THF, com maior capacidade de solvatação (maior número doador) impede a formação da quinta e até mesmo da quarta espécie mononuclear, conduzindo preferencialmente à formação de complexos catiônicos e neutros, nas condições experimentais estudadas.

Baseando-se nas **Tabelas XV e XVI** e na **Figura 17**, pode-se concluir também que a força iônica desempenha um papel muito importante na formação dos complexos  $\text{Fe}^{3+}/\text{N}_3^-$  por influenciar na mobilidade dos íons em solução.

De acordo com a literatura<sup>(41)</sup>, as constantes globais de formação estão relacionadas com a força iônica por meio da equação de Debye-Hückel. Segundo os autores, os termos desta equação levam em conta tanto as interações íon-íon quanto as íon-solvente. Desta forma, a dependência que os valores das constantes de estabilidade têm com tais termos faz com que sua relação com a força iônica do meio não seja linear, podendo apresentar comportamentos diferenciados em função tanto da atividade dos íons quanto da percentagem de solvente orgânico na solução (**Figuras 8 e 17**).



**Figura 17.** Gráficos representativos da variação de  $\beta$  em função da força iônica ( $\mu$ ) para diferentes solventes (20 %, v/v): (—) acetona; (—) p-dioxano e, (—) THF.

---

---

## V - CONCLUSÕES

O condicionamento do eletrodo combinado de vidro nas condições investigadas tornou possível a realização de medidas confiáveis de pH (ou  $\Delta\text{pH}$ ) em meio não totalmente aquoso, na faixa de percentagem de solventes estudada. A correção matemática do pH das soluções de trabalho, utilizando o coeficiente Nernstiano, possibilitou uma determinação mais exata das constantes de formação dos complexos.

O método competitivo, empregado neste trabalho, mostrou-se muito apropriado para a determinação das constantes de formação, conferindo maior confiabilidade aos resultados encontrados.

Enquanto que para sistemas totalmente aquosos coexistem até cinco complexos sucessivos mononucleares, no sistema contendo tetraidrofurano verificou-se a coexistência de até três espécies complexas devido à sua grande capacidade de solvatação (número doador), que impede a formação das espécies aniônicas. Além disso, nos meios contendo acetona e p-dioxano (solventes com menor número doador), até a quarta espécie complexa pode ser formada.

Para todas as condições investigadas, observa-se que tanto a força iônica quanto a percentagem de solvente orgânico afetam os valores das constantes de estabilidade. A força iônica desempenha um papel importante por influenciar na atividade dos íons em solução (mobilidade) e, portanto, nas interações íon-íon e íon-solvente, enquanto que o solvente orgânico compete com o ligante na esfera de coordenação do íon metálico.

---

---

## VI - FUTUROS ESTUDOS

Tendo-se em vista os objetivos iniciais desse trabalho, alguns estudos que não foram completamente esclarecidos devem ser retomados em breve por nosso grupo de pesquisa. Como exemplo, pode-se citar:

Realização de estudos espectroscópicos dos complexos (em todos os meios mistos investigados) formados no sistema ferro-III/azoteto, visando obter informações que possibilitem uma melhor compreensão do fenômeno que envolve o aparecimento da banda mais sensível, pouco explorada na literatura, quando em excesso de ligante.

---

---

## VII - APÊNDICE

Conforme discutido previamente, para determinar as constantes de estabilidade, utiliza-se uma seqüência de programas. Até o início deste trabalho, nosso grupo de pesquisa vinha empregando programas em linguagem *DOS*, que tornavam o tratamento dos resultados laborioso e muito demorado. Visando facilitar e agilizar tal tratamento, empregou-se, neste trabalho, o *software EXCEL*<sup>®</sup> (do *WINDOWS*) para refazer esses programas em linguagem *BASIC*.

A seguir, os programas utilizados para a determinação das constantes de estabilidade são apresentados tanto na linguagem *DOS* quanto em planilhas do *EXCEL*<sup>®</sup>, empregadas neste trabalho.

### VII.1 - Determinação do número médio de ligantes

Para o cálculo do número médio de ligantes e da concentração de ligante livre, emprega-se o programa *DOS* apresentado a seguir:

```
1: LPRINT "DETERMINACAO DO N MEDIO DE LIGANTES EM SISTEMAS HL/L"
PRINT : PRINT
PRINT "SLOPE NERNSTIANO"; : INPUT SN
PRINT
PRINT "ENTRAR SLOPE EXPERIMENTAL"; : INPUT SX
PRINT
PRINT "ENTRAR PH DO PADRAO"; : INPUT PHS
PRINT
PRINT "VOLUME DA SOLUCAO"; : INPUT VT
PRINT
PRINT "CONCENTRACAO CM"; : INPUT CMI
PRINT
PRINT "CONCENTRACAO CHM"; : INPUT CHMI
PRINT
2: PRINT "PH INICIAL"; : INPUT PHI
```

