IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ

QUIMIOMETRIA E AUTOMAÇÃO
EM QUÍMICA ANALÍTICA;
ALGUMAS CONTRIBUIÇÕES

Tese apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo
para Concurso de Livre Docência

SÃO PAULO
-1985-

QUIMIOMETRIA E AUTOMAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA:

ALGUMAS CONTRIBUIÇÕES

E R R A T A

Para facilitar a localização do erro na página, serão indicadas as coordenadas cartesianas x e y, tomando o canto inferior esquerdo da folha como origem.

Página	Coordenadas x (cm) y (cm)		onde se le	leia-se
4	13	9	deles	delas
12	8	17	sutenta	sustenta
63	11	11	$C_X - C_H$	$C_H - C_X$
64	11,5	20,5	$C_{X,k} - C_{H,k}$	$C_{H,k} - C_{X,k}$
67	14	23,5	alg ritmo	algoritmo
70	15	5	Fluxograma da sub-rotina LIXYH do programa "MICO"	Fluxograma do programa "MICO"
71	4	13	dados "MICOGRAF"	dados com "MICOGRAF"
77	10	15,5	espécie com	espécie. Com
80	7	10		a
	7	14		b
	15	10		c
	13	13		d
	9	24,5	ao α_{cd}	a 180°
96	7	12	Figura 6	Figura 8
125	5	27	(151) Mistos onde há íon	(151). Nos complexos mistos, onde há íons

Página	Coordenadas		onde se le	leia-se
	x	y		
170	19	27	Lentos	Bons
174	14	6	ūteis visualizar	ūteis para visualizar
175	5	22,5	quĩmica.	quĩmica ⁽¹⁸⁵⁾ .
176	4	14	$=0,1\tau^{1/2}$ até $=0,7\tau^{1/2}$	$\theta=0,1\tau^{1/2}$ até $\theta=0,7\tau^{1/2}$
182	5	11		a
	14	9		b
183	8	19	potenciais a ter	potenciais onde o processo passa a ter
185	4	18		a
	13	16		b
	4	4		c
	14	4		d
189	8	26	êmbalo	êmbolo
201	17	21	301	305
202	6	14	Anônimo	International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry
226	15	24,5	5 X	5 → X
	13	24	X 25 no BASLE	X=5 no BASIC

227 a
231

A sequência lōgica do texto segue a ordem inversa ā das pāginas, ou seja, de 231 para 227.

À Mirian
à Karin e
ao Eric

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Neves, grande amigo e extraordinário cientista e mestre, fonte inesgotável de idéias, que sempre soube estimular e orientar as aptidões de cada um de seus discípulos e apoiá-los em suas iniciativas, culminando na geração de novos núcleos de pesquisa e amplificação de outros, do Pará ao Rio Grande do Sul. Sua participação na minha formação foi decisiva.

Ao Prof. Dr. Paschoal A. Senise, cuja contribuição transcende os limites da química, com dedicação especial e esforço em preservar e aprimorar a Universidade brasileira. Sempre receptivo às novas idéias, confiou e empenhou-se pessoalmente para prover os equipamentos necessários ao desenvolvimento desta tese que, espero, satisfaça suas expectativas mínimas.

Aos amigos e esforçados pós-graduandos Lúcio Angnes e Koshun Iha, que acompanharam boa parte do desenvolvimento desta tese a título de aprendizado e que me auxiliaram em diversas tarefas incluindo a leitura e correção dos originais, no que também colaborou a Dra. Maria Encarnación Suarez Vazquez.

Ao amigo Dr. Paulo Celso Isolani, que em frequentes visitas ao laboratório, com sua aguçada curiosidade e espírito crítico, acabava provocando discussões científicas de efeitos positivos.

Ao pós-graduando Jairo Pedrotti, pela paciência em passar a limpo os rascunhos dos circuitos eletrônicos.

Ao Sr. Antonio Geraldo M.S. Ayrosa e ao Eng. Mário Otsuka, amigos e funcionários exemplares do setor de eletrônica, pela participação na discussão dos projetos dos circuitos eletrônicos e pela primorosa confecção dos mesmos.

A FINEP, à OEA e ao CNPq pelos recursos fornecidos para a aquisição e manutenção de equipamentos. Ao CNPq e ao British Council pelos estágios no exterior, que contribuíram para ampliar os horizontes de pesquisa e adquirir novos conhecimentos.

A todos os amigos e colegas do IG-USP em especial aos da Química Analítica, pelo ambiente de trabalho agradável e estimulante.

Í N D I C E

	pág.
I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - PANORAMA E ALGUMAS TENDÊNCIAS ATUAIS DA QUÍMICA ANALÍTICA	2
I.2 - DEFINIÇÃO DOS OBJETIVOS, PROPÓSITOS E ALCANCE DA TESE	11
I.3 - ESCOLHA, APLICAÇÕES E CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE MICROCOMPUTADOR EMPREGADO	15
II - A QUIMIOMETRIA NA DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS E NA REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE EQUILÍBRIOS	22
II.1 - ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E QUIMIOMETRIA	23
II.2 - DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE	29
II.3 - EQUAÇÕES BÁSICAS	33
II.4 - METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES ..	39
II.4.1 - Obtenção dos dados experimentais	39
II.4.2 - Análise gráfica dos dados	43
II.4.3 - Análise numérica dos dados	46
II.4.4 - Avaliação das concentrações de equilíbrio dos ligantes	56

	pág.
II.4.5 - Algoritmo para o cálculo das concentrações de equilíbrio de complexos binários, com protólise do ligante	63
II.4.6 - Algoritmo para o cálculo das concentrações de equilíbrio de complexos mistos com ligantes protonáveis	66
II.4.7 - Programas completos para a determinação numérica ou gráfica das constantes de estabilidade de complexos binários e mistos	68
II.5 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS EQUILÍBRIOS DE COMPLEXOS	72
II.5.1 - Curvas de formação e diagramas de distribuição das espécies	72
II.5.2 - Dificuldades na representação gráfica da distribuição de complexos mistos	75
II.5.3 - Representação tridimensional da distribuição das espécies de sistemas com três componentes	78
II.5.4 - Representação da distribuição de sistemas ternários por curvas equiporcentuais	81
II.6 - O SISTEMA CÁDMIO(II)/AZOTETO/TIOCIANATO	86
II.6.1 - Escolha do sistema	86
II.6.2 - Sistema Cádmio(II)/Azoteto	90
II.6.3 - Sistema Cádmio(II)/Tiocianato	103
II.6.4 - Complexos mistos	110
III - AUTOMAÇÃO DE UM SISTEMA ELETRONALÍTICO E SUA APLICAÇÃO À CRONOCOULOMETRIA	133
III.1 - AUTOMAÇÃO EM ANÁLISE ELETROQUÍMICA	134

	pág.
III.2 - FUNDAMENTOS DA CRONOCOULOMETRIA	138
III.2.1 - Cronocoulometria de degráu simples de potencial	138
III.2.2 - Cronocoulometria de degráu duplo de potencial	140
III.3 - DESCRIÇÃO DO SISTEMA AUTOMÁTICO DE ANÁLISES ELE- TROQUÍMICAS	146
III.3.1 - Configuração do sistema	146
III.3.2 - Projeto e construção das interface e do conversor digital-analógico	147
III.3.3 - Programação do sistema para a realiza- ção de medidas cronocoulométricas	161
III.4 - ALGUNS TESTES DA CRONOCOULOMETRIA	166
III.5 - POTENCIALIDADE ANALÍTICA DA CRONOCOULOMETRIA	169
III.6 - CRONOCOULOMETRIA TRIDIMENSIONAL	174
IV - DETALHES EXPERIMENTAIS	187
IV.1 - APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS	188
IV.1.1 - Potenciometria	188
IV.1.2 - Cronocoulometria	190
IV.2 - SOLUÇÕES E REAGENTES	191
V - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS ..	193
V.1 - CONCLUSÕES GERAIS	194
V.2 - PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	196

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	200
RESUMO	214
ABSTRACT	217
GLOSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	220
APÊNDICE	224
Cópia parcial do resumo dos comandos, funções e declarações da linguagem HPL	225
PROGRAMAS DE COMPUTADOR	226
BICO - Análise numérica de complexos binários	232
MICO - Análise numérica de complexos mistos	236
MICOGRAF - Análise gráfica de complexos mistos	242
DIBICO - Diagrama de distribuição de complexos binários	244
DISTRIBUIÇÃO - Versão de DIBICO em Basic para HX-20 .	245
FOBICO - Curva de formação de complexos binários	246
TRIMICO - Distribuição de complexos mistos por gráficos tridimensionais	247
EQUIPORCENTUAIS I - Geração das curvas equipocentuais de complexos mistos	249
EQUIPORCENTUAIS II - Traçado das curvas equipocentuais.	252
DUCRON - Cronocoulometria de degrau duplo de potencial	253
TRICON - Cronocoulometria tridimensional	259

I

INTRODUÇÃO

I.1 - PANORAMA E ALGUMAS TENDÊNCIAS ATUAIS DA QUÍMICA ANALÍTICA

Há dois séculos, quase que exclusivamente os químicos recorriam à Química Analítica como meio para reconhecer e caracterizar os materiais. Hoje, a Química Analítica contribui não só para ampliar as fronteiras do conhecimento material do universo como também para melhorar a qualidade de vida da sociedade. Do ponto de vista ambiental, clínico e bromatológico, oferece informações necessárias à ação preventiva e corretiva e do ponto de vista dos bens materiais, tornou-se parte integrante dos processos produtivos industriais e agrícolas. Poder-se-á presumir até que este maior bem estar físico proporcionado ao homem repercuta positivamente na sua vida espiritual.

A própria definição de Química Analítica vem se tornando mais abrangente a ponto de elevá-la à condição de ciência. Dentre as definições apresentadas por diferentes fontes, o autor propõe a seguinte combinação entre as encontradas nas referências 1 e 2 com o complemento dado na referência 3:

Química Analítica é a ciência que, através do uso otimizado de procedimentos analíticos, extrai informação dos sistemas materiais, de modo a caracterizá-los, e a interpreta no contexto de sua utilização.

A caracterização abrange não só a composição química qualitativa e quantitativa mas também a estrutura e a forma em que se encontram os materiais englobando, pois, a determinação das propriedades intensivas e extensivas de uma amostra.

Com o auxílio de divisões um tanto arbitrárias e correndo o risco da excessiva simplificação, procurou-se operacio-

nalizar esta definição distinguindo na Química Analítica as seguintes atividades:

- a) Definição do problema analítico, escolha da metodologia e da estratégia experimental a ser adotada.
 - b) Coleta de número e quantidade apropriada de amostras.
 - c) Separação, preparação e/ou conversão das amostras através de processos químicos, físicos e/ou biológicos. Escolha e/ou preparo de padrões de calibração.
 - d) Medição de propriedades química ou física da matéria que seja função da composição ou da estrutura da amostra através de transdutores apropriados resultando, quase que invariavelmente, em sinais elétricos (o uso de "transdutores" organolépticos vem se tornando menos frequente). Para tanto a amostra pode estar submetida a algum tipo de excitação ou perturbação.
 - e) Amplificação e condicionamento dos sinais elétricos (tensão, corrente, frequência ou fase) e conversão para a forma digital, ou seja, em dados.
 - f) Aquisição e processamento dos dados, fornecendo resultados.
 - g) Conversão, análise e representação tabular ou gráfica do conjunto de resultados proporcionando informação sobre a amostra.
 - h) Interpretação da informação no seu contexto conduzindo à solução do problema analítico investigado, fator essencial para a tomada de decisões e introdução de correções, quando necessárias e possíveis.
-

- i) Organização e gerenciamento do laboratório analítico para a utilização otimizada dos seus recursos, o que é importante porque cada amostra pode requerer atividades múltiplas e distintas (ítem b até g) antes de resolver o problema analítico (ítem h) e porque vários problemas analíticos podem estar sendo investigados simultaneamente.
- j) Pesquisa para inovar e aperfeiçoar as atividades de a) até i), de forma a possibilitar a resolução dos novos problemas da Química Analítica, crescentes em número e complexidade, ou oferecer soluções alternativas.
- l) Ensino, em e para Química Analítica, particularmente difícil e importante porque para haver êxito na realização das atividades acima, especialmente a que antecede a presente, faz-se cada vez mais necessário oferecer ao químico analítico uma formação multidisciplinar e estimular o trabalho em equipe.

Ensinar química continua e continuará a ser condição necessária, mas deixou de ser condição suficiente para formação do químico analítico moderno.

Característica marcante, que se considera presente nesta tese, é a de o químico analítico assimilar prontamente os progressos em outros campos da ciência e delas extrair o que há de valioso, para atingir os desígnios da Química Analítica. Isto pode ser observado nitidamente no desenvolvimento dos assim chamados métodos "instrumentais" de análise.

Os métodos clássicos da análise volumétrica e gravimétrica, alguns dos quais remontam aos tempos dos alquimistas, vem sendo melhorados ou substituídos mediante a aplicação de métodos

físicos e físico-químicos "instrumentais". Isto passou a ocorrer rapidamente a partir da década de 1930. Atualmente o maior impacto provém dos progressos no campo da física, da eletrônica e da ciência da computação.

Acompanhando de perto os progressos da eletrônica, a instrumentação analítica passa por diversos estágios evolutivos. Pode-se identificá-los tomando como exemplo a polarografia, que interessa de perto à presente tese. Na época da descoberta de informação qualitativa e quantitativa contida nas curvas de corrente em função do potencial aplicado a um eletrodo gotejante de mercúrio por HEYROWSKY⁽⁴⁾, na década de 20, os dados eram obtidos manualmente e ponto a ponto, com o auxílio de um potenciômetro alimentado por baterias e um galvanômetro. Projetando o feixe de luz refletido no espelho de um galvanômetro balístico sobre papel fotográfico enrolado num cilindro rotatório, conseguia-se o registro da curva. Com o advento da válvula eletrônica, foi possível não só amplificar o sinal da corrente do eletrodo, aumentando a sensibilidade, como também utilizar registradores potenciométricos com um servomecanismo que traça as curvas diretamente sobre o papel. O potenciostato à válvula, bem como seu predecessor eletromecânico, encontrava pouco uso na polarografia. Com o surgimento do transistor, que substituiu a válvula em todas as suas funções, tornou-se mais fácil construir instrumentos menores e mais confiáveis, incorporando o potenciostato, para trabalho em soluções de alta resistência, e oferecendo as "novas" técnicas de pulso e de polarografia, de c.a. a um preço acessível.

O mais completo e sofisticado instrumento desta geração é o 170-Electrochemistry System da PAR, que, apesar de ul-

trapassado, continua prestando bons serviços, como se verá nesta tese.

A era das válvulas e transistores correspondeu ao período de contínua e intensa investigação dos aspectos fundamentais e aplicados da polarografia ao mesmo tempo que, nos laboratórios de análise de rotina, a polarografia perdia lugar para as técnicas espectroscópicas.

A sensibilidade dos novos métodos polarográficos e voltamétricos, as necessidades de monitoração de baixas concentrações de metais tóxicos surgidas na área da química ambiente, o aparecimento de amplificadores operacionais completos contidos num único circuito integrado, de baixo custo, e que se tornou lugar comum nos polarógrafos lançados por vários fabricantes, além de outros fatores, determinaram um crescimento de interesse prático das técnicas voltamétricas. Este período se estende até a atualidade e sua fase inicial foi chamada por alguns de "A renascença da polarografia e das técnicas voltamétricas"⁽⁵⁾.

Um novo avanço em termos da instrumentação ocorre com lançamento comercial do microprocessador há cerca de uma década e rapidamente incorporado aos instrumentos eletroanalíticos⁽⁶⁾. Complexas formas de onda passaram a ser geradas digitalmente e os instrumentos passaram a armazenar curvas na memória, localizar picos, medir suas alturas e calcular concentrações com base em curvas de calibração previamente armazenadas.

Os mais evoluídos instrumentos comerciais contêm ou estão associados a um computador completo, com teclado, vídeo, saída gráfica e poderosos programas de análise dos dados. Nos laboratórios de pesquisa, sistemas eletroanalíticos automatizados, executando um repertório de técnicas, estão sendo desenvolvidos.

São capazes de tomar certas decisões baseadas nos resultados, de interpretá-los executando, pelo menos parcialmente, a sua redução e possuem comunicação avançada com o operador. Um destes instrumentos encontra-se sumariamente descrito na literatura, sob a designação de instrumento cibernético⁽⁷⁾.

Neste exemplo observa-se a tendência a uma progressiva ampliação dos recursos e da performance combinada à automação. Esta tendência da moderna instrumentação não ocorre apenas na área das análises eletroquímicas^(8,9), mas é geral e irreversível⁽¹⁰⁻¹³⁾ incluindo o preparo das amostras⁽¹⁴⁾ e reagentes⁽¹⁵⁾, a aquisição de dados⁽¹⁶⁾, não escapando nem mesmo a balança analítica⁽¹⁷⁾, sendo muitas operações realizadas por robôs^(18,19). O fator determinante desta extraordinária disseminação de instrumentos automatizados foi a disponibilidade dos minúsculos circuitos integrados, de baixo custo, capazes de realizar complexas funções, produtos da era dos microcircuitos⁽²⁰⁾. Dentre todos, o mais importante é o já mencionado microprocessador.

O microprocessador é, na verdade, um sucedâneo miniaturizado da Unidade Central de Processamento (UCP) dos computadores eletrônicos digitais de grande porte. Apesar de mais lento e limitado que uma grande UCP, possui uma relação desempenho/custo extraordinariamente alta, razão pela qual vem provocando o que se poderia chamar de 2a. revolução industrial, tal o seu impacto sobre a sociedade moderna, sendo que seus efeitos começam a se fazer sentir também em nosso país. Um dos mais bem sucedidos resultados práticos do uso de microprocessadores são os microcomputadores ou computadores pessoais ou, simplesmente, os "micros".