---

```

PRINT
PH1 = ((SN * PHI) - (SN - SX) * PHS) / SX
H1 = EXP(-2.303 * PH1)
FOR A = 1 TO 79: LPRINT "="; : NEXT A: LPRINT
PRINT
PRINT "ENTRAR CONCENTRACAO HX"; : INPUT CHXI
PRINT
PRINT "ENTRAR CONCENTRACAO DE X-"; : INPUT CXI
LPRINT "CONCENTRACAO DE HX ="; CHXI
LPRINT "CONCENTRACAO DE X- ="; CXI
pK = PH1 + .4343 * LOG((CHXI - H1) / (CXI + H1))
K = EXP(-2.303 * pK)
FOR A = 1 TO 79: LPRINT "="; : NEXT A: LPRINT
PRINT
LPRINT "valor de PH1 ="; PH1
LPRINT "valor de pK ="; pK
PRINT
FOR A = 1 TO 79: LPRINT "="; : NEXT A: LPRINT
3: PRINT "VOLUME DE CM"; : INPUT VM
CM1 = CMI * VM / (VM + VT)
CHM1 = CHMI * VM / (VM + VT)
CHX1 = CHXI * VT / (VM + VT)
CX1 = CXI * VT / (VM + VT)
CHX2 = CHX1 + CHM1: CX2 = CX1 - CHM1
H2 = (SQR((CX2 + K) * (CX2 + K) + 4 * K * CHX2) - (CX2 + K)) / 2
CHX3 = CHX2 - H2
PRINT "ENTRAR PHM"; : INPUT PH3
PH4 = ((SN * PH3) - (SN - SX) * PHS) / SX
H4 = EXP(-2.303 * PH4)
DH = H4 - H2
LEQ = K * (CHX3 - DH) / H4

```

---

```
DL = (CX2 + H2) - LEQ
NM = (DH + DL) / CM1
LPRINT "CONC. LIGANTE LIVRE ="; LEQ
LPRINT "NUMERO MEDIO ="; NM
FOR A = 1 TO 79: LPRINT "-"; : NEXT A: LPRINT
PRINT
PRINT "DIGITE O NUMERO DA SUA ESCOLHA:"
PRINT
PRINT TAB(10); "1, para reiniciar"
PRINT TAB(10); "2, para trocar tampao"
PRINT TAB(10); "3, para nova adicao de metal"
PRINT TAB(10); "4, para encerrar"
INPUT N
IF N = 1 GOTO 1
IF N = 2 GOTO 2
IF N = 3 GOTO 3 ELSE 4
4: END
```

Após a transcrição dos parâmetros apresentados anteriormente para o *EXCEL*<sup>®</sup>, obtém-se a seguinte planilha:

Programa para determinação do número médio de ligantes e da concentração de ligante livre, para tampões L/HL										
4	Volume de metal (mL)			concentração de ligante livre				slope nernstiano (mV)		59,16
5		pH final			n médio			slope experimental (mV)		
6								pH do padrão		
7								volume da solução (mL)		
8	0	0,00						concentração do metal (mol/L)		
9								acidez do metal (mol/L)		
10								pH inicial		
11								[HL] (mol/L)		
12								[L] (mol/L)		
16								valor do pH 1		
17								valor do pK		

Neste caso, inserem-se os valores experimentais: **slope experimental**, **pH do padrão**, **volume da solução tampão**, **concentração do metal**, **acidez do metal**, **pH inicial**, **concentração do ácido**, **concentração do sal**, **volume de metal (ferro) adicionado** e **pH final** medido após a adição do metal. Deste modo, o programa calcula os valores de **concentração de ligante livre** e de **número médio de ligantes**, mediante o uso de equações apropriadas que envolvem as seguintes etapas:

- Correção do valor de pH inicial (**pHi**) para **pH1**:

$$pH1 = \frac{SN \cdot pHi - (SN - SX) \cdot pHs}{SX}$$

sendo:

**SN** = slope nernstiano (59,16 mV)

**SX** = slope experimental

**pHS** = pH da solução padrão de ácido



- Cálculo da concentração de  $H^+$  (**H1**):

$$H1 = 10^{(-pH1)}$$

- Cálculo do  $pK_a$  condicional do tampão HL/L (**pK**):

$$pK = pH1 + \log\left(\frac{HLi - H1}{Li + H1}\right)$$

sendo:

**HLi** = concentração inicial do ácido fraco

**Li** = concentração inicial do ligante (base conjugada)

- Cálculo de  $K_a$  (**K**):

$$K = 10^{(-pK)}$$

- Cálculo da concentração de ligante livre (**CLL**) e do número médio de ligantes (**NM**):

$$CM1 = \frac{CMi \cdot VM}{VM + VT}$$

sendo:

**CMi** = concentração do metal

**VM** = volume de metal adicionado

**VT** = volume da solução tampão

$$CHM1 = \frac{CHMi \cdot VM}{VM + VT}$$

sendo:

**CHMi** = concentração de  $H^+$  do metal

$$HL1 = \frac{HLi \cdot VT}{VM + VT}$$

$$L1 = \frac{Li \cdot VT}{VM + VT}$$

$$HL2 = HL1 + CHM1$$

$$L2 = L1 - CHM1$$

$$H2 = \frac{\sqrt{(L2 + K)^2 + 4 \cdot K \cdot HL2} - (L2 + K)}{2}$$

$$HL3 = HL2 - H2$$

$$pH4 = \frac{SN \cdot pH3 - (SN - SX) \cdot pH5}{SX}$$

$$H4 = 10^{(-pH4)}$$

$$DH = H4 - H2$$

$$CLL = \frac{K \cdot (HL3 - DH)}{H4}$$

$$DL = (L2 + H2) - CLL$$

$$NM = \frac{(DH + DL)}{CM1}$$

## VII.2 - Cálculo de $F_0(L)$ e $F_1(L)$

Para o cálculo de  $F_0(L)$  e  $F_1(L)$ , emprega-se o programa *DOS* apresentado a seguir, no qual os valores de concentração de ligante livre e número médio de ligantes devem ser inseridos em ordem crescente.

```
LPRINT "INTEGRACAO DA CURVA DE NUMERO MEDIO VS [L]": PRINT
```

```
LPRINT "DETERMINACAO DE F0(L) e F1(L)"
```

```
CLEAR
```

```
PRINT
```

```
PRINT "Quantos pares de [L] e NM"; : INPUT j
```

```

PRINT
DIM l(j), nm(j), f(j), f1(j), cf(11)
FOR i = 1 TO j
PRINT "entrar [L], NM "; i; : INPUT l(i), nm(i)
NEXT i
f(1) = 1 / (1 - nm(1))
f1(1) = (f(1) - 1) / l(1)
FOR i = 2 TO j
a = nm(i - 1) * (LOG(l(i)) - LOG(l(i - 1)))
b = ((nm(i) - nm(i - 1)) * (LOG(l(i)) - LOG(l(i - 1)))) / 2
f(i) = EXP(a + b + LOG(f(i - 1)))
f1(i) = (f(i) - 1) / l(i)
NEXT i
CLS
FOR d = 1 TO 79: PRINT "="; : NEXT d: PRINT
PRINT TAB(3); "[L]"; TAB(20); "N.MEDIO"; TAB(40); "F0(X)"; TAB(60); "F1(X)"
FOR d = 1 TO 79: PRINT "-"; : NEXT d: PRINT
LPRINT "Programa INTEGREN, para integracao de NM vs [L]"
LPRINT : LPRINT "Tabela de dados calculados": LPRINT
FOR d = 1 TO 79: LPRINT "="; : NEXT d: LPRINT
LPRINT TAB(3); "[L]"; TAB(20); "N.MEDIO"; TAB(40); "F0(X)"; TAB(60); "F1(X)"
FOR d = 1 TO 79: LPRINT "-"; : NEXT d: LPRINT
FOR i = 1 TO j
PRINT TAB(2); : PRINT USING "##.###^"; l(i);
PRINT TAB(20); : PRINT USING "##.###"; nm(i);
PRINT TAB(40); : PRINT USING "##.###^"; f(i);
PRINT TAB(60); : PRINT USING "##.###^"; f1(i)
LPRINT TAB(2); : LPRINT USING "##.###^"; l(i);
LPRINT TAB(20); : LPRINT USING "##.###"; nm(i);
LPRINT TAB(40); : LPRINT USING "##.###^"; f(i);
LPRINT TAB(60); : LPRINT USING "##.###^"; f1(i)

```

NEXT i

PRINT

FOR d = 1 TO 79: PRINT "-"; : NEXT d: PRINT : PRINT

FOR d = 1 TO 79: LPRINT "-"; : NEXT d: LPRINT : LPRINT

Após a transcrição dos parâmetros apresentados anteriormente para o *EXCEL*<sup>®</sup>, obtém-se a seguinte planilha:

Integração da curva de número médio versus [L]													
Determinação de F0(L) e F1(L)													
		concentração de ligante livre		n médio		F0(L)		F1(L)					
1													
2													
3													
4													
5													
6													
7													
8													
9													
10													
11													
12													
13													
14													
15													
16													
17													
18													
19													
20													
21													
22													
23													
24													

Neste caso, inserem-se os valores de **concentração de ligante livre** e **número médio** de ligantes em ordem crescente. Deste modo, o programa calcula os valores de  $F_0(L)$  e  $F_1(L)$ , mediante o uso de equações apropriadas que envolvem as seguintes etapas:

- Cálculo dos valores do primeiro par das funções de  $F_0(L)$  (**F0(1)**) e  $F_1(L)$  (**F1(1)**):

$$F0(1) = \frac{1}{1 - NM(1)}$$

$$F1(1) = \frac{[F0(1) - 1]}{CLL(1)}$$

sendo:

**NM(1)** = primeiro valor de número médio de ligantes

**CLL(1)** = primeiro valor de concentração de ligante livre

- Cálculo dos valores das demais funções de  $F_0(L)$  (**F0(i)**) e  $F_1(L)$  (**F1(i)**):