Quase todas as tarefas realizadas por computadores de

grande porte ou minicomputadores, de uso restrito pelo seu alto custo de instalação e funcionamento, por sua operação complexa ou localização remota, podem ser realizadas pelos "micros" dentro das restrições impostas pela atual velocidade de computação e de capacidade de memória, em geral de 10 a 1000 vezes menores que nos computadores de grande porte. Ao lado dos usos consagrados dos computadores, os micros vem encontrando inúmeros outros, para os quais a utilização de computadores de maior porte era técnica ou economicamente inviável.

Com o seu custo decrescente e capacidade crescente, os micros vem se tornando acessíveis e atraentes a todos, inclusive aos químicos e aos químicos analíticos em particular.

Os poderosos métodos matemáticos e estatísticos implementados em computadores pela ciência da computação ficaram ao alcance de todos e vem sendo aproveitados, adaptados e aperfeiçoados para aplicações em química de maneira cada vez mais frequente^(21,22), a ponto de fazer surgir a assim chamada quimiometria. A importância crescente assumida por esta disciplina na Química Analítica pode ser avaliada por sua inclusão entre as Revisões Fundamentais do Analytical Chemistry, bianualmente a partir de 1980⁽²³⁻²⁵⁾, pelo surgimento de uma sociedade internacional a "Chemometrics Society", com as subdivisões de química analítica e química orgânica física⁽²⁴⁾ e pela realização da Conferência Internacional sobre Quimiometria em Química Analítica em 1982⁽²⁶⁾.

Por ser uma disciplina recente, os limites e subdivisões da quimiometria ainda estão sendo definidas. Uma das maneiras de separar os assuntos é a adotada na mais recente das revisões mencionadas⁽²⁵⁾, que distingue as secções de Estatística, Mo

delamento e Estimativa de Parâmetros, Resolução, Calibração, Processamento de Sinal, Análise de Imagem, Análise Fatorial, Reconhecimento de Padrões, Otimização, Inteligência Artificial, Teoria de Gráficos e Manipulação de Estruturas e, por último, Pesquisa Bibliográfica. Estas secções estão precedidas pelas de Super Microcomputadores Pessoais, onde é lembrado que, após o seu cérebro o computador é a ferramenta mais importante do quimiometrista, e de Educação e Livros, onde a inclusão da quimiometria no currículo dos cursos de química é discutida.

É opinião desses revisores que "automação combinada com quimiometria fornecerá informações químicas exatas"⁽²⁴⁾ e que o desenvolvimento da quimiometria e a sua implementação em termos de programação "fornece os meios para converter dados em informação, informação em conhecimento e finalmente, conhecimento em inteligência"⁽²⁵⁾.

No editorial introdutório da secção "A/C Interface" no Analytical Chemistry, DESSY afirma que⁽²⁷⁾ "somos afortunados em viver na era em que o computador está estendendo a capacidade de nossas mentes" e que "é essencial que o químico analítico esteja a par das tendências na automação do laboratório de forma a melhor escolher, projetar e usar as ferramentas que estão se tornando disponíveis". Para atender a esta necessidade foi criada a referida secção (qual seja, a Interface entre o químico Analítico e o Computador), que já introduziu os conceitos, o vocabulário e o uso de redes de comunicação entre computadores^(28,29), sistemas de gerenciamento de informações no laboratório^(30,31), linguagens^(32,33) e sistemas operacionais⁽³⁴⁾ para computadores e comunicação homem/computador através de som e imagem^(35,36), assunto também, abordados por outros autores⁽³⁷⁻⁴¹⁾.

Trabalhos envolvendo desenvolvimento e novos usos de computadores, automação e quimiometria estão presentes em todas as revistas conceituadas de química analítica, sendo que a *Analytica Chimica Acta*, para destacar e estimular trabalhos no assunto, agrupou-os na secção de Técnicas por Computadores e Otimização durante certo tempo, enquanto que o *Analytical Letters* possui a secção de Quimiometria. Há também novas revistas dedicadas exclusivamente ao assunto como o *Technometrics*, *Computers in Chemistry*, *Journal of Automatic Chemistry* e *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*. O *Journal of Chemical Education*, além de aspectos gerais sobre uso e interfaceamento de "micros" em secções especializadas, tem dado ênfase ao uso de computadores no ensino de química.

No campo da instrumentação analítica comercial, praticamente todos os novos lançamentos utilizam microprocessadores, não por modismo que irão atrair clientes, mas porque, com um custo igual ou menor, o instrumento irá oferecer melhor performance. Esta tendência fica claramente demonstrada na maior mostra mundial de instrumentação analítica que é a Conferência de Pittsburgh⁽⁴²⁾.

Ao lado das vantagens, há que alertar para os riscos decorrentes do uso indiscriminado deste tipo de instrumentação, alguns dos quais serão apontados ou discutidos com mais detalhe nesta tese. Advém, geralmente, do uso dos instrumentos como "caixas pretas" cujo verdadeiro "funcionamento" não é dado a conhecer pelo fabricante ou é incompreendido pelo usuário, levando-o a utilizá-lo sob condições inadequadas, com o conseqüente falhasseamento dos resultados. O problema, em si, não é novo mas torna-se tanto mais sutil quanto mais complexo o "software" embuti

do, dispondo de um número maior mas nem sempre suficiente de salvaguardas e proteções contra estes riscos.

I.2 - DEFINIÇÃO DOS OBJETIVOS, PROPÓSITOS E ALCANCE DA TESE

Apresentado esse panorama, conclui-se que o uso racional e inteligente dos computadores já contribue e poderá contribuir muito mais em todas as atividades da Química Analítica, enumeradas no início, mesmo porque, já no final desta década deverão estar disponíveis computadores de quinta geração⁽⁴³⁾, capazes de realizar raciocínio lógico e de fazer inferências e deduções estando providos de meios de comunicação avançados de modo a permitir a sua utilização por pessoas sem treinamento especial no uso de computadores.

É justificável, pois, iniciar na Área de Química Analítica do IQUSP uma linha de pesquisas voltada para o desenvolvimento de instrumentação analítica, automação e quimiometria, dada a carência de atividades de pesquisa originais neste campo em nosso país e a existência das condições mínimas necessárias nesta Instituição.

O desenvolvimento desta linha se dará de forma integrada com as linhas já existentes, especialmente no campo da Química Eletroanalítica, onde a Área de Química Analítica tem, tradicionalmente, destacada atuação. Os novos métodos, sistemas ou transdutores propostos ou em estudo em qualquer uma das linhas de pesquisa poderão ser melhor investigados ou otimizados com o

auxílio da quimiometria, sendo promovida a sua automação, quando justificável.

Um dos requisitos necessários ao sucesso desta linha de pesquisa é uma equipe de alto nível, com sólida base em química e adequado domínio das disciplinas envolvidas de ciência da computação eletrônica, engenharia e quimiometria, e capaz de integrar eficientemente. Esta equipe está sendo formada progressivamente e já está atuando nos primeiros projetos. Outro, é a disponibilidade de recursos financeiros para cobrir os gastos dos projetos e melhorar as condições de infra-estrutura necessárias. Dispõe-se de recursos modestos oriundos de projeto aprovado pelo CNPq, de receita industrial própria e de participação em projeto institucional do FINEP.

O autor sustenta a tese de que esta linha de pesquisa é viável e necessária e que ela poderá contribuir tanto do ponto de vista de pesquisa fundamental como aplicada.

Reconhece a existência de desproporcional desvantagem em relação a pesquisas semelhantes em andamento nos centros mais avançados dos países desenvolvidos, com dotações de milhões de dólares ao ano, proporcionados não só pelos mecanismos oficiais de amparo à pesquisa, como também pela indústria de instrumentação analítica, e com acesso imediato aos avanços tecnológicos.

Pondera, no entanto, que semelhante realidade existe em outros campos da ciência em que assim mesmo se consegue dar contribuições importantes no Brasil, e que o imobilismo só irá agravar a diferença e a dependência externa. Além disto a capacidade de improvisação do cientista brasileiro, nascido talvez da necessidade, constitui-se numa qualidade que o auxilia a encontrar soluções mais simples e econômicas para os problemas. As

sim sendo, os métodos e a instrumentação analítica desenvolvidos sob condições materiais desfavoráveis poderão adaptar-se melhor à realidade local assim como à de outros países em semelhante estágio de desenvolvimento.

A referida linha de pesquisa contribuirá também para formar químicos analíticos capazes de compreender globalmente o que ocorre nos instrumentos automatizados tanto a nível dos componentes que os constituem como da quimiometria que incorporam. Terão condições de, no mínimo, deixar de encará-los como "caixas pretas" e utilizá-las da maneira mais eficiente em suas atividades de ensino, de pesquisa ou aplicadas e, preferencialmente, de contribuir com inovações neste campo, quer nos laboratórios de pesquisa quer nas indústrias de instrumentação, e de amplificar e disseminar estes conhecimentos.

A presente tese engloba as atividades iniciais desta linha de pesquisa e se restringe às pesquisas inéditas e originais do autor, salvo referências específicas a trabalhos anteriores ou em andamento, acompanhadas de identificação das participantes no texto ou na lista de referências bibliográficas, e das ajudas já mencionadas nos Agradecimentos.

A tese foi redigida em cinco capítulos. No capítulo que sucede a introdução (II) apresentam-se os avanços conseguidos no estudo de equilíbrio de complexos em solução, tradicional linha de pesquisa da Área de Química Analítica do IQ-USP, aliando a quimiometria ao uso do microcomputador. Ênfase é dada a sistemas mononucleares mistos com elevado número de espécies. Métodos para a determinação das constantes de estabilidade bem como para a representação gráfica dos equilíbrios são propostos. Estes foram implementados em termos de programação compatível com

"micros", avaliados e aplicados a sistemas hipotéticos e reais , culminando com o estudo completo do sistema $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{N}_3^-$ para o qual puderam ser determinadas as constantes de estabilidade de 20 espécies complexas em solução.

No capítulo III demonstra-se a aplicabilidade da automação e da quimiometria à técnica da cronocoulometria. Interfaces entre o microcomputador e a instrumentação eletroquímica foram projetadas, contruídas e avaliadas. O "hardware" e o "software" para a cronocoulometria são descritos. A nova técnica da cronocoulometria tridimensional é proposta. Sua potencialidade no diagnóstico de processos de eletrodo é evidenciada. Aperfeiçoamentos introduzidos na técnica da cronocoulometria para viabilizar seu uso analítico, virtualmente inexplorado são propostos e examinados. Por último, a potencialidade da combinação da cronocoulometria com a pré-concentração por adsorção é discutida para a análise a nível de traços.

Certos aspectos experimentais novos ou importantes em termos dos objetivos são apresentados nestes dois capítulos, enquanto que os detalhes experimentais mais usuais aparecem no capítulo IV, pertinente ao assunto. Fato similar ocorre com os diversos programas elaborados. Os algoritmos, fundamentos ou fluxogramas são apresentados no corpo da tese enquanto as listagens completas aparecem no Apêndice.

Certos pontos comuns aos capítulos II e III quanto ao sistema de computação utilizado são apresentados em seguida, na própria introdução.

As conclusões gerais e idéias para prosseguimento das pesquisas foram reunidas no Capítulo V.

Dada a extensão do conteúdo da tese, procurou-se, na

sua redação, manter um equilíbrio (nem sempre atingido) entre duas metas parcialmente opostas: não sobrecarregar o leitor ou examinador com material excessivo e, ao mesmo tempo, não condensar o texto em demasia, a ponto de sacrificar sua compreensão.

I.3 - ESCOLHA, APLICAÇÕES E CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE MICROCOMPUTADOR EMPREGADO

A ferramenta de trabalho mais utilizada nesta tese foi o microcomputador. As razões para a escolha do sistema, algumas das suas características gerais, a repercussão da sua presença no laboratório e as vantagens e desvantagens da sua utilização para propósitos de automação serão apresentadas brevemente.

Os interessantes resultados da linha de pesquisa volta da ao estudo da adsorção induzida de cátions complexados com aminas no eletrodo de mercúrio, introduzida no IQ-USP por Eduardo NEVES, na sua tese de livre docência⁽⁴⁴⁾ estimularam o prosseguimento destas pesquisas. A cronocoulometria, técnica apropriada a estes estudos, requer medidas rápidas e ao mesmo tempo precisas, razão pela qual os introdutores da técnica tiveram a idéia pioneira de interfacear o sistema de medidas eletroquímicas diretamente a um computador colocado no laboratório, controlando os experimentos e fazendo aquisição de dados em tempo real⁽⁴⁵⁾. Com este sistema, situado nos laboratórios de Fred Anson, no Caltech, foram feitos, entre outros, os estudos iniciais de NEVES^(44,46,47). O autor desta também teve oportunidade de colaborar com ANSON e

NEVES, usando um sistema montado mais recentemente no Caltech, com um PDP-11⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾.

No IQ-USP, as primeiras medidas cronocoulométricas foram feitas pelo autor desta, a partir de 1976, durante seu trabalho de tese de doutoramento⁽⁵¹⁾, orientado por NEVES. A aquisição de dados era feita com um analisador de multicanais adaptado. Os dados impressos eram introduzidos manualmente, numa calculadora programável, tornando o processo lento e laborioso.

A compra de um minicomputador para este propósito seria a solução natural, na época, apesar de cara. O surgimento dos computadores de mesa, antecessores dos atuais microcomputadores, abriu a possibilidade de utilizá-los para o propósito em vista.

Estudo das características disponíveis indicou que um sistema composto de um computador de mesa HP-9825A, um voltímetro de sistemas HP-3437 e um traçador de gráficos HP-9872A seria adequado para a aquisição de dados e a sua análise e apresentação, a uma fração do custo de um sistema centrado num minicomputador. O sistema foi solicitado à FINEP e chegou ao IQ-USP em julho de 1980. Coube ao autor da presente implementar o sistema e interfaceá-lo ao sistema de medidas eletroquímicas PAR-170.

A disponibilidade deste sistema de microcomputador com recursos avançados para a época da sua aquisição e mesmo em termos dos "micros" hoje disponíveis no mercado nacional, possibilitou a realização de uma série de trabalhos em colaboração com outros pesquisadores, que serviram também como treinamento ao autor para atingir o domínio necessário sobre o sistema para ousar a realização de trabalhos mais avançados como o presente. Destacam-se o desenvolvimento de um sistema integrado de fornecimento de amostras, tratamento estatístico e correção de resultados das

determinações analíticas dos alunos de cursos de química analítica quantitativa⁽⁵²⁾, programas para a análise de curvas eletrocapilares⁽⁵³⁾, determinação de constantes de estabilidade de complexos⁽⁵⁴⁾, obtenção das absorptividades molares de complexos⁽⁵⁵⁾, digitização e integração de curvas fluorovoltamétricas^(56,57) e simulação e determinação de coeficientes de difusão individuais de complexos em equilíbrio^(58,59).

Os recursos e a performance dos microcomputadores variam de um modelo para outro e estão determinados, na parte acessível ao usuário, principalmente pelas linguagens de programação disponíveis, pela capacidade de memória, pela velocidade de processamento e pela facilidade de interfaceamento. A compatibilidade com "software" comercial é um outro fator a considerar nas aplicações de interesse generalizado. As assim chamadas linguagens de alto nível, por serem próprias ao uso humano, são interpretadas ou compiladas para um código de máquina muito mais primitivo, que o microprocessador é capaz de executar e que varia de um modelo para outro, muito mais que a linguagem de alto nível. Não cabe aqui mencionar detalhes que podem ser encontrados na ampla literatura especializada neste campo (veja, p. ex. as ref. 32 e 33). Para a melhor compreensão da instrumentação, métodos e programas apresentados nesta tese, são fornecidas algumas características gerais do sistema de computador utilizado, particularmente nos aspectos em que difere dos micros mais populares.

A linguagem do HP-9825 é designada pelo nome de HPL, caracterizando-se por ser poderosa e eficiente na manipulação de equações matemáticas e no controle e comunicação com periféricos interfaceados. O estilo e estrutura desta linguagem é semelhante ao Basic, a mais popular das linguagens usadas nos "micros".

Tal como o Basic, e ao contrário do Pascal, é uma linguagem "não estruturada" sendo, portanto, relativamente difícil seguir os programas olhando simplesmente para a listagem. Permite, entretanto, rotular as linhas com nomes, impossível no Basic. Desta forma cada parte ou sub-rotina pode ter nomes representativos que são reconhecidos no lugar do número da linha para fins de localização pelo programa. Isto melhora bastante a "legibilidade" dos programas em HPL.

Em contrapartida, o HPL não permite o uso de mnemônicos de várias letras para definir o nome das variáveis. Só é permitido o uso de letras de A a Z para esta finalidade. A mesma letra pode ser usada para definir uma variável numérica, uma literal ("strings" de caracteres alfa-numéricos) e uma numérica subscrita (matrizes, que podem ser multi-dimensionais. Esgotado, o alfabeto, passa-se a numerar as variáveis numéricas precedidas da letra r, (r_1 , r_2 , etc...) ou, em sub-rotinas, da letra p, (p_1 , p_2 , etc...). Uma tabela com os significados é uma necessidade para escrever e ler programas mais extensos. Com prejuízo da legibilidade, os programas em HPL ficam mais concisos, ocupam menos espaço na memória e são executados, graças a esta e outras características, muito mais velozmente em HPL pelo HP-9825 do que em Basic interpretado, por outros "micros". Esta rapidez de execução é importante quando se efetuam cálculos iterativos complexos, como sucede em diversos pontos da tese.

O HP-9825 possui excelentes recursos de edição e correção de programas e, com a adição de cartuchos de memória ROM pré-programada, os recursos do computador são expandidos por novos comandos e instruções que permitem programação avançada, operações com matrizes (uma matriz 20x20 e invertida em 10s), com ca-

racteres e álgebra booleana, comunicação em alto nível com o traçador de gráficos e instruções de entrada e saída para comunicação com os instrumentos interfaceados, cujo número pode exceder, simultaneamente, três dezenas.

Isto é possível pela adoção do padrão de interferente IEEE-488, bastante complexo, implementado sob o nome de HP-IB.