$$a = NM(i-1) \cdot \{\log[CLL(i)] - \log[CLL(i-1)]\}$$

$$b = \frac{([NM(i) - NM(i-1)]) \cdot \{\log[CLL(i)] - \log[CLL(i-1)]\}}{2}$$

$$F0(i) = 10^{\{a + b + \log[F0(i-1)]\}}$$

$$F1(i) = \frac{[F0(i) - 1]}{CLL(i)}$$

### VII.3 - Cálculo dos coeficientes empregados para a determinação matricial dos valores de $\beta$

A determinação de  $\beta$  pelo método matricial envolve o uso de um sistema linear de equações, cujos coeficientes são calculados por meio de um outro conjunto de equações. Neste caso, emprega-se o programa *DOS* apresentado a seguir:

```
PRINT "PREPARO DE EQUACOES SIMULTANEAS NIVELADAS"
```

```
PRINT
```

```
FOR a = 1 TO 6
```

```
yy(a) = 0
```

```
NEXT a
```

```
FOR b = 1 TO 11
cf(b) = 0
NEXT b
FOR i = 1 TO j
ff = f(j) / f(i)
FOR a = 1 TO 6
yy(a) = yy(a) + (f(j) - ff) * ff * l(i) ^ a
NEXT a
FOR b = 1 TO 11
cf(b) = cf(b) + (l(i) ^ (b + 1)) * ff * ff
NEXT b
NEXT i
30: PRINT "Quantos complexos sucessivos"; : INPUT c
CLS
PRINT TAB(20); "EQUACOES SIMULTANEAS DE GRAU "; c
LPRINT : LPRINT
LPRINT TAB(20); "EQUACOES SIMULTANEAS DE GRAU "; c
LPRINT : LPRINT
f = 0
FOR d = 1 TO c
PRINT TAB(30); "Equacao "; d
LPRINT TAB(30); "EQUACAO "; d
LPRINT
PRINT TAB(20); "Y"; d; " = "; yy(d)
LPRINT TAB(20); "Y"; d; " = "; : LPRINT USING "##.###^"; yy(d)
FOR e = 1 TO c
PRINT TAB(20); "Coef. beta "; e; "="; : LPRINT USING "##.###^"; cf(e + f)
LPRINT TAB(20); "Coef. beta "; e; "="; : LPRINT USING "##.###^"; cf(e + f)
NEXT e
f = f + 1
FOR k = 1 TO 79: PRINT "-"; : NEXT k: PRINT
```

```

FOR k = 1 TO 79: LPRINT "-"; : NEXT k: LPRINT
NEXT d
PRINT : LPRINT
PRINT "digite: 1) para finalizar;"
PRINT "    2) para preparo de novo conjunto de eq. simultaneas."
INPUT e
IF e = 1 GOTO 40 ELSE 50
40: END
50: LPRINT "CALCULO DE NOVO CONJUNTO DE EQUACOES SIMULTANEAS":
LPRINT
GOTO 30

```

Após a transcrição dos parâmetros apresentados anteriormente para o *EXCEL*<sup>®</sup>, obtém-se a seguinte planilha, válida para um sistema com três espécies complexas:

The screenshot shows a Microsoft Excel spreadsheet titled "Equações simultâneas para determinação de 3 betas". The spreadsheet is organized as follows:

- Row 1:** Title "Preparo de equações simultâneas niveladas" in red.
- Row 2:** Title "para determinação dos valores de beta" in red.
- Row 3:** Title "para complexos com número médio de ligantes igual a três" in red.
- Row 4:** Blank.
- Row 5:** Input field "concentração de ligante livre" (B5) with value "0,000E+00".
- Row 6:** Input field "F0(L)" (D6) with value "0,000E+00".
- Row 7:** Instruction "Após colocar os valores de concentração de ligante livre e de F0(L), digite aqui o último (maior) valor de F0(L)." (G7).
- Row 8:** Blank.
- Row 9:** Input field for the maximum F0(L) value (H9).
- Row 10:** Blank.
- Row 11:** Blank.
- Row 12:** Headers for coefficients: "coeficientes de beta 1" (F12), "coeficientes de beta 2" (G12), "coeficientes de beta 3" (I12), and "coeficientes independentes" (L12).
- Row 13:** Blank.
- Row 14:** Blank.
- Row 15:** Blank.
- Row 16:** Equation:  $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 =$  (F16, G16, H16, I16, J16).
- Row 17:** Equation:  $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 =$  (F17, G17, H17, I17, J17).
- Row 18:** Equation:  $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 =$  (F18, G18, H18, I18, J18).
- Row 19:** Equation:  $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 =$  (F19, G19, H19, I19, J19).
- Row 20:** Equation:  $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 =$  (F20, G20, H20, I20, J20).
- Row 21:** Equation:  $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 =$  (F21, G21, H21, I21, J21).
- Row 22:** Blank.
- Row 23:** Blank.

Neste caso, inserem-se os valores de **concentração de ligante livre** e  $F_0(L)$ . Deste modo, o programa calcula os **coeficientes** de um sistema de três equações e três incógnitas, mediante o uso de equações apropriadas que envolvem as seguintes etapas:

- Cálculo do parâmetro auxiliar **ff(i)** para **i** variando de **1** até **n**:

$$ff(i) = \frac{F0(n)}{F0(i)}$$

sendo:

**F0(n)** = último (maior) valor da função  $F_0(L)$

**F0(i)** = valores da função  $F_0(L)$  para **i** variando de **1** até **n**

- Cálculo dos termos independentes do sistema de equações:

$$IN1 = \sum_{i=1}^n [F0(n) - ff(i)] \cdot ff(i) \cdot CLL(i)$$

$$IN2 = \sum_{i=1}^n [F0(n) - ff(i)] \cdot ff(i) \cdot [CLL(i)]^2$$

$$IN3 = \sum_{i=1}^n [F0(n) - ff(i)] \cdot ff(i) \cdot [CLL(i)]^3$$

sendo:

**CLL(i)** = valores de concentração de ligante livre para **i** variando de **1** até **n**

**IN1, IN2, IN3** = termos independentes do sistema de equações

- Cálculo dos coeficientes das incógnitas do sistema de equações:

$$CF1 = \sum_{i=1}^n [CLL(i)]^2 \cdot [ff(i)]^2$$

$$CF2 = \sum_{i=1}^n [CLL(i)]^3 \cdot [ff(i)]^2$$



$$CF3 = \sum_{i=1}^n [CLL(i)]^4 \cdot [ff(i)]^2$$

$$CF4 = \sum_{i=1}^n [CLL(i)]^5 \cdot [ff(i)]^2$$

$$CF5 = \sum_{i=1}^n [CLL(i)]^6 \cdot [ff(i)]^2$$

sendo:

**CF1, CF2, CF3, CF4, CF5** = coeficientes das incógnitas do sistema de equações

Após todos esses cálculos, o sistema de equações para determinação dos valores de  $\beta$  fica assim representado:

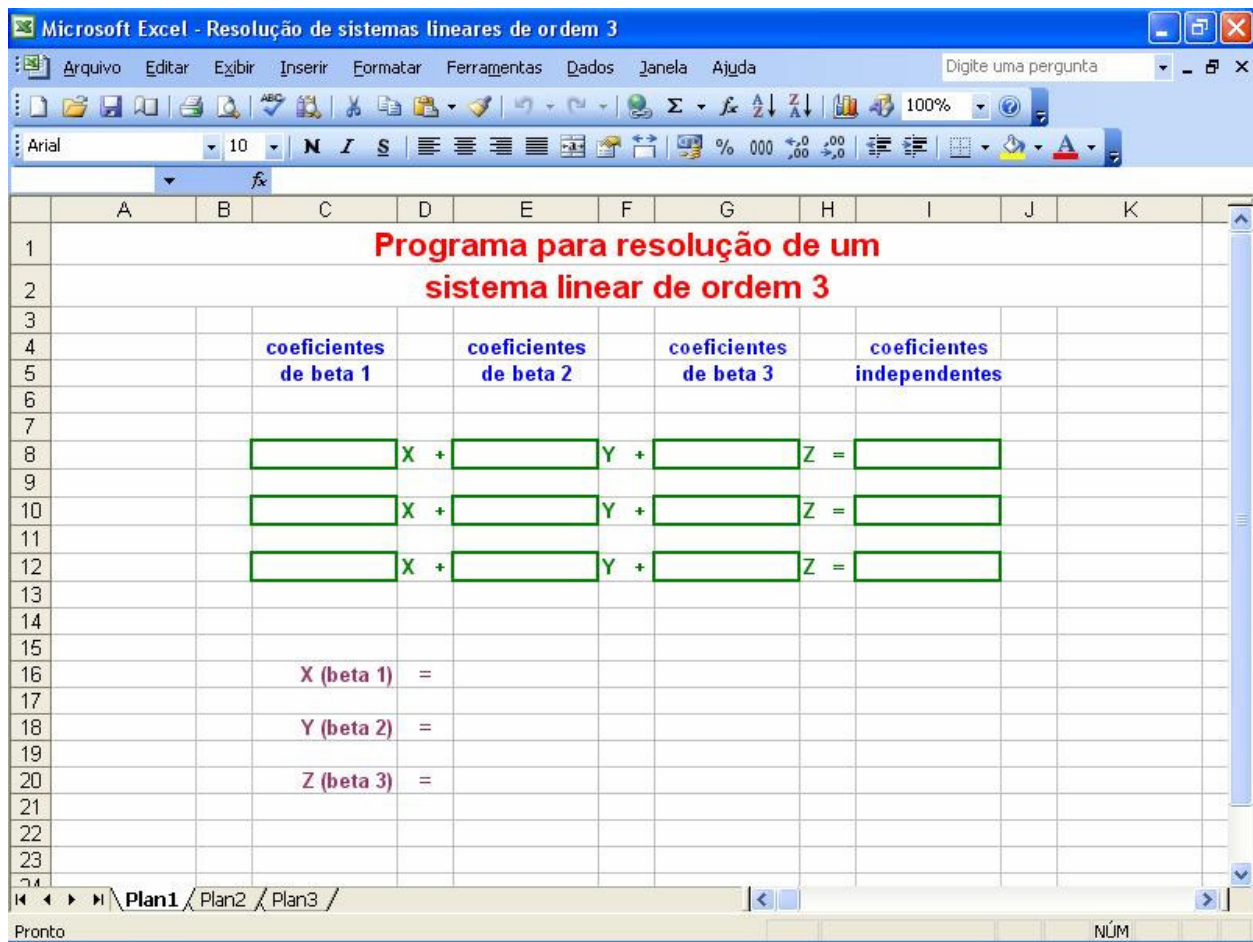
$$CF1 \cdot \beta_1 + CF2 \cdot \beta_2 + CF3 \cdot \beta_3 = IN1$$

$$CF2 \cdot \beta_1 + CF3 \cdot \beta_2 + CF4 \cdot \beta_3 = IN2$$

$$CF3 \cdot \beta_1 + CF4 \cdot \beta_2 + CF5 \cdot \beta_3 = IN3$$

#### VII.4 - Cálculo dos valores finais de $\beta$

Para resolver o sistema de equações lineares apresentado anteriormente, pode-se empregar a seguinte planilha do *EXCEL*<sup>®</sup>:



sendo:

**X** = valor final de  $\beta_1$

**Y** = valor final de  $\beta_2$

**Z** = valor final de  $\beta_3$

Neste caso, os valores **X**, **Y** e **Z** podem ser calculados pelo método da substituição.