As interfaces construídas e utilizadas nesta tese tiveram que ser projetadas levando-se em conta este padrão de comunicação, como será visto no capítulo III.

A memória disponível ao usuário, para armazenar programas e dados (RAM, volátil) é de 23 Kbytes, aproximadamente, sendo o restante da capacidade de endereçamento do processador ocupado pela memória permanente do sistema operacional e pelos cartuchos pré-programados (memórias ROM).

Apesar de modesta, em termos atuais, a memória foi suficiente para acomodar, sem muito "malabarismo", os programas até agora desenvolvidos. O armazenamento de dados é bastante "dispendioso", já que cada número real requer 8 bytes (são armazenados com 12 dígitos na faixa dinâmica de 10^{-99} a 10^{99} , 0, -10^{-99} a -10^{99}). Conversão para menor precisão, requerendo 4 bytes ou inteiros (2 bytes), é possível. Não se dispõe de unidade de disco. A gravação de programas e dados é feita em fita magnética num cassete de acionamento rápido, com tempo de acesso médio de 6s e capacidade de 250 Kbytes. A fidelidade da gravação é conferida automaticamente. Uma instrução única e útil quando o programador ou quimiometrista é vencido pelo cansaço antes de finalizar sua tarefa é a gravação integral da memória. Recarregando-se o conteúdo da fita, é possível prosseguir exatamente do ponto em que se "congelou" as atividades.

As maiores limitações do sistema são a impressora térmica que, apesar de rápida, durável e silenciosa, requer papel especial e imprime apenas 16 caracteres por linha, e o visor ("display") de uma única linha com 32 caracteres. Em contrapartida, o traçador de gráficos é excelente possuindo resolução de 25 μ m no posicionamento da caneta.

Para as impressões mais extensas, recorre-se a uma impressora Grafix MX-80, com interface IEEE-488, recentemente adquirida. Maiores detalhes sobre o sistema do HP-9825 encontram-se nos manuais⁽⁶⁰⁾. Cópia parcial de um resumo das instruções usadas nos programas precede as listagens das mesmas, no Apêndice. Estes programas certamente poderão ser transcritos para Basic sem maiores dificuldades, exceto quando envolverem entrada e saída via HP-IB, quando modificações maiores se farão necessárias, tais como, escrever sub-rotinas em código de máquina, para controle de portas paralelas de entrada e saída. Aos micros que não efetuarem operações matriciais diretamente, terão que ser fornecidas sub-rotinas para a inversão e transposição de matrizes, en contráveis, por exemplo, na ref. 61.

De um modo geral, o HP-9825, lançado há cerca de 8 anos no mercado internacional, é superior aos "micros" de 8 bits hoje disponíveis no mercado nacional, pela sua velocidade, riqueza de instruções, funções, modos de endereçamento e teclado "vivo" (é possível usar o computador via teclado, mesmo havendo programas em execução). Devido aos já mencionados recursos de entrada e saída aliados ao acesso direto à memória e à possibilidade de interrupção do micro pelos instrumentos interfaceados, o HP-9825 consegue resistir, mesmo frente aos novos micros de 16 ou 32 bits, tanto que ainda é fornecido como controlador de cer-

tos sistemas de instrumentação do HP e de outros fabricantes.

Em termos do uso quimiométrico dos "micros", um progresso importante foi a redução no seu tamanho físico, sem sacrifício da capacidade, como o conseguido, p. ex., no HX-20 da Epson, com dimensões comparáveis às desta tese (um pouco mais espesso). Com o HX-20, o autor tem podido dedicar-se à quimiometria onde quer que fosse necessário, do laboratório à cabeceira. Além do teclado normal da máquina de escrever e dos 2 microprocessadores de 8 bits, o HX-20 possui gravador de micro-cassetes, impressora matricial e visor de cristal líquido. O funcionamento ininterrupto por muitas horas sem recarga das baterias e a conservação dos programas e dados na memória são outras características interessantes. A impressora tem servido não só para imprimir resultados e programas, mas também, para confeccionar pequenos gráficos de boa resolução, muito úteis, por exemplo, para gerar curvas de titulação, no laboratório, assim que se obtem os dados, ou na sala de aula. Uma ilustração pertinente à tese é o programa de distribuição de complexos, listado no apêndice.

Outro progresso mais recente é o "Portable" da HP, sem impressora e sem gravador, mas com um visor de cristal líquido maior, abrigado na tampa do teclado, e a generosa capacidade de memória de 384 Kbytes de memória ROM com programas pré-gravados e 272 Kbytes de memória RAM não volátil para o usuário.

Em suma e referendando os objetivos da tese pode-se dizer que os progressos nos campos da eletrônica e da ciência da computação vem sendo rápidos e expressivos, abrindo caminho para a crescente e já significativa contribuição da quimiometria e da automação à Química Analítica.

II

A QUIMIOMETRIA NA DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE
DE COMPLEXOS E NA REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE EQUILÍBRIOS

II.1 - ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E QUIMIOMETRIA

O equilíbrio químico e, em especial, o equilíbrio de complexos em solução tem sido intensiva e extensivamente investigado principalmente por químicos analíticos, inorgânicos e físico-químicos. O interesse e a importância destes estudos transcende essas áreas e alcança de maneira crescente, a área da química ambiental e da bioquímica. As compilações de constantes de estabilidade⁽⁶²⁻⁶⁵⁾ dão uma idéia da magnitude da produção científica acumulada neste campo. Há frequente necessidade de estudar sistemas novos, ou de reestudar sistemas conhecidos sob diferentes condições.

O número de espécies envolvidas, num sistema de complexos mononucleares lábeis, que são os mais estudados, situa-se normalmente entre 3 e 8, contando o íon metálico solvatado e o ligante não complexado. Quando espécies mistas ou polinucleares são formadas, pode exceder duas dezenas. Salvo casos simples e raros, não é possível medir a concentração de cada uma das espécies diretamente. Por esta razão, toda uma metodologia foi se desenvolvendo para através da combinação de medidas experimentais diretas ou indiretas de uma ou duas das espécies envolvidas, da proposição de modelos para o sistema quanto ao tipo e número de espécies e da aplicação de métodos gráficos, analíticos ou numéricos, encontrar constantes de estabilidade que permitam descrever os equilíbrios do sistema. Dada a inacessibilidade do modelo verdadeiro, a escolha do mais provável, entre os vários que podem ser formulados para sistemas mais complicados, bem como a

determinação das incertezas envolvidas, são fundamentadas em método estatísticos. A obtenção de dados, o mais possível precisos e exatos, cobrindo intervalos ótimos da concentração das variáveis independentes é essencial e deve ser precedida por medidas exploratórias, quando tratar-se de sistemas novos.

Um dos sustentáculos da metodologia para determinação de constantes de estabilidade é, portanto, a Quimiometria, definida como⁽⁶⁶⁾:

"a disciplina da química que usa métodos matemáticos e estatísticos para

- a) projetar ou selecionar procedimento de medida e experimentos otimizados;
- b) prover o máximo de informação química pela análise de dados.

No campo da química analítica, quimiometria é a disciplina que usa métodos matemáticos e estatísticos para alcançar os desígnios da química analítica, especificamente a obtenção de uma maneira ótima de informação relevante acerca de sistemas materiais". (*trad. livre*)

Cabe ressaltar que na determinação de constantes de estabilidade já se praticava o que hoje se chama de quimiometria, muito antes de este nome ter sido cunhado, definido e subdividido nas áreas já mencionadas na introdução. O mesmo sucede com a principal ferramenta do quimiometrista, o computador. Sua utilização no cálculo de constantes de estabilidade se iniciou já na década de cinquenta⁽⁶⁷⁾ sendo que as aplicações pioneiras foram sumarizadas por RYDBERG⁽⁶⁸⁾. Os fundamentos e a listagem da versão inicial do mais utilizado dos programas de determinação de constantes de estabilidade, o LETAGROP, desenvolvido pelo grupo de SILLEN, foram publicados há 23 anos^(69,70).

Muitos outros métodos, programas e aplicações surgiram neste meio tempo, e suas características são sumarizadas e discutidas na excelente revisão de GAIZER⁽⁷¹⁾, bem como em trabalhos anteriores⁽⁷²⁻⁷⁴⁾ e livros^(75,76). Igualmente importante é o uso do computador no cálculo das concentrações de equilíbrio em solução, dadas as concentrações analíticas dos reagentes e as constantes de estabilidade das espécies formadas. Há diversos programas de computador disponíveis para este propósito e uma comparação do seu desempenho foi feita por LEGGETT⁽⁷⁷⁾.

Os programas mais completos e genéricos para o cálculo de constantes de estabilidade como, por exemplo, o LETAGROP VRID⁽⁷⁸⁾ permitem tratar conjuntos de dados obtidos por diferentes métodos experimentais ou mesmo por uma combinação deles, podendo determinar constantes de complexos mistos e polinucleares. Em contrapartida, são programas longos, sofisticados e iterativos, que requerem uma velocidade de processamento e capacidade de memória ainda não alcançadas pelos microcomputadores. (As restrições de memória estão sendo superadas mais rapidamente que as de velocidade de processamento, conforme mencionado no Item I.3 e na ref. 61). Dada a complexidade dos programas, a implantação em mini ou maxi-computadores diferentes daqueles usados pelos autores bem como a familiarização com o seu uso é bastante difícil e demorada. Além disto o seu uso, em termos de tempo de computador é bastante oneroso. A apresentação de um problema, particular qualquer, requer a elaboração e inclusão no programa de uma secção ou sub-rotina onde, além dos dados, são fornecidas as equações de balanço de massas dos equilíbrios a considerar, as estimativas das constantes a refinar e as equações relacionando a medida experimental feita às variáveis de concentração, entre ou-

tros requisitos.

Depreende-se destes fatos que, exceto para sistemas extremamente complexos e difíceis, é vantajoso dispor de programas mais simplificados e restritos, apropriados para resolução de certos tipos específicos de problemas de equilíbrio. As desvantagens da perda de generalidade são positivamente contrabalançadas pela facilidade de implantação e uso do programa em microcomputadores de baixo custo, disponíveis em qualquer laboratório, tornando estes métodos quimiométricos acessíveis ao pesquisador. Assim que houver um repertório apropriado de programas que cubra os diferentes métodos experimentais e tipos de equilíbrios, bastará selecionar e obter uma cópia daquele que melhor atender as necessidades do sistema a investigar. Quando isto ocorrer e considerando que os programas sejam bem elaborados e documentados, não será necessário ao pesquisador interessado na determinação de constantes de estabilidade conhecer programação para usar estes programas (se bem que ajuda, quando pequenas modificações se fizerem necessárias). O próprio computador indica as opções disponíveis e as ações a serem tomadas pelo usuário de maneira simples e compreensível. É essencial, no entanto, que as limitações do programa sejam bem conhecidas, pois seu uso indiscriminado e não criterioso pode levar a resultados e conclusões incorretas. O exame gráfico preliminar dos dados é sempre recomendável para "sentir" o sistema, apreciar a qualidade dos dados, quanto à faixa de concentração explorada e à dispersão dos pontos, identificar as espécies presentes e estimar a magnitude das constantes.

Dada a subjetividade envolvida nos tratamentos gráficos, que resulta em um conjunto de constantes diferente para cada pesquisador experiente que os analisa (ver exemplo na ref.79),

o uso criterioso de programas de computador apropriados pode levar a resultados mais rápidos e precisos oferecendo, além disto, estimativas dos erros das constantes. Pode-se dizer, pois, que com o auxílio do computador, alcança-se resultados que não apenas se aproximam dos obtidos graficamente, ponto de vista algo pessimista expresso por Hume há cerca de 15 anos⁽⁸⁰⁾, mas os superam, em termos da qualidade do ajuste das constantes obtidas aos dados experimentais. É importante reconhecer que, por mais poderosa que seja a quimiometria utilizada na análise dos dados, não se pode extrair senão a informação neles contida e, se eles forem inadequados, imprecisos ou inexatos, o mesmo ocorrerá com os resultados e conclusões sobre o sistema estudado. Muitas vezes os problemas com os dados ou a sua análise são facilmente identificados no tratamento gráfico ou computacional (constantes negativas, constantes com incerteza maior que o seu próprio valor, presença ou inexistência de certas espécies, contrapondo-se ao "senso químico" do pesquisador) enquanto em outras, passam completamente despercebidos, dando origem às discrepâncias frequentemente encontradas na literatura onde, para um mesmo sistema, são reportadas constantes diferindo não apenas quanto à magnitude mas também quanto às espécies presentes.

Vê-se que a disponibilidade de métodos eficientes e acessíveis de determinação de constante é muito positiva. Mais pesquisadores poderão estudar sistemas novos ou reestudar sistemas sobre os quais pairam dúvidas, recorrendo a diferentes condições experimentais e técnicas de medida. A execução pelo computador dos longos e entediantes cálculos necessários à obtenção das constantes libera o pesquisador para usar sua mente para pensar na química do sistema e o estimula a experimentar novas idéias, por

propondo métodos apenas para a análise dos dados.

Há que reconhecer que para o estudo polarográfico, ou espectrofotométrico a diversos comprimentos de onda, a aquisição de dados diretamente pelo computador alivia muito o trabalho experimental e diminui as possibilidades de erro, pois para cada composição da solução em estudo são necessárias múltiplas medidas, definindo uma curva de i vs. E , na primeira, ou A vs. λ na segunda técnica. A técnica aqui empregada foi, no entanto, a potenciometria com eletrodo de amálgama, onde se mede um único potencial para cada composição da solução.

II.2 - DETERMINAÇÃO POTENCIOMETRICA DE CONSTANTE DE ESTABILIDADE

Dentre as muitas técnicas experimentais usadas em estudos de equilíbrio químico em solução, de maneira geral, bem como na determinação de constantes de estabilidade, a potenciometria é, sem dúvida, a técnica mais utilizada. Isto se deve, por um lado, à predominância absoluta de investigações feitas em meio aquoso, cujo equilíbrio de protólise é afetado por qualquer ácido ou base adicionado, sendo por demais frequente o estudo da complexação de cátions metálicos com bases fracas. Por outro lado, à existência do eletrodo de vidro, com extraordinária faixa dinâmica em que a resposta do potencial à atividade de H_3O^+ é nernstniana, aliada à alta precisão, simplicidade de uso e baixo custo do próprio eletrodo e do potenciômetro (peagômetro) com o

saber que as medidas poderão ser prontamente analisadas. Programas oferecendo recursos gráficos constituem-se noutro recurso poderoso, que elimina a morosidade da sua construção manual. Um exemplo importante são os diagramas de distribuição das espécies que revelam informações apenas intrinsecamente contidas nos valores das constantes.

Por estas e outras razões, há expectativa de crescente produção científica neste campo dos métodos e programas bem adaptados aos microcomputadores, manifestada por GAIZER em sua revisão⁽⁷¹⁾. Ele próprio já contribuiu com programas para a análise de dados obtidos por espectrofotometria⁽⁸¹⁾ e por potenciometria com eletrodo de vidro⁽⁸²⁾. A automação completa da determinação de constantes, incluindo a realização das medidas, cuja viabilidade já foi demonstrada com o auxílio dos minicomputadores (veja-se, por exemplo, a ref. 83) também é possível com microcomputadores. Dada a elevada precisão necessária nas medidas, as adições dos reagentes tem que ser feitas com buretas automáticas e instrumentação de medida de custo superior aos de operação manual. As peculiaridades de cada sistema novo podem determinar alterações ou reconfigurações no arranjo experimental, envolvendo reprogramação parcial e acompanhamento das medidas exploratórias. Além disto, a obtenção de uma série de medidas experimentais não envolve, nas técnicas convencionais, medidas tão rápidas que sejam inviáveis manualmente, nem tão lentas que excedam o período de algumas horas. O volume de dados é também relativamente modesto, sendo tipicamente de 10 a 50 pontos por série. Os atrativos do uso do computador na automação das medidas são, portanto, menores que para a análise dos dados coletados.

Assim sendo, procurou-se contribuir neste capítulo,

qual se fazem as medidas.

Existe vasta literatura sobre o assunto, merecendo destaque o livro de ALBERT e SERJEANT⁽⁸⁴⁾ e a orientação fornecida pela Comissão de Dados de Equilíbrio da IUPAC⁽⁸⁵⁾, além dos capítulos pertinentes dos livros básicos sobre a determinação de constante de equilíbrio⁽⁸⁶⁻⁸⁸⁾. Para a análise dos dados por microcomputadores, pode-se usar o programa de GAIZER⁽⁸²⁾.

Em resumo, as medidas de pH permitem calcular a concentração ou atividade de ligante livre (não complexado) e esta pode ser relacionada à formação de complexos. A precisão das constantes vai depender não só da precisão das medidas mas também da diferença entre a magnitude das constantes de protonação do ligante e de complexação com o metal, piorando rapidamente quando esta diferença aumentar⁽⁸⁵⁾.

Alternativamente, pode-se usar um transdutor eletroquímico potenciométrico para medir a atividade do próprio cátion metálico. A informação é extraída da variação da atividade ou concentração do íon metálico livre (solvatado mas não complexado) em função da concentração de ligante.

Esta modalidade de potenciometria está restrita à disponibilidade de eletrodos com resposta nernstniana, às vezes conseguida com os metais puros (p. ex. Hg e Ag), outras vezes com o uso de amálgamas (p. ex. de Tl, Pb, Cd e Zn) ou ainda de eletrodos íons-seletivos (p. ex. de Ag, Cd e Cu) sendo que estes últimos podem dar respostas afetadas de erro^(89,90).

Entre estes eletrodos, os de amálgama se destacam pela alta exatidão e reprodutibilidade das medidas, quando adequadamente usados sendo possível alcançar uma precisão de 0,01mV⁽⁹¹⁾. As dificuldades no preparo e manuseio dos amálgamas⁽⁹¹⁻⁹³⁾ puderam

ram ser superadas mediante um procedimento e com o auxílio de um eletrodo, desenvolvidos no IQ-USP⁽⁹⁴⁾. Para estudos de equilíbrio de complexos, basta que a concentração de metal no mercúrio seja aproximadamente conhecida, desde que esta se mantenha rigorosamente constante ao longo de cada série de medidas.