---

---

**VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. BASOLO, F.; JOHNSON, R. C. **Coordination chemistry**. California. W. A. Benjamin, 1964. 180 p.
2. HARTLEY, F. R.; BURGESS, C.; ALCOCK, R. M. **Solution equilibria**. Chichester. Ellis Horwood, 1980. 361 p.
3. NEVES, E. A.; OLIVEIRA, E.; SANTOS, Z. L. Spectrophotometric study of the equilibria in aqueous copper (II) azide solutions. **Talanta**, v.27, n.7, p.609-612, 1980.
4. CHIERICE, G. O., NEVES, E. A. The stepwise formation of complexes in the uranyl/azide system in aqueous medium. **Polyhedron**, v.2, n.1, p.31-35, 1983.
5. SUÁREZ-IHA, M. E. V.; NEVES, E. A.; TOKORO, R. The existence of binuclear species in the nickel (II) azide system. **Can. J. Chem.**, v.61,n.8, p.1907-1910, 1983.
6. NEVES, E. A.; ANDRADE, J. F. Potentiometric study of azide complexes of iron (III) in aqueous medium. **Polyhedron**, v.5, n.3, p.717-721, 1986.
7. COICHEV, N.; NEVES, E. A. The stepwise complex formation in the cobalt (III)-azide system. **Polyhedron**, v.8, n.5, p.641-645, 1989.
8. COICHEV, N.; NEVES, E. A.; ELDIK, R. A study of the stability of Mn (III) and its redox reaction with Co (II) in aqueous azide medium. **Inorg. Chim. Acta**, v.179, n.1, p.133-137, 1991.
9. ANDRADE, J. F.; GUIMARÃES, O. M. Potentiometric study of azide complexes of copper (II) in aqueous medium. **Anal. Chim. Acta**, v.271, n.1, p.149-153, 1993.
10. LOPES, C. F. F.; NEVES, E. A.; SUÁREZ-IHA, M. E. V. Potenciometric study of acetate complexes of lanthanum (III). **Anal. Lett.**, v.27, n.9, p.1749-1761, 1994.
11. VENEZUELA, C. S. **Estudo potenciométrico, espectrofotométrico e aproveitamento analítico do sistema ferro/acetato**. 1997. 102p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
12. CHACAROLLI, C. J.; ANDRADE, J. F.; GUIMARÃES, O. M.; BALBO, V. R.; VENEZUELA, C. S.; TERUEL, F. S. Spectrophotometric study of iron oxidation in the iron (II)/azide/tetrahydrofuran system and some analytical applications. **Anal. Chim. Acta**, v.411, n.1-2, p.217-222, 2000.
13. MIRANDA, C. S. V. **Estudo potenciométrico, espectrofotométrico e aproveitamento analítico dos sistemas ferro (III)/formiato e ferro (III)/propionato**. 2002. 138p. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

14. MARTINS, F. G.; ANDRADE, J. F.; PIMENTA, A. C.; LOURENÇO, L. M.; CASTRO, J. R. M.; BALBO, V. R. Spectrophotometric study of iron oxidation in the iron (II)/thiocyanate/acetone system and some analytical applications. **Ecl. Quím.**, v.30, n.3, p.63-71, 2005.
15. AHRLAND, S.; AVŞAR, E. Thermodynamics of metal-complex formation in aqueous-solutions. 11. Equilibrium and enthalpy measurements on mercury (II) azide system. **Acta Chem. Scand. (A)**, v.30, n.1, p.15-23, 1976.
16. NEVES, E. A.; ANDRADE, J. F.; CHIERICE, G. O. Spectrophotometric determination of copper (II) as the azide complexes, in the presence of iron (III) cations. **Anal. Lett.**, v.18, n.6, p.707-717, 1985.
17. LUCA, R.; BEVILÁCQUA, J. E.; NEVES, E. A.; ANDRADE, J. F. Spectrophotometric determination of iron (III) as the azide complexes in aqueous tetrahydrofuran. **Anal. Lett.**, v.20, n.3, p.389-401, 1987.
18. NEVES, E. A.; ANDRADE, J. F.; CHIERICE, G. O. Simultaneous spectrophotometric determination of copper (II) and iron (III) as the azide complexes. **Anal. Chim. Acta**, v.155, p.269-272, 1983.
19. GUIMARÃES, O. M.; ANDRADE, J. F.; NEVES, E. A.; CHIERICE, G. O. Spectrophotometric determination of sulfate ion through copper (II)-azide system. **Anal. Lett.**, v.26, n.11, p.2491-2501, 1993.
20. DO CARMO, D. R.; DE ANDRADE, J. F.; GUIMARÃES, O. M. Spectrophotometric determination of uranium through uranyl/azide system. **Anal. Lett.**, v.28, n.10, p.1897-1911, 1995.
21. SADER, A. P. O. **Estudo espectrofotométrico do sistema cobalto (II)/tiocianato e seu aproveitamento analítico**. 2002. 91p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
22. LOURENÇO, L. M. **Estudo espectrofotométrico do sistema crômio (III)/azoteto e seu aproveitamento analítico**. 2003. 95p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
23. MASOUD, M. S.; SALEM, T. M.; AMER, M. H. Studies on iron (III), cobalt (II) and nickel (II) azido complexes. **Rev. Roum. Chim.**, v.27, n.2, p.235-242, 1982.
24. PIMENTA, A. C. **Aproveitamento analítico e estudos de equilíbrio do sistema ferro (III)/azoteto/tetraidrofurano**. 2000. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
25. BERTOTTI, M.; TOKORO, R. Potenciometric studies of indium (III)/azide complexes in aqueous medium. **Talanta**, v.36, n.3, p.424-426, 1989.
26. MOYA, H. D.; NEVES, E. A.; SUÁREZ-IHA, M. E. V.; COICHEV, N. Study of complex formation in the manganese (II)/azide system. **Talanta**, v.43, p.67-72, 1996.

27. OLIVEIRA, E. **Aproveitamento analítico da reação cobre (II)-azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos.** 1974. 205p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
28. ANDRADE, J. F. **Estudo espectrofotométrico e aproveitamento analítico das reações do íon azoteto com cobre (II) e ferro (III). Formação de complexos e equilíbrios.** 1981. 354p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
29. VAITSMAN, D. S.; AFONSO, J. C.; DUTRA, P. B. Ferro. In: \_\_\_\_\_. **Para que servem os elementos químicos.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001. p. 95-98.
30. MERIAN, E.; CLARKSON, T. W. **Metals and their compounds in the environmental.** Weinheim. VCH, 1990, p. 946-1126.
31. SCHOMAKER, V.; SPURR, R. The structures of nitrous oxide and of hydrogen azide. **J. Am. Chem. Soc.**, v.64, n.5, p.1184-1187, 1942.
32. WIKIPEDIA. The free encyclopedia. Apresenta azide. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Azide>>. Acesso em: 09 jan. 2006.
33. MANGELINCKX, S.; VAN VOOREN, P.; DE CLERCK, D.; FÜLÖP, F.; DE KIMPE, N. An efficient synthesis of  $\gamma$ -imino- and  $\gamma$ -amino- $\beta$ -enamino esters. **Arkivoc**, v.3, p.202-209, 2006.  
([http://www.arkat-usa.org/ark/journal/2006/I03\\_Coxon/1560/JC-1560E.pdf](http://www.arkat-usa.org/ark/journal/2006/I03_Coxon/1560/JC-1560E.pdf))
34. WIKIPEDIA. The free encyclopedia. Apresenta cytochrome c oxidase. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Cytochrome\\_c\\_oxidase](http://en.wikipedia.org/wiki/Cytochrome_c_oxidase)>. Acesso em: 09 jan. 2006.
35. WIKIPEDIA. The free encyclopedia. Apresenta sodium azide. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_azide](http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_azide)>. Acesso em: 09 jan. 2006.
36. O risco da arte. Apresenta parâmetros de toxicidade de solventes. Disponível em: <<http://clientes.netvisao.pt/ajoaocru/toxico/quadro5.htm>>. Acesso em: 17 out. 2005.
37. CETESB Virtual. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Apresenta manual de produtos químicos perigosos. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=TETRAHIDROFURANO](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=TETRAHIDROFURANO)>. Acesso em: 17 out. 2005.
38. CETESB Virtual. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Apresenta manual de produtos químicos perigosos. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=ACETONA](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ACETONA)>. Acesso em: 17 out. 2005.
39. CETESB Virtual. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Apresenta manual de produtos químicos perigosos. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=1,4%20-%20DIOXANO](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=1,4%20-%20DIOXANO)>. Acesso em: 17 out. 2005.

40. GHARIB, F.; ZARE, K.; CHERAGHALI, R. Ionic Strength dependence of formation constants: complexation of glutamic acid with uranium (VI) ion. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v.49, n.6, p.949-954, 2004.
41. GHARIB, F.; NIK, F. S. Ionic Strength dependence of formation constants: complexation of dioxovanadium (V) with tyrosine. **J. Chem. Eng. Data**, v.49, p.271-275, 2004.
42. BJERRUM, N. Studien über chromirhodanide. IV. Untersuchungen über das chemische Gleichgewicht zwischen den rhodanochromikkomplexen. **Z. Anorg. Allgem. Chem.**, v.119, p.179-201, 1921.
43. FRONAEUS, S. A new principle for the investigation of complex equilibria and the determination of complexity constants. **Acta Chem. Scand.**, v.4, n.1, p.72-87, 1950.
44. LEDEN, I. Potentiometric measurements for the determination of complex ions in cadmium salt solutions. **Z. Physik. Chem. A.**, v.188, p.160-181, 1941.
45. ZIYADANOĞULLARI, B.; AYDIN, F.; ŞAHİN, E.; AYDIN, I.; TEMEL, H. Determination of stability constants and thermodynamic parameters of some metal complexes with 2-hydroxynaphthalene-1-carbaldehyde-1-naphthylamine. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v.50, n.10, p.1532-1535, 2005.
46. VERMA, A.; CHAUHAN, R. S.; PALIWAL, R. K. Polarographically determination of stability constants of mixed ligand complexes of cadmium (II) with pyridine and some amino acids. **Asian J. Chem.**, v.17, n.3, p.1423-1428, 2005.
47. BILGIC, D.; PEKIN, M.; KARADERI, S.; ULGEN, M. The determination of stability constants of para substituted N-benzylideneaniline metal complexes by a potentiometric method. **Rev. Anal. Chem.**, v.23, n.2, p.107-119, 2004.
48. ERDOGAN, G.; KARADAG, R.; DOLEN, E. Potentiometric and spectrophotometric determination of the stability constants of quercetin (3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone) complexes with aluminium (III) and iron (II). **Rev. Anal. Chem.**, v.24, n.4, p.247-261, 2005.
49. KANTAR, C.; GILLOW, J. B.; HARPER-ARABIE, R.; HONEYMAN, B. D.; FRANCIS, A. J. Determination of stability constants of U (VI)-Fe (III)-citrate complexes. **Environ. Sci. Technol.**, v.39, p.2161-2168, 2005.
50. CUCULIĆ, V.; PIŽETA, I.; BRANICA, M. Voltammetric determination of stability constants of iron (III)-glycine complexes in water solution. **J. Electroanal. Chem.**, v.583, p.140-147, 2005.
51. NEVES, E. A.; TOKORO, R.; SUÁREZ-IHA, M. E. V. Estudo potenciométrico das constantes de estabilidade dos complexos de cobalto (III)-azoteto em soluções aquosas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 1., 1978, São Paulo. **Anais...**São Paulo, 1978, p.61.