Estas características favoráveis dos eletrodos de amálgama e o destaque dado na Área de Química Analítica à investigação do sistemas de complexos envolvendo haletos e pseudo-haletos, para muitos dos quais a obtenção de constantes via medidas de pH é impraticável ou desfavorável, justificam a escolha destes eletrodos em diversas aplicações anteriores^(51,55,94-97). Nos trabalhos iniciais, o tratamento dos dados era feito pelo método das extrapolações gráficas de LEDEN^(95,96). As incertezas na extrapolação dos gráficos puderam ser diminuídas com um método de refinamento por linearização, mediante subtração das contribuições das espécies mais altas, com base nas constantes preliminares. Esse método foi implementado em calculadora de mesa programável⁽⁵¹⁾ e aplicado a sistemas de complexos mononucleares binários e mistos^(51,98).

A sistemática de cálculo baseada na resolução de equações simultâneas ponderadas (niveladas) inspirada nas idéias iniciais de NEVES⁽⁹⁹⁾ e desenvolvida por MILCKEN⁽⁷⁹⁾, foi aperfeiçoada pela aplicação do princípio dos mínimos quadrados PMQ mediante programa para computador de grande porte que recorre a uma sub-rotina de regressão polinomial por MQ disponível na biblioteca do sistema de computação⁽¹⁰⁰⁾. A aplicabilidade do PMQ foi detalhadamente analisada por TAVARES⁽¹⁰¹⁾ que também elaborou programa simplificado para fazer o tratamento em etapas, numa calculadora programável portátil. A etapa seguinte foi a elabo

ração de um programa para o computador de mesa HP-9825, superando as limitações das calculadoras programáveis e a inconveniência do uso do computador de grande porte. Recursos para a exclusão de dados, correção do ligante livre e cálculo das variações das constantes de estabilidade, bem como dos desvios entre os pontos experimentais e os calculados foram introduzidos, conferindo grande flexibilidade ao programa de microcomputador⁽⁵⁴⁾, que foi aplicado à determinação das constantes de estabilidade do sistema Cd(II)/SCN^- ⁽⁵⁵⁾ e ao refinamento das constantes dos sistemas Cd(II)/Cl^- e Cd(II)/py ⁽⁹⁴⁾ e a outros sistemas cujos resultados ainda não foram publicados.

Os bons resultados conseguidos com este método computacional para a análise de dados potenciométricos de concentração de metal livre estimularam o autor a desenvolver um método capaz de tratar sistemas mais complicados envolvendo a formação de complexos mistos na presença simultânea de dois ligantes diferentes. Nas páginas seguintes serão apresentadas as principais fases envolvidas na consecução deste objetivo, bem como no de oferecer novos recursos gráficos para a representação dos equilíbrios de complexos mistos com o auxílio do sistema de microcomputador. Posteriormente será visto como esta metodologia foi aplicada à investigação do sistema $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{N}_3^-$, onde ficou demonstrada a participação de espécies binárias e mistas de íon cádmio pentacoordenado.

II.3 - EQUAÇÕES BÁSICAS

As equações básicas envolvidas nos estudos de equilíbrio de complexos em solução, assim como os principais métodos de tratamento dos dados e de representação gráfica podem ser encontrados nos textos fundamentais sobre o assunto⁽⁸⁶⁻⁸⁸⁾. Serão apresentadas neste item apenas as equações essenciais à compreensão da tese, sendo que os detalhes de sua derivação podem ser encontradas nas referências pertinentes.

Considera-se a situação da formação de complexos em etapas sucessivas de entrada de ligantes na esfera de coordenação do íon metálico, cada uma delas relacionadas com uma constante de equilíbrio parcial, K_{ij} ou global (cumulativa), B_{ij} . Por haver interesse em estudar complexos lábeis fracos ou moderadamente fortes, envolvendo espécies carregadas, há necessidade de trabalhar com força iônica (a rigor, meio iônico) constante e alta, mantida com eletrólito inerte. Com este procedimento amplamente aceito é possível manter os coeficientes de atividade das espécies envolvidas praticamente constantes⁽¹⁰²⁾. Desta forma utiliza-se nas expressões de equilíbrio a concentração molar ao invés da atividade das espécies (experimentalmente inacessível em altas forças iônicas). Resultam deste procedimento constantes de estabilidade válidas exclusivamente para as condições de força iônica em que foram determinadas, chamadas de constantes condicionais ou estequiométricas. Quando os complexos são suficientemente fortes, há possibilidade de realizar o seu estudo em diversas forças iônicas baixas e realizar extrapolações até força iônica zero, onde os coeficientes de atividade se tornam unitários

e as constantes de equilíbrio passam a ser constantes de estabilidade termodinâmicas. Esta situação não ocorre nos estudos realizados na presente tese, de forma que se considerará exclusivamente as constantes condicionais. Ambos os tipos de constantes dependem, naturalmente, da temperatura em que se realizou a determinação e informações termodinâmicas fundamentais das quantidades envolvidas na segunda lei podem ser derivadas. Será considerada aqui somente a determinação das constantes numa única temperatura ($25,0^{\circ}\text{C}$).

Estas considerações são necessárias para definir o significado das constantes, uma vez que os métodos de determinação das mesmas bem como de representação gráfica dos equilíbrios são aplicáveis a qualquer força iônica e temperatura, desde que mantida constante.

O objetivo primordial, ao determinar constantes de estabilidade, é poder quantificar a contribuição de cada espécie formada, conhecida a concentração analítica total de cada um dos constituintes do sistema colocados em solução. No caso de complexos mistos, são adicionados o íon metálico, M, o ligante, X, o ligante, Y e, muitas vezes o ácido, H, enquanto que nos estudos de complexos mononucleares binários, só um ligante pode ser adicionado. (As cargas das espécies envolvidas, bem como as moléculas de solvatação serão omitidas, para maior clareza e simplificação).

A concentração total de metal para complexos binários com o ligante X, considerando um número máximo de coordenação N, é:

$$C_M = |M| + |MX| + |MX_2| + \dots + |MX_N| = \sum_{i=0}^N |MX_i| \quad \text{eq. 1}$$

com o ligante Y, igualmente

$$C_M = \sum_{j=0}^N |MY_j| \quad \text{eq. 2}$$

na presença de ambos os ligantes

$$C_M = \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} |MX_i Y_j| \quad \text{eq. 3}$$

A concentração total do ligante X em sistemas binários é:

$$\begin{aligned} C_X &= |X| + |MX| + 2|MX_2| + \dots + N|MX_N| = \\ &= |X| + \sum_{i=1}^N i |MX_i| \end{aligned} \quad \text{eq. 4}$$

Equação idêntica vale para o ligante Y. Na presença de ambos os ligantes:

$$C_X = |X| + \sum_{i=1}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} i |MX_i Y_j| \quad \text{eq. 5}$$

$$C_Y = |Y| + \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=1}^{N-i} j |MX_i Y_j| \quad \text{eq. 6}$$

Excluindo a formação de hidroxocomplexos com o íon metálico, mas considerando a protonação do ligante X:

$$\begin{aligned} CH &= |H| - |OH| + |HX| + 2|H_2X| + \dots + R|H_R X| = \\ &= |H| - |OH| + \sum_{r=1}^R r |H_r X| \end{aligned} \quad \text{eq. 7}$$

O mesmo vale para o ligante Y, sendo que, na presença de ambos os ligantes:

$$CH = |H| - |OH| + \sum_{r=1}^R r |H_r X| + \sum_{s=1}^S s |H_s Y| \quad \text{eq. 8}$$

Quando houver protonação dos ligantes, a concentração das espécies protonadas deve ser somada do lado direito das eq. 4, 5 e 6.

Para possibilitar a avaliação de cada uma das concentrações de equilíbrio, para quaisquer concentrações dos reagentes, resulta conveniente definir constantes globais de estabilidade (β). Para o equilíbrio de formação de cada complexo com o ligante X:

Com ambos os ligantes:

Para protonação de cada ligante:

Nas eq. 9-11, β_0 , β_{00} e p_{β_0} tem valor unitário. As constantes globais podem ser relacionadas com as parciais, sabendo-se que para as espécies binárias:

$$\beta_c = K_1 \cdot K_2 \dots K_c = \prod_{i=1}^c K_i \quad \text{eq. 12}$$

Para as espécies mistas pode-se chegar ao β_{cd} por diferentes caminhos, sendo um deles:

$$\beta_{cd} = \prod_{i=1}^c K_{i,0} \cdot \prod_{j=1}^d K_{c,j} \quad \text{eq. 13}$$

Para a constante de protonação vale eq. semelhante à 12. A relação com as constantes é:

$$p_{K_i} = \frac{1}{a_{K_i}} = \frac{b_{K_i}}{K_w} \quad \text{eq. 14}$$

onde: a_{K_i} = constante de dissoc. ácida
 b_{K_i} = constante de dissoc. básica
 K_w = produto iônico da água

Introduzindo estas constantes nas expressões anteriores e considerando a protonação dos ligantes resulta:

$$C_M = |M| \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j \quad \text{eq. 15}$$

$$C_X = |X| + |M| \sum_{i=1}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} i \beta_{ij} |X|^i |Y|^j + |X| \sum_{r=1}^R p_{\beta_r} |H|^r \quad \text{eq. 16}$$

$$C_Y = |Y| + |M| \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=1}^{N-i} j \beta_{ij} |X|^i |Y|^j + |Y| \sum_{s=1}^S p_{\beta_s} |H|^s \quad \text{eq. 17}$$

$$C_H = |H| - \frac{K_w}{|H|} + |X| \sum_{r=1}^R r p_{\beta_r} |H|^r + |Y| \sum_{s=1}^S s p_{\beta_s} |H|^s \quad \text{eq. 18}$$

Observa-se que uma vez conhecidas as constantes de equilíbrio , os termos de concentração nas equações de balanço de massas do sistema restringem-se às concentrações livres e totais de cada um dos constituintes.

Ao lado dos balanços de massas, são úteis também as variáveis secundárias de concentração $\bar{n}$ ou número médio de coordenação e o α_c ou grau de formação do c-êsino complexo, definidas como:

$$\bar{n} = \frac{C'_X - X}{C_M} = \frac{\sum_{i=1}^N i \beta_i |X|^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i} \quad \text{eq. 19}$$

$$\alpha_c = \frac{|MX_c|}{C_M} = \frac{\beta_c |X|^c}{\sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i} \quad \text{eq. 20}$$

O limite superior de $\bar{n}$ é N sendo que na presença de dois ligantes, há que somar as contribuições de cada um:

$$\bar{n} = \bar{n}_x + \bar{n}_y \quad \text{eq. 21}$$

$$\text{onde } \bar{n}_x = \frac{C'_X - |X|}{C_M} = \frac{\sum_{i=1}^{N-j} i \beta_{ij} |X|^i |Y|^j}{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j} \quad \text{eq. 22}$$

$$\bar{n}_y = \frac{C'_Y - |Y|}{C_M} = \frac{\sum_{j=1}^{N-i} j \beta_{ij} |X|^i |Y|^j}{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j} \quad \text{eq. 23}$$

Já o grau de formação de cada espécie num sistema misto é:

$$\alpha_{cd} = \frac{\beta_{cd} |X|^c |Y|^d}{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j} \quad \text{eq. 24}$$

onde: $0 \leq c \leq N$

$0 \leq d \leq N$

e $0 \leq (c+d) \leq N$

É importante notar que as expressões das variáveis secundárias de concentração definidas com o auxílio dos β_{ij} independem de C_M , C_X e C_Y .

II.4 - METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES

II.4.1 - Obtenção dos dados experimentais

A metodologia descrita aplica-se a medidas experimentais com um transdutor eletroquímico, do tipo do eletrodo de amálgama, que possam ser facilmente convertidas em $|M|$. Séries de medidas de $|M|$ são feitas em soluções onde C_M , C_X , C_Y e C_H são conhecidos. Na fase de análise dos dados estas medidas são relacionadas com as constantes de estabilidade pela equação 15. Exame das equações 15 a 18 mostra ser esta uma "entrada mais direta" para os β_{ij} que a medição potenciométrica de $|H|$ com eletrodo de vidro e uso inicial de eq. 18.

A situação é bastante difícil mesmo usando a eq. 15 , pois não se conhece $|X|$ e $|Y|$ a priori, uma vez que os β_{ij} são incógnitas.

Com frequência, pode-se fazer suposições simplificadas para iniciar o processo de tratamento dos dados visando a obtenção de constantes preliminares. Quando os complexos do sistema são fracos ou moderadamente estáveis e, ao mesmo tempo, se trabalha com C_M o mais baixo possível para não comprometer a exatidão das medidas potenciométricas (1mM, tipicamente), pode-se considerar $|X| = C_X$ e $|Y| = C_Y$ na análise preliminar. Se houver apreciável protonação dos ligantes, mantêm-se a concentração de C_H necessária e suficiente para conservar $|H|$ num nível que impeça a hidrólise do cátion metálico. Nestas condições apenas a formação de $|HX|$ e $|HY|$ precisa ser estimada a partir das constantes de protonação, e subtraída de C_X e C_Y , respectivamente, para que se inicie com um $|X|$ e $|Y|$ mais realista. Uma vez obtidas as constantes preliminares, pode-se calcular mais precisamente $|X|$ e $|Y|$ para em seguida "refinar" os β_{ij} .

Se as simplificações acima forem válidas, haverá convergência no valor das constantes após poucos ciclos de refinamento. Esta sistemática de refinamento é a chave para alcançar um dos objetivos propostos, qual seja, utilizar recursos quimiométricos relativamente simples e praticáveis em microcomputadores na análise de sistemas complicados de complexos mistos. A mesma sistemática foi anteriormente utilizada para a computação, das constantes de sistemas binários⁽⁵⁴⁾. Pode ser combinada, também, com a análise por métodos gráficos, feita usualmente pelo método das extrapolações gráficas de LEDEN⁽¹⁰³⁾, implicando, entretanto, na sua repetição por duas ou mais vezes. Quando o sis

tema a estudar envolve complexos mistos com ligantes monocoordenativos, o tempo dispendido na análise gráfica repetida aumenta muito, a não ser que se recorra ao auxílio de um microcomputador, como será descrito.

Alternativamente, o método das soluções correspondentes⁽⁸⁶⁾ permite obter previamente os valores de $|X|$, tornando o refinamento sucessivo desnecessário. Em compensação requer a realização de séries de medidas com diferentes C_X para várias concentrações fixas de C_M , tipicamente três, ao invés de uma. O maior dispêndio de tempo em medidas experimentais é compensado pela confiabilidade e economia de tempo na análise dos dados. Presença de espécies polinucleares é evidenciada. O método é pouco usado em estudos potenciométricos ou polarográficos mas assume importância maior quando as medidas são espectrofotométricas e discussão detalhada foi feita por MOLINA⁽¹⁰⁴⁾, ao propor um algoritmo para o tratamento deste tipo de dados.

Valores imprecisos de $|X|$ são obtidos quando a estabilidade dos complexos é alta ou as C_M não são suficientemente baixas para permitir extrapolações seguras das retas de C_X vs C_M , definidas pelas soluções correspondentes, cuja intersecção com o eixo das ordenadas é $|X|$. O método não é aplicável diretamente a sistemas mistos pois soluções correspondentes refletiriam apenas um mesmo $\bar{n}$, sem distinguir $\bar{n}_X$ de $\bar{n}_Y$ (eq. 21), não revelando, pois, $|X|$ e $|Y|$.

Levadas em conta estas dificuldades na avaliação de $|X|$ e $|Y|$ e a maneira usada para contorná-las, pode-se discutir melhor a metodologia.

A sistemática de medidas usual com os eletrodos de amálgama consiste em medir o potencial condicional do eletrodo

contra um eletrodo de referência no meio não complexante, E_s , expresso por:

$$E_s = E_s^0 + E_j - E_{ref} + \frac{RT}{nF} \ln C_M \gamma_M + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a_{M(Hg)}} \quad \text{eq. 22}$$

onde γ_M é o coeficiente de atividade do íon metálico, a_{Hg} é a atividade do mercúrio no amálgama e $a_{M(Hg)}$ é a atividade do metal no amálgama. Utilizando força iônica, temperatura e concentração de amálgama constantes ao longo do estudo do sistema, pode-se englobar todos os termos exceto C_M no potencial condicional do sistema

$$E_s^{0'} = E_s^0 + E_j - E_{ref} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_M + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a_{M(Hg)}} \quad \text{eq. 23}$$

Assim, o potencial medido a 25,0°C é:

$$E_s = E_s^{0'} + \frac{0,05916}{n} \log C_M \quad \text{eq. 24}$$

Na presença das concentrações dos ligantes, C_X e C_Y , o potencial será alterado para E_{xy} , correspondente ao $|M|$ que satisfaz o equilíbrio estabelecido:

$$E_{xy} = E_s^{0'} + \frac{0,05916}{n} \log |M| \quad \text{eq. 25}$$

A diferença entre estes dois potenciais medidos:

$$\Delta E = E_{xy} - E_s = - \frac{0,05916}{n} \log \frac{C_M}{|M|} \quad \text{eq. 26}$$

pode ser diretamente relacionado com a eq. 15:

$$10^{\left(-\frac{n\Delta E}{0,05916}\right)} = \frac{C_M}{|M|} = \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j = F_{00} \quad \text{eq. 27}$$

A designação F_{00} ou, menos abreviadamente, $F_{00}(X,Y)$ é uma generalização para complexos mistos da função $F_0(X)$, definida para espécies binárias por FRONAEUS⁽¹⁰⁵⁾. O número de incógnitas a determinar pode ser muito grande. Num sistema com $N=5$, como o estudado nesta tese, há 20 β_{ij} atuando sobre o $|M|$ medido. Isto indica a complexidade da análise e a extrema precisão e exatidão necessárias nas medidas para se chegar a constantes com significado real. Uma sensível simplificação da análise pode ser conseguida determinando prévia e independentemente as constantes das espécies binárias (5 com o ligante X e 5 com o ligante Y, para $N=5$), reduzindo para 10 o número de incógnitas remanescentes, ou seja, as constantes das espécies mistas.