52. NEVES, E. A.; SUÁREZ-IHA, M. E. V., PECCHIONI, J. O. G. A new approach on the average ligand number of complex formation in the L/HL system. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 5., 1986, São Paulo. **Anais...**São Paulo, 1986, p.793.
53. PERRIN, D. D.; DEMPSEY, B. **Buffers for pH and metal ions control.** Chapman and Hall Laboratory Manuals, Londres. Willey, 1974.
54. SUÁREZ-IHA, M. E. V.; PECCHIONI, J. O. G.; NEVES, E. A. Potentiometric study of the stability constants of Cu (II)/acetate complexes in aqueous solutions. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 5., 1986, São Paulo. **Anais...**São Paulo, 1986, p.775.
55. GRAN G. Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. **Acta Chem. Scand.**, v.4, n.4, p.559-577, 1950.
56. LOPES, C. F. F. **Determinação das constantes de estabilidade para os sistemas lantânio (III) com formiato, acetato e propionato.** 1994. 117p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
57. GUTMANN, V. **The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions.** New York. Plenum Press, 1978. 279 p.
58. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic chemistry.** 2<sup>nd</sup> ed. Great Britain. Butler & Tanner, 1996. cap. 5, p.216-220.
59. BUZ'KO, V. Y.; SUKNO, I. V.; KOVALEVA, I. A.; PANYUSHKIN, V. T. Semiempirical PM3 calculations of the stability and structure of 1,4-dioxane-water clusters. **Russ. J. Phys. Chem.**, v.79, n.10, p.1618-1626, 2005.
60. GORINA, M. Y.; KOLLEROV, D. K. Standardizing measurements of pH in non-aqueous media. **Meas. Tech.**, v.17, n.1, p.135-139, 1974.
61. MOLLIN, J. Measurement of pH in mixed and non-aqueous solvents. **Chem. Listy**, v.82, n.8, p.785-803, 1988.
62. ROSÉS, M. Ionic equilibria in non-aqueous solvents. Part 1. General equations for calculation of pH, dissociation constants and reference potentials from potentiometric data. **Anal. Chim. Acta**, v.276, p.211-221, 1993.
63. BARBOSA, J.; SANZNEBOT, V. pH measurements in acetonitrile water mixtures by use of a glass-electrode. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, v.10, n.10-12, p.1047-1051, 1992.
64. BARBOSA, J.; BUTIS, S.; SANZNEBOT, V. Standard pH values for standardization of potentiometric sensors in 10-percent(w-w) acetonitrile-water mixtures. **Talanta**, v.41, n.5, p.825-831, 1994.
65. BARBOSA, J.; SANZNEBOT, V. Standard pH values for phosphate buffer reference solutions in acetonitrile-water mixtures up to 50-percent(m/m). **Microchim. Acta**, v.116, n.1-3, p.131-141, 1994.

66. GONZALEZ, A. G.; HERRADOR, M. A. Ionization constants of water insoluble arylpropionic acids in aqueous N,N-dimethylformamide mixtures from potentiometric pH-titrations. **Anal. Chim. Acta**, v.356, n.2-3, p.253-258, 1997.
67. RONDININI, S.; MUSSINI, P. R.; MUSSINI, T.; VERTOVA, A. pH measurements in non-aqueous and mixed solvents: predicting pH(PS) of potassium hydrogen phthalate for alcohol-water mixtures. **Pure & Appl. Chem.**, v.70, n.7, p.1419-1422, 1998.
68. NEVES, E. A.; SILVA, T. V. Accurate determination of the hydrogen ion in the presence of hydrolyzable metal cations. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 4., 1984, São Carlos. **Anais...São Carlos**, 1984, p.63.
69. BARBOSA, J.; BARRÓN, D.; BUTÍ, S. Autoprotolysis constants and standardization of pH measurements in tetrahydrofuran-water mixtures. **Electroanalysis**, v.11, n.9, p.627-631, 1999.
70. VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5ª ed. São Paulo. Mestre Jou, 1981. 665 p.
71. GAIZER, F. Computer evaluation of complex equilibria. **Coord. Chem. Rev.**, v.27, n.3, p.195-222, 1979.
72. MILCKEN, N. C. **Nova sistemática de cálculo de constantes de formação de complexos sucessivos mononucleares por solução de equações simultâneas**. 1977. 122p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
73. TAVARES, R. G. **Estudos potenciométricos e de solubilidade no sistema iodo/iodeto. Desenvolvimento de método de cálculo de constantes de equilíbrio**. 1981. 254p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
74. AVŞAR, E. Thermodynamics of formation of azide complexes of iron (III). **Acta. Chem. Scand. A**, v.34, n.6, p.405-408, 1980.