II.4.2 - Análise gráfica dos dados

A análise gráfica preliminar pode ser feita pelo já mencionado e bem conhecido método das extrapolações gráficas de Le den, aplicável diretamente as espécies binárias. Com um rearranjo apropriado da eq. 27 e aplicações repetidas do método das extrapolações gráficas, também se pode obter as constantes das espécies mistas. Para tanto, após estudar as espécies binárias, mede-se ΔE para diversas séries com C_Y fixo em cada uma delas e C_X variável, por exemplo. Em seguida, subtrai-se de F_{00} a con -

tribuição já conhecida das espécies binárias e fatora-se os termos remanescentes da função, agrupando da seguinte forma, supondo $N=4$:

$$\begin{aligned} F_{00} - (F_0(X) + F_0(Y) - 1) &= |X| \{ \beta_{11}|Y| + \beta_{12}|Y|^2 + \beta_{13}|Y|^3 \} + \\ &+ |X|^2 \{ \beta_{21}|Y| + \beta_{22}|Y|^2 \} + \\ &+ |X|^3 \{ \beta_{31}|Y| \} \end{aligned} \quad \text{eq. 28}$$

Para visualizar a possibilidade da análise gráfica, convém reescrever na seguinte forma, agrupando os termos entre chaves:

$$F_{00} - (F_0(X) + F_0(Y) - 1) = f_{10}|X| + f_{20}|X|^2 + f_{30}|X|^3 \quad \text{eq. 29}$$

$$\begin{aligned} \text{onde } f_{10} &= \beta_{11}|Y| + \beta_{12}|Y|^2 + \beta_{13}|Y|^3 \\ f_{20} &= \beta_{21}|Y| + \beta_{22}|Y|^2 \\ f_{30} &= \beta_{31}|Y| \end{aligned}$$

A partir deste ponto a análise gráfica se processa da maneira convencional para cada série de $C_Y = \text{cte.}$, tendo-se como incógnitas, inicialmente, não os β_{ij} mas sim os f_{i0} da eq. 29. Por exemplo:

$$F_{10} = \frac{F_{00} - (F_0(X) + F_0(Y) - 1)}{|Y|} = f_{10} + f_{20}|X| + f_{30}|X|^2 \quad \text{eq.30}$$

sendo que a extrapolação do gráfico de F_{10} vs $|X|$ vai fornecer, na intersecção com o eixo das ordenadas, o valor de f_{10} para determinado C_Y . Concluída esta fase, a análise de todos os f_{10} em função de $|Y|$ dará β_{11} , e assim por diante. Maiores detalhes poderão ser encontrados na ref. 51.

Observa-se que o método $s\tilde{o}$ fornece constantes corretas se $|Y|$ (e não C_Y) for conhecido e constante ao longo de cada série de dados e se a análise destes for feita em função de $|X|$ (e não C_X) na primeira fase, e de $|Y|$, na segunda. Como não se conhece todas as constantes de antemão, isto é impraticável. A melhor aproximação possível é descontar de C_X e de C_Y , previamente, a contribuição das espécies binárias formadas (ignorando a formação das mistas) e a fração protonada dos ligantes, se houver.

Numa fase posterior comparam-se as estimativas de $|X|$ e $|Y|$ usadas na análise gráfica preliminar com os valores calculados com auxílio das eq. 22 e 23 mediante a introdução do conjunto de constantes, através de processo de cálculo iterativo (apresentado e discutido no item II.4.4). Se houver diferenças significativas, toda a determinação gráfica deve ser repetida com estas estimativas melhores de $|X|$ e $|Y|$. Este processo deve ser efetivado tantas vezes quantas forem necessárias para alcançar a convergência. Se os complexos forem muito estáveis, esta poderá não ocorrer.

O método gráfico, que já é muito laborioso para sistemas de complexos mistos fracos, torna-se pouco atraente para o refinamento de sistemas moderadamente estáveis e impraticável para sistemas estáveis, se executado manualmente. O trabalho envolvido pode ser melhor avaliado considerando que, para sistemas mais complicados, não é incomum dispor de 100 a 300 pontos experimentais, a serem plotados em gráfico repetidas vezes, sendo que o cálculo de $|X|$ e $|Y|$ é, necessariamente, iterativo, no refinamento.

Estas características justificam, amplamente, a criação de um programa de computador que auxilie o pesquisador nos

cálculos (iterativos ou não) e plote todos os pontos das curvas no papel ficando a atividade do pesquisador reduzida à escolha das faixas de concentração a considerar nos gráficos e à efetivação das extrapolações das curvas. Desta forma meses de trabalho manual ou semanas de trabalho com uma calculadora programável podem ser reduzidos a poucas horas, após o que já se dispõe das constantes finais ou das faixas de concentração deficientes em dados. As medidas complementares podem ser realizadas de imediato, uma vez que todo o arranjo experimental pode ser mantido montado enquanto se aguarda os resultados.

II.4.3 - Análise numérica dos dados

Com o uso do programa de análise gráfica auxiliada por computador apresentado nesta tese não é possível superar algumas das limitações inerentes ao método gráfico, quais sejam, a subjetividade nas extrapolações e a inexistência de estimativas dos limites de erro das constantes baseados em critérios estatísticos. Poderá ocorrer, portanto, que não se chegue ao melhor conjunto de constantes de estabilidade. Mas, qual é o melhor conjunto de constantes? Sem dúvida, o das constantes verdadeiras. Para obtê-las seria necessário dispor de medidas experimentais exatas obtidas por métodos que não envolvessem aproximações, aplicadas a sistemas de comportamento ideal (em que não ocorressem, por ex., alterações nos coeficientes de atividade provocadas pelas mudanças do meio de força iônica constante, ao se adicionar o ligante) e ainda, cobrindo toda a faixa de concentração em que as diversas espécies se formam. Neste caso, a análise dos dados

por um método também exato levaria ao modelo correto e às constantes verdadeiras. Como consequência, com o auxílio das constantes obtidas seria possível descrever perfeitamente a posição dos equilíbrios envolvidos, bem como recalcular as medidas experimentais (caminho inverso), sendo que o desvio entre ambas as curvas seria nulo. Na prática, por maiores que sejam os cuidados, nunca se sabe até que ponto as condições são satisfeitas. Dispor de métodos de análise dos dados que permitam chegar ao modelo e ao conjunto de constantes com os quais se possa recalcular com o menor desvio os dados experimentais é de grande valia porque possibilitam chegar, se não às constantes verdadeiras, ao melhor conjunto de constantes.

Se, através de um método de análise comprovadamente eficaz e apropriado não se chegar a um modelo e a um conjunto de constantes que possam reduzir os desvios a limites compatíveis com a precisão das medidas experimentais, certamente há problemas com os dados experimentais, quer seja por complicações no comportamento do sistema ou da técnica de medidas, ou pela presença de outros erros sistemáticos.

Ressalve-se, porém, que o adequado ajuste da curva calculada à curva experimental revela, apenas, que se chegou a um modelo e um conjunto de constantes compatível com os dados experimentais. Algumas vezes, por deficiência dos dados (p.ex., inacessibilidade experimental de certas faixas de concentração) ou outras razões, chega-se a mais de uma solução para o sistema, em termos da compatibilidade. Neste caso, a decisão sobre as melhores constantes é tomada com base em outros critérios estatísticos e, muitas vezes, com base no conhecimento de química do pesquisador. Uma confirmação pode ser conseguida, em casos de dūvi

vida, através do re-estudo, partindo de dados obtidos por um segundo método experimental independente do primeiro.

Em suma, do ponto de vista da análise dos dados, o primeiro critério a ser satisfeito para definir o melhor conjunto das constantes é minimizar os desvios entre os dados experimentais e calculados. Para tanto, há necessidade de examinar cuidadosamente a contribuição das diferentes fontes de erro nas medidas. Algumas vezes as medidas são tão precisas que o fator determinante do erro passa a ser o preparo e condicionamento das soluções, ou seja na definição das variáveis independentes (C_X , C_Y , etc...) ou na estabilidade da temperatura. São os mais sofisticados métodos de determinação de constantes permitem levar em conta estas fontes de erro. Geralmente, no entanto, há meios de minimizar estas fontes de erro a ponto de torná-las desprezíveis ou de participarem como uma pequena fração do erro observado, que é atribuído à variável dependente. Esta suposição simplifica a análise estatística e foi adotada nos métodos computacionais propostos.

Para o tratamento de dados experimentais onde a variável dependente apresentar uma dispersão de caráter aleatório e distribuição normal, é universalmente aceita a aplicação do princípio dos mínimos quadrados (às vezes designado por princípio de Gauss) ou PMQ para encontrar o ajuste entre curvas experimentais e calculadas. O conhecimento da variação da magnitude do desvio padrão das medidas ao longo da curva permite a introdução de fatores de ponderação dos dados. Discussão detalhada pode ser encontrada em todos os bons livros de estatística.

Na potenciometria com eletrodo de amálgama (bem como em outras medidas experimentais) observa-se, com boa aproximação, que o desvio padrão das medidas repetitivas de ΔE , realizadas em

gotas consecutivas de amálgama independente da magnitude do ΔE medido para diferentes concentrações dos ligantes (desde que equilíbrio químico e térmico tenha sido atingido, não haja oxigênio presente na solução, e as medidas sejam feitas na mesma escala de medição de um instrumento de medidas com precisão superior). Isto permite dizer que o melhor conjunto de constantes que se pode obter para uma determinada série de dados é aquele que minimiza a soma dos quadrados, S:

$$S_E = \sum_{k=1}^K (\Delta E_k^{\text{calc}} - \Delta E_k^{\text{obs}})^2 \quad \text{eq. 31}$$

onde ΔE_k = k-ésima medida experimental

ΔE_k^{calc} = k-ésimo ponto calculado a partir dos β_{ij} com auxílio da eq. 27.

Não há necessidade de fatores de ponderação, w_k , para dados ao longo da série pois a magnitude do erro é igual e o w_k seria unitário.

Cada medida ΔE_k pode ser relacionada aos β_{ij} através da eq. 27. Esta relação não é linear, devido à dependência logarítmica entre o F_{00} e o ΔE . Como decorrência, caso se use diretamente o ΔE como variável dependente e se queira minimizar S_E , será necessário recorrer a métodos não lineares para encontrar os β_{ij} .

Há diversos métodos numéricos com os quais se pode determinar parâmetros relacionados não linearmente com a variável dependente, e suas aplicações em química foram revisadas por GANS⁽⁷³⁾. Distinguem-se dos métodos lineares por serem mais complicados, requererem estimativas prévias dos parâmetros, realiza -

rem várias iterações para chegar à solução, podendo não convergir nos problemas mais difíceis e por solicitarem mais espaço de memória e maior tempo de computação. Por sua generalidade em termos dos tipos de equações que podem tratar, são preferidos nos mais poderosos programas para a computação de constante de estabilidade⁽⁷¹⁻⁷³⁾ e encontram aplicação também em diversas áreas da Química Analítica^(106,107). Sempre que a relação entre a variável dependente e os parâmetros a determinar for linear, pode-se recorrer, vantajosamente, aos métodos mais simples, diretos, imunes a problemas de convergência, como a regressão linear por MQ que podem ser mais facilmente implementados em microcomputadores. A regressão linear é usada com frequência em Química Analítica, especialmente no ajuste de retas e curvas como as polinomiais⁽¹⁰⁸⁾. Na determinação de constantes de estabilidade, também pode ser usada, desde que o modelo seja linear. Este é o caso da relação entre o $F_0(X)$ e os β_i para complexos binários, onde se pode usar a regressão polinomial. A relação entre F_{00} e os β_{ij} também é linear, com a diferença de haver duas variáveis independentes, cujos valores são elevados a expoentes diversos, como pode ser visto na eq. 27, requerendo, por isto, o uso de regressão polinomial múltipla.

À primeira vista, basta converter os ΔE em F_{00} e fazer a análise por regressão. Na prática os resultados são desastrosos, como já foi demonstrado por MILCKEN⁽⁷⁹⁾, para espécies binárias.

Isto ocorre porque a magnitude do erro, aproximadamente constante ao longo das séries de medidas de ΔE , é afetada ao extrair o antilogaritmo, na equação que converte ΔE em F_{00} . Há necessidade de conferir aos F_{00} a característica de distribuição

dos erros originalmente observados nos dados de ΔE . Isto se consegue multiplicando a equação de F_{00} estabelecida por cada ponto experimental, k , por um fator peso apropriado, w_k , ou seja:

$$w_k F_{00,k} = \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} w_k \beta_{ij} |X|_k^i |Y|_k^j \quad \text{eq. 32}$$

E, minimizando, através da regressão por MQ, a soma:

$$S_F = \sum_{k=1}^K (w_k F_{00,k}^{calc} - w_k F_{00,k}^{obs})^2$$

Pode-se chegar facilmente ao fator peso adequado a cada medida verificando o efeito de um erro arbitrário constante, e , sobre algumas medidas experimentais, ao se calcular o F_{00} , como feito na Tabela 1.

Tabela 1 - Efeito do erro $e = 0,10\text{mV}$ ($E + e = E'$), sobre os dados de um sistema com $N = 2$.

E	E'	F_{00}	F'_{00}	$F'_{00} - F_{00}$	w_k
0,00	0,10	1,0000	1,007815	0,007815	1000
29,58	29,68	10,000	10,07815	0,07815	100
59,16	59,26	100,00	100,7815	0,7815	10
88,74	88,84	1000,0	1007,815	7,815	1

Depreende-se da tabela acima que, ao invés de se manter constante a diferença de F_{00} provocada pelo erro, e , aumenta proporcionalmente ao valor absoluto de F_{00} . Um w_k apropriado para restituir o comportamento experimental da distribuição dos erros $\bar{e}$, portanto:

$$w_k = \frac{F_{oo, \text{máximo}}}{F_{oo,k}} \quad \text{eq. 34}$$

idêntico ao demonstrado para espécies binárias^(101,54), resultando do processo o assim chamado "nivelamento" das equações⁽⁷⁹⁾. Na prática, pode-se evitar o inconveniente de usar $F_{oo,max}$ para obter fatores de ponderação adequados. É suficiente nivelar os $F_{oo,k}$ a um mesmo valor que pode ser, por exemplo, a unidade. Isto se consegue considerando $w_k = 1/F_{oo,k}$, prática esta utilizada nos programas apresentados no apêndice.

Os fatores de ponderação apropriados aos dados obtidos por diferentes técnicas experimentais que não a potenciometria com eletrodo de amálgama podem ser similares ou diferentes, dependendo das características da distribuição dos erros. Uma tabela dos fatores de ponderação propostos na literatura foi apresentada por GAIZER⁽⁷¹⁾.

Para determinar os β_{ij} que minimizem o S_F dos dados ponderados, é necessário obter a derivada parcial de F_{oo} em relação a cada um deles. No entanto, como já foi mencionado, é vantajoso determinar os $\beta_{i,0}$ e os $\beta_{0,j}$ previamente, de forma a restarem como incógnitas apenas as espécies mistas. O conjunto de equações para determinação das constantes binárias por MQ foi apresentado na ref. 54 e a sua derivação na ref. 101. Para derivar o sistema de equações necessário à determinação das espécies mistas remanescentes, inicia-se por ponderar os dados e subtrair a contribuição das espécies binárias sendo válida, para cada ponto experimental, a equação:

$$F_{oo} - (F_o(X) + F_o(Y) - 1) = \sum_{i=1}^{N-j} \sum_{j=1}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j \quad \text{eq. 35}$$

Considerando $N=3$, denominando $F_{00} = (F_0(X) + F_0(Y) - 1)$ simplesmente de F , e aplicando o princípio dos MQ, será necessário minimizar a função:

$$S_F = \sum_{k=1}^K |(w_k \beta_{11} |X|_k |Y|_k + w_k \beta_{12} |X|_k |Y|_k^2 + w_k \beta_{21} |X|_k^2 |Y|_k) - w_k F_k|^2 \quad \text{eq. 36}$$

Assim, derivando S em relação a cada um dos β_{ij} (os somatórios se estendem de $k = 1$ até K , ou seja, por todos os pontos experimentais, como na equação acima):

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_{11}} = 0 = 2 \sum [w \beta_{11} |X| |Y| + w \beta_{12} |X| |Y|^2 + w \beta_{21} |X|^2 |Y| - w F] w |X| |Y| \quad \text{eq. 37}$$

$$\therefore \sum w^2 F |X| |Y| = \beta_{11} \sum w^2 |X|^2 |Y|^2 + \beta_{12} \sum w^2 |X|^2 |Y|^3 + \beta_{21} \sum w^2 |X|^3 |Y|^2 \quad \text{eq. 38}$$

calculando $\frac{\partial S}{\partial \beta_{12}} = 0$, chega-se a:

$$\sum w^2 F |X| |Y|^2 = \beta_{11} \sum w^2 |X|^2 |Y|^3 + \beta_{12} \sum w^2 |X|^2 |Y|^4 + \beta_{21} \sum w^2 |X|^3 |Y|^3 \quad \text{eq. 39}$$

e para $\frac{\partial S}{\partial \beta_{21}} = 0$:

$$\sum w^2 F |X|^2 |Y| = \beta_{11} \sum w^2 |X|^3 |Y|^2 + \beta_{12} \sum w^2 |X|^3 |Y|^3 + \beta_{21} \sum w^2 |X|^4 |Y|^2 \quad \text{eq. 40}$$

Através da álgebra matricial pode-se encontrar as soluções deste sistema de equações simultâneas. Para tanto, convém definir a matriz coluna A e a sua transposta, A'

$$A = \begin{bmatrix} \sum w|X||Y| \\ \sum w|X||Y|^2 \\ \sum w|X|^2|Y| \end{bmatrix} \quad A' = \begin{bmatrix} \sum w|X||Y| & \sum w|X||Y|^2 & \sum w|X|^2|Y| \end{bmatrix}$$

e, além destas, as matrizes coluna B e F:

$$B = \begin{bmatrix} \beta_{11} \\ \beta_{12} \\ \beta_{21} \end{bmatrix} \quad F = \begin{bmatrix} \sum wF \\ \sum wF \\ \sum wF \end{bmatrix}$$

Com o auxílio da matriz B (incógnitas) e dos produtos das matrizes A' com A e A' com F, podemos definir o sistema das eq. 38, 39 e 40 em notação matricial:

$$(A'F) = B.(A'A) \quad \text{eq. 41}$$

As incógnitas podem ser encontradas achando a matriz inversa, $(A'A)^{-1}$ e multiplicando-a por $(A'F)$, pois:

$$B = (A'F)(A'A)^{-1} \quad \text{eq. 42}$$

Avaliando S_F pela eq. 36, ou por outra eq. equivalente, mas mais rápida, em termos de computação, e dividindo-o pelo número de graus de liberdade (K - nº de incógnitas), ter-se-á a variância ponderada de F_{00} , ou, v_F . O produto desta constante pela matriz inversa fornece a matriz de variância-covariância, V:

$$V = v_F(A'A)^{-1} \quad \text{eq. 43}$$

A diagonal principal da matriz Y contém as variâncias dos β_{ij} determinados.

As sub-rotinas de regressão (designadas por "REGRE") dos programas para a análise de complexos mistos ("MICO") bem como a versão mais simples para espécies binárias ("BICO") estão fundamentadas nestas equações (34 a 43). O coeficiente de correlação, R , também é calculado, bem como R_c , o coef. de correlação corrigido, que neutraliza a melhora que ocorre em R pela simples introdução de mais uma incógnita na regressão, permitindo discernir melhor se houve ou não uma real melhora na correlação pela adição de mais algum β_{ij} ao modelo do sistema. Detalhes podem ser encontrados em livros de regressão (109-111).

Os valores determinados para as constantes de estabilidade vem acompanhados não apenas do desvio padrão relativo e absoluto mas também de um valor denominado de $\bar{\alpha}_{cd}$ correspondente à média aritmética dos α_{cd} definidos pela eq. 24, calculados para cada medida experimental, e definido como:

$$\bar{\alpha}_{cd} = \frac{\beta_{cd} \sum_{k=1}^K |X|_k^c |Y|_k^d}{\sum_{k=1}^K F_{00,k}}$$

$$\text{sendo } \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \bar{\alpha}_{ij} = 1$$

$$\text{e } \bar{\alpha}_{00} = \frac{K}{\sum_{k=1}^K F_{00,k}} \quad \text{eq. 44}$$

O valor de $\bar{\alpha}_{cd}$ revela a participação da espécie no conteúdo total dos dados. O valor de $\bar{\alpha}_{cd}$ de uma determinada espécie pode ser baixo porque esta espécie é fraca, em relação às demais (tor

nando-a difícil de determinar com um erro pequeno) ou porque a região de concentração em que ocorre o máximo da sua formação foi pouco explorada em termos de medidas experimentais. Esta segunda situação pode ser corrigida pela realização de medidas adicionais, se a região for experimentalmente acessível. A região pode ser identificada com o auxílio de diagramas de distribuição preliminares.

Concluída a regressão, convém inspecionar a concordância entre as medidas experimentais e calculadas antes de tomar decisões sobre alterações quanto ao modelo (quais espécies consideradas), refinamento, repetição de medidas ou conclusão do processo. Nos programas, isto é possível através da sub-rotina "DESVIO" que recalcula os valores de ΔE a partir das constantes, tira a diferença entre os valores experimentais e calculados, imprime ou plota estas diferenças, calcula a sua média e respectivo desvio padrão. Este desvio padrão, expresso em mV, é mais fácil de avaliar que o dos F_{00} ponderados, calculado na regressão.

II.4.4 - Avaliação das concentrações de equilíbrio dos ligantes

Já foi mencionado no item II.4.1 que dispendo-se de um conjunto de dados de $|M|$ em função do C_X e C_Y (e, indiretamente C_H), como ocorre na potenciometria com eletrodo de amálgama, é necessário lançar mão de algum processo auxiliar para a avaliação de $|X|$ e $|Y|$ (e $|H|$). Isto foi feito, nos métodos propostos, após a obtenção de constantes de estabilidade preliminares pelo méto-

do gráfico, (item II.4.2) ou numérico por regressão linear (item anterior), precedendo o refinamento das constantes.

Hã na literatura programas genéricos para este propósito⁽⁷⁷⁾. Apesar de poderosos e rápidos, são muito longos para servirem de sub-rotinas aos programas aqui apresentados. Para formular o algoritmo mais apropriado às necessidades dos programas de determinação de constantes de estabilidade, experimentaram-se diversos processos de cálculo iterativo para a determinação das incógnitas das eq. 16 e 17 (e 18), no caso, $|X|$ e $|Y|$ (e $|H|$).

Começando da situação mais simples de formação de complexos binários com ligantes onde os equilíbrios de protólise possam ser ignorados, pode-se aplicar, para complexos fracos, a eq. 19 reescrita na forma

$$|X|_{v+1} = C_X - \bar{n}_v C_M = C_X - \frac{C_M \sum_{i=1}^N i \beta_i |X|_v^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i |X|_v^i} \quad \text{eq. 45}$$

onde v é o número da iteração.

Inicialmente, $\bar{n}$ é avaliado com as constantes preliminares, considerando $|X|_0 = C_X$. Obtém-se, desta forma, uma estimativa $|X|_1$. Repete-se o processo usando $|X|_{v+1}$ no lugar de $|X|_v$, até a convergência. Para complexos muito fracos e C_M pequeno, ou seja $|X| > C_X/2$, a convergência é rápida. Para situações onde $|X| \cong C_X/10$, obtém-se o valor de $|X|$ dentro de 0,01% após cerca de uma centena de iterações. Observa-se uma oscilação amortecida no comportamento de $|X|$, ou seja, na iteração $v = 0, 2, 4, \dots$, $|X|_v$ é alto demais e para $v = 1, 3, 5, \dots$, é muito baixo. Grande melhora é conseguida usando a média dos valores obtidos nas

iterrações consecutivas. Desta forma, a convergência é alcançada em 8 iterrações, para as últimas condições mencionadas. O método falha quando a 1a. estimativa de $|X|$ for negativa.

Imune a falhas, quando sō se tem espécies binárias, é o método da bissecção^(112,113). Para evitar erros devido ao número limitado de dígitos usados nos microcomputadores (usualmente 8 em precisão simples, 16 em precisão dupla e 12 no HP-9825), quando $|X| \ll C_X$, a eq. 45 é reescrita na forma:

$$C_v = |X|_v + \bar{n}_v C_M \quad \text{eq. 46}$$

onde $\bar{n}_v C_M$ é o mesmo da eq. 45 e C_v é o C_X na v-ésima iterração.

O processo é iniciado com $|X|_0 = C_X/2$. O C_v calculado é comparado com C_X e o valor $|X|$ para a iterração seguinte é definido de acordo com as condições:

$$\text{a) } C_v > C_X; \quad |X|_{v+1} = |X|_v - \frac{|X|_v}{2}$$

$$\text{b) } C_v < C_X; \quad |X|_{v+1} = |X|_v + \frac{|X|_v}{2}$$

Este processo é repetido até que C_v difira menos que o limite de erro estabelecido (0,01%, p.ex.), o que ocorre de maneira lenta, mas segura, uma vez que os incrementos vão sendo reduzidos à metade em cada iterração e o valor de $|X|_v$ deverá estar contido nos limites de $0 < |X|_v < C_X$. Este método mostrou-se aceitável em termos de rapidez quando aplicado aos sistemas binários, onde sō há um ligante a considerar e o número de pontos experimentais é pequeno, em relação aos sistemas mistos. O método foi também aproveitado para outro propósito no programa para o

traçado das curvas equiporcentuais, que será visto posteriormente.

O terceiro processo analisado consiste de um método de aproximações sucessivas modificado que se baseia na secante à curva, para melhorar as extrapolações (ou interpolações) e atingir a convergência mais rapidamente. Detalhes sobre este procedimento às vezes denominado de método das secantes, podem ser encontrados, p. ex., na ref. 112. O método de Newton-Raphson pode ser considerado um caso particular do método das secantes, pois baseia-se na tangente à curva para prever a próxima aproximação. Os requisitos para que haja convergência são discutidos na literatura^(112,113) e são satisfeitos na presente aplicação. Um exemplo do funcionamento do método das secantes encontra-se na Fig.1. Cada nova aproximação $|X|_{v+1}$, é obtida da seguinte forma:

$$|X|_{v+1} = |X|_v + \frac{(C_X - C_v)(|X|_v - |X|_{v-1})}{(C_v - C_{v-1})} \quad \text{eq. 47}$$

Figura 1. Exemplo de aplicação do método das secantes.

O método de Newton-Raphson converge com um menor número de iterações porque no lugar da secante definida pelos pontos $|X|_{v-1}$ e $|X|_v$ na Fig. 1, usa a derivada no ponto $|X|_v$. O tempo de computação da derivada, dependendo do tipo de equação (quando calculável), pode reduzir ou eliminar esta diferença.

Como se vê, na eq. 47, há necessidade de dispor de pelo menos dois pares de valores para iniciar o processo. Estes podem ser, por exemplo, $|X|_0 = 0$, onde $C_0 = 0$, e $|X|_1 = C_X$, sendo C_v calculado pela eq. 46. A nova aproximação, $|X|_2$, estará entre estes dois extremos. A convergência, dentro de 0,01%, ocorre em poucas iterações, exceto quando os complexos são muito fortes. Neste caso, para $v = 3, 5, \dots$, pode ser calculado um $|X|_{v+1} < 0$, mas esta situação é irreal. A recuperação pode ser forçada substituindo o valor negativo por zero e prosseguindo o processo. Nestas condições, a convergência é menos rápida, mas sempre é alcançada. O programa para a análise de complexos binários, anteriormente publicado⁽⁵⁴⁾ utiliza um algoritmo baseado no que foi exposto, para calcular $|X|$. Mais recentemente, introduziu-se uma maneira computacionalmente mais eficiente de avaliar os termos dos polinômios que aparecem, por ex., no cálculo de $F_0(X)$, sem recorrer à exponenciação. Trata-se do método de HORN⁽¹⁰⁹⁾. Assim, para $F_0(X)$, com $N = 4$, tem-se

$$F_0(X) = 1 + \{[(\beta_4 |X| + \beta_3) |X| + \beta_2] |X| + \beta_1\} |X| \quad \text{eq. 48}$$

A computação do $F_0(X)$ através deste método é mais rápida e não ocorre erro se $|X| = 0$. No HP-9825, as operações de exponenciação são rápidas a ponto de tornar pequena a diferença. Por exemplo, para $N = 6$, gasta-se 12,3ms para avaliar $F_0(X)$ pelo método

de Horner e 13,9 ms, pelo método convencional. No algoritmo, é requerido o cálculo de $\bar{n}$. Para tanto, o método de Horner tem que ser aplicado ao numerador e ao denominador. No método convencional, os $\beta_i |X|^i$ comuns ao numerador e denominador são precisam ser calculados uma vez, tornando-o algo mais rápido (21,1 contra 22,0 ms).

Assim mesmo o método de Horner oferece a vantagem de poder ser aplicado em condições onde o método convencional falha por ser excedido o limite numérico inferior (10^{-99} no HP-9825) ao se proceder a alguma exponenciação do tipo $|X|^i$. Isto só ocorre para sistemas de complexos muito estáveis, N elevado e $C_X < \bar{n}C_M$ (p. ex., para $|X| = 1.10^{-17}$ M, se $N = 6$, $|X|^6 < 1.10^{-99}$).

Outros aperfeiçoamentos foram introduzidos no algoritmo para garantir e acelerar a convergência nessas situações adversas. Iniciar considerando $|X|_1 = C_X$, como se fez anteriormente, é uma estimativa exageradamente alta, nestes casos. Melhores resultados foram conseguidos partindo da simplificação inicial de considerar apenas a formação do primeiro complexo:

$$M + X \rightleftharpoons MX, \quad \beta_1 = \frac{x}{(C_M - x)(C_X - x)} \quad \text{eq. 49}$$

onde

$$\begin{aligned} x &= |MX| \\ C_M - x &= |M| \\ C_X - x &= |X| \end{aligned}$$

Da eq. 49 chega-se a:

$$\underbrace{\beta_1 x^2}_a - \underbrace{[\beta_1 (C_M + C_X) + 1]x}_b + \underbrace{\beta_1 C_M C_X}_c = 0 \quad \text{eq. 50}$$

A raiz positiva, a única que interessa, é dada por:

$$x = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \text{eq. 51}$$

Desta forma, $|X|_1$ será dado por:

$$|X|_1 = C_X - x \quad \text{eq. 52}$$

Em casos extremos, pode ocorrer a igualdade de C_X e x dentro dos 12 algarismos significativos usados pelo HP-9825. Nestes casos calculou-se $|X|_1$ pela fórmula aproximada:

$$|X|_1 = \frac{C_X}{(C_M - C_X)^{\beta_1}} \quad \text{eq. 53}$$

A estimativa de $|X|_1$ por este caminho representou um considerável progresso. No entanto, permanecia outra estimativa bastante precária, qual seja, a de que $|X|_0 = 0$. No novo algoritmo, passou-se a iniciar o processo iterativo com $|X|_0$ sendo obtido da maneira indicada para $|X|_1$ na eq. 53, enquanto o novo $|X|_1$ passou a ser $0,999 |X|_0$. Outro aperfeiçoamento foi introduzido para melhorar a recuperação de uma previsão de $|X|_{v+1} < 0$. Ao invés de substituir o valor negativo simplesmente por zero, passou-se a fazer $|X|_{v+1} = 0,01 |X|_v$, ou seja, considerou-se uma previsão de ligante livre duas potências de dez menor que a anterior, uma das responsáveis pela previsão negativa, por ser ela própria muito alta.

Com este algoritmo, a convergência do processo iterativo ficou tão rápida que o passo determinante passou a ser o tempo gasto para imprimir os resultados, na maioria das situações.

O cuidado em aperfeiçoar o algoritmo deveu-se à necessidade de aplicá-lo repetitivamente para alcançar o objetivo seguinte de considerar também os equilíbrios de protólise do ligante e, principalmente, o objetivo final de fazê-lo com dois ligantes simultaneamente presentes nos estudos de complexos mistos.

II.4.5 - Algoritmo para o cálculo das concentrações de equilíbrio de complexos binários, com protólise do ligante

O algoritmo para o cálculo da concentração de ligante livre, descrito no item II.4.4, pode ser generalizado para possibilitar o cálculo de $|H|$, conhecidos $|X|$, C_H e as constantes de protonação, mediante o uso da eq. 18 considerando apenas um ligante. Para obter a estimativa de $|H|_0$, ao invés de resolver uma equação de 2º grau, como foi feito para $|X|_0$, aplica-se uma das seguintes equações aproximadas:

$$a) \ C_X < C_H; \quad |H|_0 = C_X - C_H$$

$$b) \ C_X > C_H; \quad |H|_0 = \frac{C_H}{1 + p_{B1}|X|_0}$$

Como estimativa de $|H|_1$, usa-se, tal como para $|X|_1$, $0,999|H|_0$. O funcionamento do algoritmo pode ser melhor compreendido examinando a Fig. 2. Obtêm-se os valores finais de $|X|$, $\bar{n}$ e $|H|$ por aplicação consecutiva e repetitiva do método das secantes ao cálculo de $|H|$ e de $|X|$, até a convergência de C_X , C_H e $|X|$ dentro

FIGURA 2 - Fluxograma da sub-rotina "LIXH" do programa "BICO"

da tolerância especificada de 10ppm (0,001%). Neste ponto a convergência de $|H|$ também foi atingida, usualmente. Caso necessário em alguma aplicação diferente da presente, pode-se verificar também a tolerância de $|H|$.

Na versão aperfeiçoada do programa de análise de complexos binários, quando a sub-rotina, denominada "LIXH", é invocada pela primeira vez, possivelmente não haverá constantes de estabilidade disponíveis mas, tão somente, constantes de protonação. Assim sendo, apenas $|H|$ será calculado, ficando $|H| = C_X$. Após a obtenção das constantes preliminares, há condições de calcular $|X|$ da maneira descrita. É pouco eficiente recomeçar o cálculo de $|H|$ a partir da estaca zero, uma vez que já se dispõe dos valores calculados em primeira aproximação. No algoritmo, esses são aproveitados para definir o $|H|_0$ e iniciar as iterações. No próximo ciclo de refinamento das constantes de estabilidade ocorre o mesmo também com $|X|$.

Numerosos testes com sistemas de diferentes estabilidades não permitiram detectar falhas no algoritmo, mesmo quando se consideram constantes tão altas como, por exemplo:

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 1,0 \cdot 10^{16} & p_{\beta_1} = 1,0 \cdot 10^4 \\ \beta_2 = 3,3 \cdot 10^{31} & p_{\beta_2} = 3,3 \cdot 10^7 \\ \beta_3 = 3,7 \cdot 10^{46} & p_{\beta_3} = 3,7 \cdot 10^{10} \\ C_M = 0,10M & C_H = 0,10M \end{array}$$

C_X variando de $1,0 \cdot 10^{-4}M$ a $1,0M$.

Nestas condições, $|X|$ situa-se entre $\sim 1 \cdot 10^{-19}$ e $\sim 0,7M$, dependendo de C_X . O número médio acumulado de iterações para o cálculo de um valor final de $|H|$ e $|X|$ perfaz 16 e 15, respectivamente. A convergência é mais lenta quando os equilíbrios de proto-

nação e de complexação tem constantes de mesma magnitude. Neste caso, onde um equilíbrio é muito sensível à posição do outro, o número de iterações subiu para cerca de 700 + 600 iterações, respectivamente, no caso mais desfavorável até agora simulado.

Estas condições extremas a que o algoritmo foi submetido mostrou que o mesmo é bastante "robusto" e tem uso geral, ou seja, a sub-rotina "LIXH" pode ser aproveitada em outros tipos de programas onde se queira calcular as concentrações de equilíbrio citados. Pode-se, por exemplo, usá-la para gerar curvas de titulação complexométricas para sistemas de constantes previamente determinadas.

Sempre que os incrementos de C_X (ou C_M , ou C_H) foram pequenos de um ponto para outro, o número de iterações pode ser reduzido, usando $|X|$ e $|H|$ do penúltimo ponto como estimativa inicial do ponto seguinte a ser calculado. Esta observação é particularmente valiosa quando se usa "LIXH" em programas que geram gráficos diretamente (p. ex. $|X|$ vs. C_X , pH vs. C_H e pH vs. C_X).

II.4.6 - Algoritmo para o cálculo das concentrações de equilíbrio de complexos mistos com ligantes protonáveis.

Generalizando o raciocínio empregado para calcular $|X|$ e $|H|$, desenvolveu-se um algoritmo para o cálculo de $|X|$, $|Y|$ e $|H|$. Nesta situação, mesmo ao se invocar "LIXYH" pela primeira vez, já se dispõe, usualmente, das constantes de estabilidade dos complexos binários e das constantes de protonação dos dois ligand

tes. Assim sendo, os valores de $|X|$, $|Y|$ e $|H|$ resultantes são mais realistas que os obtidos na primeira aplicação de "LIXH" em sistemas binários, onde a formação de complexos é ignorada. Desta forma, as constantes preliminares vão diferir menos das constantes finais.

A principal diferença deste algoritmo em relação ao anterior é a necessidade de calcular iterativamente o valor de $|H|$, levando em conta os dois equilíbrios de protólise (eq. 18), em seguida, $|X|$, depois $|Y|$. Este ciclo completo é repetido até a convergência. Como é previsível, a convergência torna-se mais lenta, não só porque o número de iterações necessário é maior, mas também porque as somatórias envolvidas englobam um número maior de termos. A avaliação dos termos $\beta_{ij}|X|^i|Y|^j$ nas somatórias pode ser feita pelo método de Horner aplicado repetidas vezes. Para $N = 4$ e considerando apenas as espécies mistas:

$$F_{00} - (F_0(X) + F_0(Y) - 1) = \left[\{ (\beta_{31}|Y|)|X| + (\beta_{22}|Y| + \beta_{21})|Y| \} |X| + \{ (\beta_{13}|Y| + \beta_{12})|Y| + \beta_{11} \} |Y| \right] |X| \quad \text{eq. 54}$$

Em termos de programação, o processo convencional, recorrendo à exponenciação resulta mais eficiente. Por isto preferiu-se abandonar o método de Horner no programa "MICO" de análise de sistemas com complexos mistos. Somente em casos excepcionais, possíveis com sistemas muito estáveis, em que algum termo de $|X|^i$ ou $|Y|^j$ seja menor que 10^{-99} , há necessidade de introduzir no programa a avaliação das somatórias pela eq. 54.

Diversas avaliações indicaram o bom funcionamento do algoritmo proposto. O diagrama de blocos da sub-rotina "LIXYH"

difere da da Fig. 2 apenas por possuir uma terceira secção onde é refinado $|Y|$, por servir-se das equações completas de balanço de massas, como apresentadas nas eqs. 14 a 18 e por verificar a convergência do C_X , $|X|$, C_Y , $|Y|$ e C_H dentro de 10 ppm.

A sub-rotina "LIXYH", tal como a "LIXH", pode ser facilmente adaptada para outras aplicações que não a determinação de constantes de estabilidade.

II.4.7 - Programas completos para a determinação numérica ou gráfica das constantes de estabilidade de complexos binários e mistos

Nos itens anteriores foram discutidos os pontos fundamentais dos programas e apresentados os algoritmos de suas partes essenciais. As principais características dos programas completos são:

- a) flexibilidade para que o usuário, por interação com o computador, decida o curso a ser tomado e acompanhe o processo passo a passo;
- b) precisão e rapidez nas computações;
- c) introdução dos dados experimentais uma única vez (é possível fazer rejeições sem remover os dados da memória, e gravar todos os dados essenciais para futura re-análise);
- d) os dados de concentração podem ser introduzidos na forma de uma titulação (tal como é feito na prática), onde se

fornece as concentrações C_M , C_X , C_Y e C_H no titulante e no titulado, o volume inicial de titulado e os volumes das adições vs ΔE , isto para cada série de medidas;

- e) possibilidade de, não apenas, calcular os desvios entre a curva calculada e experimental, mas também de, opcionalmente, traçar o gráfico dos desvios, muito útil para a escolha do modelo das espécies presentes no sistema.

Os inúmeros "pequenos" detalhes observados para atingir estas características não serão discutidos. Sugere-se aos leitores mais interessados (e iniciados em alguma linguagem de programação), a examinar as listagens dos programas, no Apêndice.

Um fluxograma do programa para a análise de complexos binários encontra-se publicado⁽⁵⁴⁾. Os aperfeiçoamentos introduzidos posteriormente, mencionados neste capítulo, não alteram as funções dos blocos, mas apenas as expandem ou agilizam. Os principais são a introdução das características c) (não era possível gravar) d) e e), recém-mencionadas, e a possibilidade de considerar a protólise do ligante. Outra diferença é que na versão listada no Apêndice sob o nome de "BICO", as sub-rotinas para o traçado da curva de formação e dos diagramas de distribuição foram removidas e apresentadas como programas independentes, que fazem parte do "pacote gráfico" e que serão discutido no próximo item. Isto se deve ao fato de estes programas menores serem mais fáceis de usar, quando se deseja traçar estas curvas para constantes previamente determinadas.

Na Figura 3 é apresentado o fluxograma do programa "MICO", para análise de complexos mistos por regressão. A versão para a análise gráfica preliminar, designada "MICOGRAF", tem

Figura 3. Fluxograma da sub-rotina "LIXYH" do programa "MICO".

um fluxograma similar, sendo os blocos concernentes à montagem e resolução das matrizes, e impressão das constantes substituídos pelo cálculo das funções subsidiárias necessárias às extrapolações gráficas. Os pontos são plotados em gráfico pelo computador. A definição de escalas é feita pelo usuário, com base nos valores máximos, impressos pelo computador, na faixa de concentração escolhida. A extrapolação gráfica da curva é feita pelo usuário e digitizada pelo próprio traçador de gráficos, mediante a leitura das coordenadas do ponto, quando se coloca a pena no local desejado do gráfico. As coordenadas são transferidas do traçador ao computador, e os pontos da próxima curva são calculados e plotados em poucos segundos.

A denominação e localização de todas as variáveis e dados numéricos essenciais dos programas "MICO" e "MICOGRAF" são idênticos, fazendo os programas inteiramente compatíveis e intercambiáveis. A importância desta característica é evidenciada ao terminar a análise gráfica preliminar de uma centena ou mais de dados "MICOGRAF". Basta gravar os dados em fita, o que é feito automaticamente por sub-rotina apropriada, carregar "MICO", recarregar os dados e, em menos de meio minuto, iniciar o refinamento.

Os dois programas não podem ser fundidos em um porque cada um deles esgota a capacidade de memória do HP-9825 (23 Kbytes). Cerca de 8 Kbytes são requeridos pela programação e o resto pelas matrizes e variáveis, sendo possível acomodar 200 conjuntos de medidas experimentais, 6+6 constantes de complexos binários e 4+4 constantes de protonação, estando o número de constantes a determinar limitado a 16.

Nos três programas apresentados, com ligeira modifica-

ção nas instruções, é possível imprimir também $|H|$. Entre os casos em que isto possa ser mais valioso que a economia de papel da impressora, está o de verificar se o pH ainda não atingiu regiões onde possa haver hidrólise do íon metálico, condição não prevista na análise e que necessita ser evitada.

II.5 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS EQUILÍBRIOS DE COMPLEXOS

II.5.1 - Curvas de formação e diagramas de distribuição das espécies.

Gráficos permitem concentrar informação de uma maneira mais facilmente assimilável aos humanos que longas tabelas numéricas ou explicações escritas. Assim sendo, tal como em outros campos do conhecimento, também nos estudos de equilíbrio as representações gráficas assumem grande importância. Os diversos tipos de gráficos utilizados podem ser encontrados nos livros fundamentais⁽⁸⁶⁻⁸⁸⁾ e em maior detalhe, no livro de BUTLER⁽¹¹⁴⁾.

A forma mais usual de representação é a dos diagramas de distribuição, onde a concentração ou a fração molar parcial das diferentes espécies é plotada em função da concentração de equilíbrio (ou do seu logaritmo) de um dos componentes do sistema, sendo todos os demais mantidos fixos. Para sistemas binários, esses diagramas são perfeitamente satisfatórios. A outra modalidade de representação bastante usada é a de $\bar{n}$ vs. $|X|$, ou curva de formação.

A confecção destes gráficos não oferece dificuldades maio

res, mas envolve grande dispêndio de tempo, quando realizada manualmente. Programas para efetuar os cálculos necessários, através das eq. 19 a 24 são úteis e elementares, quando fundamentados em constantes conhecidas e concentrações de equilíbrio. Quando se dispuser de uma impressora gráfica ou um traçador de gráficos, pode-se transferir todo o processo para o computador.

Existem algoritmos bastante sofisticados para gerar esses e outros tipos de gráficos úteis em estudos de equilíbrio, para sistemas com múltiplos componentes e fases, como o SOLGASWATER⁽¹¹⁵⁾. Devido à extensão desse programa genérico, é preferível, ao se usar "micros", elaborar programas menores e mais rápidos para problemas específicos.

Com esse tipo de programas foram traçados, por exemplo, os diagramas de distribuição e as curvas de formação apresentados por TOGNOLLI⁽⁹⁷⁾ e por MOLINA⁽¹⁰⁴⁾. Programas com funções similares às dos desses autores foram elaborados para o HP-9825. Apesar de não trazerem contribuição original a esta tese, tais programas são muito frequentemente requeridos pelos pesquisadores e pós-graduandos envolvidos em estudos de complexos, nesta Instituição e, por sua utilidade, foram listados no Apêndice, sob os nomes de "DIBICO" e "FOBICO".

Cada curva é gerada com 300 incrementos ao longo do eixo das abcissas, sendo obtido assim um traçado "suave", ou seja, o fato de a curva ser formada por pequenos segmentos de reta fica imperceptível. Para acelerar o traçado das curvas de distribuição, ao calcular e traçar a curva de α_0 , os denominadores

$F_0(X)$ são guardados na memória uma vez que servirão para os demais α_i . Aplicações desses programas serão vistas no Item II.6.

Um outro programa foi elaborado para o "micro" portátil Epson HX-20, recorrendo à sua impressora matricial embutida. A limitada resolução gráfica oferecida pelo visor, equivalente a uma matriz de 40 x 120 pontos, pode ser ampliada nos gráficos gerados pela impressora, recorrendo ao seguinte procedimento: utiliza-se como eixo das ordenadas o sentido da largura do papel (e do visor) e fraciona-se o eixo das abcissas em secções subdivididas em 40 pontos, em cada um dos quais se calcula os α_i . Uma vez preenchido o visor, esta secção é copiada pela impressora, e o cálculo da secção seguinte iniciado. Desta forma, consegue-se uma resolução de aproximadamente 1% no eixo das ordenadas e tão boa quanto se desejar, no eixo das abcissas, dependendo do número de secções de 40 pontos em que se divide o intervalo de concentração a ser coberto pelo gráfico. Um exemplo de aplicação aparece na Fig. 4 e a listagem, em linguagem Basic, no Apêndice.

Figura 4.

Exemplo do diagrama de distribuição obtido com a impressora embutida do "micro" HX-20 da EPSON.

O procedimento proposto de dividir o gráfico em "fatias" justapostas pode ser aproveitado para a construção de qualquer outro tipo de gráfico em que a resolução de 1% nas ordenadas seja satisfatória.

II.5.2 - Dificuldades na representação gráfica da distribuição de complexos mistos

Quando se quer representar, através de diagramas de distribuição, a composição de sistemas com mais de dois componentes, como ocorre nos sistemas envolvendo complexos mistos (ou mesmo de complexos binários com apreciável protólise do ligante ou hidrólise do íon metálico), já foi mencionado que s_0 pode variar um componente de cada vez, permanecendo fixos os demais. É possível, entretanto, fazer uma série de cortes, cada um com $|Y|$ constante e $|X|$ variável, ou vice-versa. O gráfico de um destes cortes é mostrado na Figura 5, gerado pelo programa "DIMICO" (listado no Apêndice). Para descrever um sistema com muitos complexos, há necessidade de gerar um grande número de cortes e proceder com cuidado no seu exame conjunto para não confundir as curvas, o que resulta pouco prático. Como alternativa, existem os diagramas de área de predominância que, como o próprio nome diz, apenas delimitam áreas em que determinadas espécies predominam (contribuem com uma porcentagem maior que as outras). Apesar de serem muito sintéticos e úteis para uma primeira inspeção qualitativa do sistema, não encerram informação quantitativa e desprezam a contri-

Figura 5. Diagrama de distribuição convencional aplicado a complexos mistos. Corte correspondente a uma concentração fixa do ligante Y. Constantes de estabilidade do sistema hipotético: $\beta_{01} = 1.10^3$, $\beta_{02} = 1.10^5$, $\beta_{03} = 1.10^6$, $\beta_{10} = 1.10^4$, $\beta_{20} = 1.10^6$, $\beta_{30} = 1.10^7$, $\beta_{11} = 1.10^6$, $\beta_{12} = 1.10^7$, $\beta_{21} = 3,16.10^7$.

buição das espécies minoritárias, mesmo que significativas. A construção destes diagramas está descrita em livros⁽⁸⁶⁻⁸⁸⁾ e pode ser feita também pelo programa "SOLGASWATER"⁽¹¹⁵⁾.

Recentemente NAGYPAL e BECK recorreram aos já mencionados "cortes" e diagramas de distribuição convencionais em trabalho sobre os princípios das distribuições de concentração em equilíbrio de sistemas de múltiplos componentes⁽¹¹⁶⁾, evidenciando a falta de opções de gráficos mais satisfatórios.

A idéia de representar a distribuição de complexos mistos simultaneamente em função de $|X|$ e $|Y|$, expressando a participação das espécies na forma de curvas equiporcentuais (ou isoporcentuais), em analogia com as curvas de nível usadas em topografia, foi apresentada na tese de doutoramento do autor⁽⁵¹⁾, mas não foi publicada na literatura internacional até agora. O programa proposto na época recorria a um computador de grande porte e calculava apenas alguns pontos das curvas, para manter o custo do processamento dentro de limites razoáveis. Estes pontos tinham que ser unidos à mão, com o auxílio de uma curva francesa ou régua flexível, para definir as curvas de 5, 10, ... 90% de participação de cada espécie com a disponibilidade do HP-9825 e a evolução do aprendizado do autor em quimiometria e programação, o algoritmo original foi abandonado e outro mais eficiente foi criado e aperfeiçoado. Resultados parciais foram comunicados⁽¹¹⁷⁾ e os fundamentos e a versão mais aperfeiçoada do algoritmo serão descritos no item II.5.4. O método das curvas equiporcentuais será precedido pelo da representação tridimensional da contribuição das espécies, imaginado mais recentemente, mas que, em termos lógicos e didáticos deve anteceder àquele.

II.5.3 - Representação tridimensional da distribuição das espécies de sistemas com três componentes

A representação geométrica de uma função de duas variáveis pode ser feita num sistema de coordenadas cartesiano retangular. Para uma função contínua em uma região delimitada do espaço, é possível definir uma superfície tridimensional que a represente, mediante um número suficiente de avaliações do seu valor. Para manter esse número de avaliações (experimentais ou calculadas) dentro de um limite razoável, pode-se subdividir a região a ser explorada em cada uma das variáveis independentes, p. ex., em 20 ou 40 intervalos iguais, resultando, assim uma matriz de 21×21 ou 41×41 , requerendo 441 ou 1681 avaliações respectivamente.

Unindo todos os pontos com o mesmo x entre si por segmentos de reta, fazendo o mesmo para os pontos de mesmo y , e recorrendo à disposição mais usual do sistema de coordenadas cartesiano retangular no plano, define-se uma superfície que se apresenta como que recoberta por uma rede elástica, dando uma ilustração tridimensional no plano.

À medida que os computadores com recursos gráficos se tornam mais acessíveis, os quimiometristas vem encontrando, com frequência crescente, novas aplicações para essa representação, designada, muitas vezes, de tridimensional ou 3-D e às vezes de ortográfica ou isométrica^(34,35,40,118-121).

Teve-se a idéia de recorrer a esses gráficos tridimensionais para representar a distribuição das espécies de sistemas de complexos mistos, colocando cada α_{cd} em função de $|X|$ e $|Y|$

em um gráfico, Não é do conhecimento do autor que semelhante recurso tenha sido usado para esse prop^osito se bem que não se em-
preendeu um levantamento bibliográfico exaustivo.

Ao desenvolver o algoritmo para gerar esses gráficos tri-
dimensionais no sistema do HP-9825, foi necessário levar em con-
ta a velocidade de computação modesta e a capacidade de memória
limitada, quando comparado aos minicomputadores^(35,36,121) ou com-
putadores de grande porte⁽¹¹⁸⁾. O nível de sofisticação dos pro-
gramas para estes computadores varia, chegando atualmente ao pon-
to de permitir a apresentação de superfície sob qualquer ângulo
e distância de visão com correções de perspectiva, ou mesmo de
gerar um par de gráficos apropriadamente defasados para permitir
visão estereoscópica, dando inteiro realismo ao efeito tridimen-
sional.

Tal nível de sofisticação, apesar de esteticamente atra-
ente, é dispensável para o prop^osito em vista. Assim sendo, o
programa desenvolvido adota um ângulo de visão fixo e sem corre-
ções de perspectiva. Possibilita, no entanto, fazer a rotação da
superfície em torno do eixo z, em incrementos de 90^0 . Desta for-
ma pode-se ver todos os lados do "morro" que corresponde à re-
gião de existência de cada espécie. Recursos para suspender o
traçado em regiões invisíveis ao observador, ou seja, que se si-
tuam "por trás dos morros" foram incluídos. Recorre-se a um pro-
cesso de interpolação linear entre os pontos da rede para melho-
rar a definição dos limites destas regiões.

Para manter o tempo de cálculo e traçado relativamente
baixo, possibilitar a realização de rotações sem necessidade de
recalcular os pontos e não esgotar a capacidade de memória do
HP-9825, adotou-se uma "rede" ou matriz de 21 x 21 pontos. Quan

do esta resolução é insuficiente, pode ser aumentada para 41×41 , mas com sacrifício de parte das propriedades mencionadas. A Figura 6 ilustra o acima exposto com um exemplo de uma superfície α_{cd} de um sistema hipotético, antes e após uma rotação do eixo z, que no caso, corresponde ao α_{cd} . A avaliação da contribuição porcentual pode ser feita diretamente no gráfico nas regiões visíveis, através da medição da "altura", no ponto desejado. A ausência de correção de perspectiva facilita esta operação, pois a escala é constante em qualquer ponto do gráfico.

Figura 6. Exemplo de representação tridimensional da formação de complexos mistos. Mesmo sistema hipotético da figura 5. a) α_{11} , projeção usual; b) α_{11} , com rotação de 180° ; c) α_{21} projeção usual; d) α_{21} , com rotação de 180° .

O programa encontra-se listado no Apêndice, sob o nome "TRIMICO" e é suficientemente simples para que possa ser acompanhado sem o auxílio de um fluxograma. A aplicação deste programa ao sistema $\text{Cd(II)}/\text{N}_3^-/\text{SCN}^-$ será vista mais adiante. Com algumas modificações, pode-se fazer o programa gerar o gráfico da soma das contribuições de certas espécies de interesse como, por exemplo, todas as mistas ou todas com um mesmo nível de coordenação $(i+j)$. A adaptação para complexos polinucleares é elementar, sendo possível usá-lo também para qualquer outra representação de equilíbrios envolvendo três componentes, ou mesmo mais, desde que se varie apenas dois em cada gráfico. Neste caso, naturalmente, o cálculo da contribuição de cada espécie pode tornar-se mais complicado, sem que com isso haja alteração na parte referente à representação gráfica, uma vez gerada a matriz com as avaliações da função.

II.5.4 - Representação da distribuição de sistemas ternários por curvas equiporcentuais

A representação tridimensional exposta no item anterior é, provavelmente, o melhor método disponível no momento para a visualização das regiões em que cada espécie de um sistema ternário se forma e para expressar a magnitude da sua participação relativa. Para sistemas complicados são necessários muitos gráficos (1 ou mais por espécie). A obtenção de informações quantitativas a partir dos gráficos requer, outrossim, o uso de uma ré-

gua ou escala e para estimar com base nesses gráficos a contribuição percentual de cada espécie, p. ex., num dado $|X|$ e $|Y|$ de um sistema de complexos mistos, a operação tem que ser repetida em pelo menos um gráfico de cada espécie. Estes inconvenientes são superados pela representação por curvas equiporcentuais, anteriormente proposta⁽⁵¹⁾, que, em contra-partida requer uma abstração um pouco maior para ser compreendido, ao ser visto pela primeira vez.

Uma vez entendidas as projeções tridimensionais, o que costuma ser imediato, fica muito fácil entender e usar as curvas equiporcentuais. Para uma dada espécie, as curvas equiporcentuais correspondem simplesmente aos contornos do "morro" em níveis ou "alturas" previamente estabelecidas (tipicamente, 5, 10, 20, 30, ... 90% de contribuição da espécie), em perfeita analogia com as curvas de nível usadas em topografia.

Já foi dito que um gráfico vale mais que longas tabelas ou explanações e, por esta razão, dá-se desde já, na Fig. 7, um exemplo da distribuição de algumas espécies mediante curvas equiporcentuais, antes de discutir sua obtenção.

Apesar de ser fácil de imaginar a operação de cortar paralelamente ao plano $|X|$ vs. $|Y|$ o "morro" de cada espécie nas "alturas" estabelecidas, calcular estes contornos com o auxílio do computador está longe de ser um exercício elementar de programação.

A maneira mais primitiva e lenta de fazê-lo foi apresentada anteriormente⁽⁵¹⁾. Dividia-se o eixo $|Y|$ em 32 pontos cobrindo o intervalo desejado de concentração e, para cada valor de $|Y|$, variava-se $|X|$, em 160 incrementos. Para cada uma das 5.120 combinações calculavam-se todos

Figura 7. Exemplo de curvas equiporcentuais. Mesmo sistema hipotético da figura 5. Estão representados os α_{00} , α_{03} , α_{30} e α_{11} .

os α_{cd} através da eq. 24. As coordenadas $|X|$ e $|Y|$ que resultassem num α_{cd} coincidente dentro de $\pm 0,5\%$ com as porcentagens estabelecidas eram gravadas em fita e, posteriormente, plotadas. Os pontos resultantes eram unidos à mão, definindo as curvas.

Aumentar o número de avaliações até que os pontos se encontrem e definam curvas contínuas é inconveniente pois o número de combinações de $|X|$ e $|Y|$ subiria para, no mínimo, 90.000. Além disto, sempre que mais de uma das combinações ou nenhuma delas satisfizesse dentro de $\pm 0,5\%$ qualquer dos níveis prescritos, ter-se-ia um borrão, ou uma descontinuidade no gráfico.

Era necessário resolver o problema por outra sistemática. Isto foi conseguido através de um algoritmo que foi sendo progressivamente aperfeiçoado e que, na sua versão atual, é bastante compacto e eficiente, conseguindo gerar as curvas equiporcentuais de um sistema de 16 espécies em pouco mais de uma hora.

Em linhas gerais, o algoritmo constitui-se dos seguintes procedimentos:

- a) Para cada espécie localizar o "pico" do "morro" com o auxílio de um método de bissecção aperfeiçoado, com funcionamento bi-direcional que explora a região do plano $|X|$ vs. $|Y|$ delimitada pelo usuário, até encontrar o "pico". Caso o "pico" se encontre fora da região delimitada, considerar o máximo atingido junto ao limite dos eixos. A convergência é assegurada mesmo nos casos mais difíceis, que correspondem aos "morros" muito íngremes no sentido de um dos eixos e com pequena inclinação no sentido do outro eixo, esse comportamento é "sentido" pelo algoritmo, que passa a expandir os incrementos no sentido necessário e torna a diminuí-los quando o "pico" for alcançado, para localizá-lo com precisão.

- b) Comparar a porcentagem da espécie no "pico" máximo com as curvas equiporcentuais desejadas para escolher aquela cujo nível se encontre mais próximo, no sentido descendente.
- c) "Descer" o morro numa direção pré-fixada, até atingir esse nível. Não se pode usar o método das secantes ou o de Newton-Raphson para este propósito, por problemas de convergência, já que a "lateral do morro" tem formato sigmoidal. Por isto usa-se o método da bissecção modificado.
- d) Considerar o eixo perpendicular ao plano $|X|$, $|Y|$ e que passa pelo "pico" do "morro" como o centro de um círculo descrito pela curva equiporcentual (o que é incorreto, mas eficiente como primeira aproximação), alterar de 2° o ângulo em relação à direção usada em c, conservando o mesmo raio. A partir desse ponto, através do método das secantes, reencontrar a curva equiporcentual, iterativamente.
- e) Repetir o processo até completar uma volta de 360° . Quando o "centro" situar-se num dos limites do gráfico, pular o(s) quadrante(s) que corresponde(m) à região fora dos limites demarcados, para acelerar o processo. Guardar os valores das coordenadas que definem a curva equiporcentual numa matriz.
- f) Gravar os dados das coordenadas de toda a curva em fita.
- g) Repetir o processo de c até f para a próxima curva dessa espécie.

h) Repetir o processo de a até g para todas as espécies.

Com um programa auxiliar, traçam-se os gráficos das curvas equiporcentuais. Os gráficos também podem ser traçados simultaneamente com os cálculos, caso desejado. Assim mesmo há necessidade de fazer a gravação, pois para sistemas com muitas espécies, agrupam-se num gráfico algumas espécies cujas curvas não se superpõe acentuadamente. Assim, com três ou quatro gráficos, tem-se informações semi-quantitativas sobre todas as espécies, inclusive as minoritárias, o que representa um grande progresso em relação aos diagramas de área de predominância convencionais.

Um conjunto completo de curvas equiporcentuais é apresentado para o sistema Cádmio(II)/azoteto/tiocianato, no item II.6.4.

A aplicação do método das curvas equiporcentuais, tal como o dos gráficos tridimensionais, não está restrito aos complexos mistos, sendo adaptável a outros tipos de equilíbrios.

II.6 - O SISTEMA CÁDMIO(II)/AZOTETO/TIOCIANATO

II.6.1 - Escolha do sistema

O estudo da formação de compostos de coordenação de pseudo-haletos com cátions metálicos, a investigação dos equilíbrios dos complexos formados em solução, bem como o seu aprobei-

tamento analítico constituem uma das mais tradicionais e produtivas linhas de pesquisa da área de Química Analítica do IQ-USP. Os principais trabalhos produzidos até 1980 foram enumerados, p. ex., na ref. 122. Acrescente-se a eles uma resenha sobre o caráter pseudo-halogênio, pseudo-haleto⁽¹²³⁾.

Alguns sistemas envolvendo equilíbrios de formação de espécies mistas ou polinucleares tendo um pseudo-haleto como um dos componentes tem recebido a atenção de NEVES e cols.^(122,124-127). Observa-se, todavia, uma lacuna, qual seja, a inexistência de investigações do equilíbrio de sistemas onde dois pseudo-haletos diferentes são usados como ligantes na formação de complexos. O método e os programas de cálculo apresentados nesta tese diminuem as dificuldades para a realização desse tipo de estudo, que deverá ser feito de maneira sistemática, no futuro. Os resultados do primeiro sistema estudado são aqui apresentados.

Na excelente, mas algo desatualizada, revisão de MARCUS e ELIEZER sobre a formação de complexos mistos em solução⁽¹²⁸⁾, observa-se grande número de estudos de sistemas ternários de um íon metálico e dois haletos ou um haleto e um pseudo-haleto, geralmente o tiocianato. As espécies, MX_iY_j , encontradas nestes sistemas correspondem às diferentes combinações de i e j , com $i + j \leq 4$ para diversos íons metálicos, exceto o Bi(III), que forma complexos com $i + j = 5$ ou mesmo 6. No trabalho de tese de doutoramento⁽⁵¹⁾ observou-se que, apesar de os sistemas binários de cádmio(II) com cloreto e com piridina não revelarem mais que quatro espécies complexas em $I = 2,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$ a $25,0^\circ\text{C}$, na presença simultânea dos dois ligantes formam-se espécies mistas com $i + j \leq 5$.

A formação de complexos binários de cádmio com cinco

espécies complexas com ligantes monocoordenativos havia sido anteriormente observada por SENISE e NEVES⁽¹²⁹⁾, ao estudarem polarograficamente a formação dos complexos com o azoteto em $I = 2M(NaClO_4)$ a 25^0 . Há outros estudos na literatura indicando a formação de apenas quatro complexos sob condições semelhantes e a formação da quinta espécie nem sempre era aceita⁽¹³⁰⁾, mas mais recentemente, foi confirmada por potenciometria com eletrodo de amálgama gotejante, em $I = 4M(NaClO_4)$ ⁽¹³¹⁾.

Esse comportamento permitia prever elevado número de espécies mistas na presença de um segundo pseudo-haleto apropriado. Esta situação complicada serviria para um efetivo teste do método para a determinação das constantes dos complexos mistos, havendo, inclusive, a necessidade de considerar a protólise do azoteto.

O segundo pseudo-haleto escolhido foi o tiocianato, que apresenta um comportamento químico semelhante ao azoteto com diversos íons metálicos⁽¹³²⁾. As constantes dos complexos de cádmio com o tiocianato foram determinadas sob diferentes condições e por diversos autores^(55,62-64,131), tendo sido encontradas três ou quatro espécies complexas, sendo a magnitude das constantes menor que a observada com o azoteto.

Uma razão adicional para a escolha está na propriedade de estes pseudo-haletos induzirem a adsorção de cátions metálicos, entre os quais, o $Cd(II)$, na interface eletrodo de mercúrio/solução⁽¹³³⁻¹³⁵⁾. Em alguns trabalhos anteriores com outros ligantes observou-se um sinergismo na indução da adsorção quando se tem presentes, simultaneamente, certos ligantes com características diferentes como por exemplo, o tiocianato e a trietanolamina, complexando o íon cádmio⁽¹³⁶⁾. O estudo cronocoulométrico

co da adsorção dos complexos mistos de um sistema com os dois pseudo-haletos de características semelhantes poderá contribuir para a compreensão do fenômeno e o conhecimento prévio dos equilíbrios em solução certamente será útil. As medidas cronocoulométricas deverão ser realizadas em futuro próximo, utilizando os recursos descritos no próximo capítulo.

Para assegurar a consistência dos dados, preferiu-se reestudar os sistemas binários exatamente nas mesmas condições e com o mesmo rigor com que foram estudados os sistemas ternários, ao invés de recorrer a constantes publicadas na literatura.

Ao fazer a escolha do eletrólito para o ajuste da força iônica para o estudo do sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{N}_3^-/\text{SCN}^-$, eliminou-se a hipótese de usar nitrato de sódio ou potássio, porque é bem conhecida a participação do ânion nitrato na formação de espécies mistas no sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{N}_3^-/\text{NO}_3^-$ e $\text{Cd}^{2+}/\text{SCN}^-/\text{NO}_3^-$ (124,125). Preferiu-se o perclorato de sódio, usado universalmente para o propósito em vista, se bem que o trifluorometanosulfonato de sódio também poderia ser um forte candidato⁽⁵¹⁾, caso não fosse tão caro e difícil de obter. Para favorecer a formação das espécies com $i + j$ elevado, escolheu-se uma força iônica bastante alta, qual seja, $I = 3,0\text{M}$ (NaClO_4).

Um importante fator a considerar em estudos potenciométricos é o potencial de difusão originado na junção líquida entre o eletrólito do eletrodo de referência e o eletrólito da solução em estudo. Não há maneira segura de medir este potencial, sendo que em certos casos, boas estimativas podem ser feitas por medidas diretas⁽⁵¹⁾. Quando isto não é possível, pode-se fazer cálculos aproximados com o auxílio da equação de Henderson e das mobilidades dos íons em questão. Quando o cátion dos dois ele-

trólitos é comum e dispondo-se apenas das condutâncias equivalentes, pode-se recorrer à equação de LEWIS e SARJENT⁽¹³⁷⁾. Os ânions perclorato, tiocianato e azoteto tem condutâncias iônicas equivalentes muito próximas, a ponto de tornar as correções pouco significativas, como será visto em seguida.

II.6.2 - Sistema Cádmio(II)/Azoteto

Por ser o ácido azotídrico um ácido fraco, as soluções de azoteto de sódio sem adição de ácido apresentam-se alcalinas, podendo provocar a hidrólise dos íons de cádmio e a formação de hidroxí-complexos mistos. Para evitar esta situação indesejável, é necessário adicionar quantidade suficiente de ácido para baixar o valor do pH a níveis em que a hidrólise do cádmio seja desprezível.

A constante de protonação do azoteto a 25°C e I = 3,0M (NaClO₄) é 6,09.10⁴ (138), ou seja, uma solução com concentrações iguais de azoteto e ácido azotídrico apresenta pH ao redor de 4,7. Não há necessidade de manter uma acidez tão alta, entretanto. As constantes de hidrólise do cádmio a 25°C e I = 3,0M (LiClO₄) são as seguintes⁽¹³⁹⁾.

Fazendo alguns cálculos com estas constantes da literatura, chega-se à conclusão que para $C_{Cd} = 1mM$, usada em todos os estudos aqui descritos, uma $|H| = 1.10^{-6}$ é ainda muito satisfatória pois a proporção de cádmio hidrolizado em relação ao cádmio total mantém-se inferior a 100 ppm. De fato, esta proporção diminui ainda mais (salvo excepcional tendência à formação de hidróxi-complexos mistos) ao se adicionar o complexante, pois $|M|$ também diminui. Assim sendo decidiu-se utilizar soluções tampão de azoto de sódio, contendo $C_{HClO_4} \approx 0,1.C_{NaN_3}$. Desta forma, todas as soluções usadas apresentaram $|H| > 10^{-6}M$.

Com base em experiência anterior no estudo de complexos⁽⁵¹⁾, resolveu-se explorar com incrementos logarítmicos de concentração aproximadamente constantes e pequenos o intervalo de concentração que se estende de $\bar{n} \approx 0,2$ (estimado com base em constantes da literatura) até $C_X \approx 2/3 I$, ou seja, $C_X \approx 2M$, uma vez que $I = 3,0M$ ($NaClO_4$). Acima desta relação os desvios originados pela alteração do meio iônico ficam acentuados. Há, neste limite superior, também uma conveniência prática. A presente série de medidas, assim como as demais, é realizada mediante sucessivas adições da solução "titulante" contendo, no presente caso, $C_X = 3,000M$ a 10,00 ml de solução inicial com $C_X = 0$. Naturalmente, C_M é igual em ambas as soluções.

O limite prático escolhido é o de triplicar este volume, pela adição de 20,00 ml de "titulante". Para atingir concentrações maiores de ligante, poder-se-ia inverter os papéis das soluções, ou seja, "diluir" a solução com $C_X = 3,000M$ com a solução de $C_X = 0$.

A adição de ácido perclórico para obter $C_H = 0,300M$ à solução de $C_X = 3,000M$ e assim diminuir o pH, não altera a força

iônica, pois a formação de HN_3 pode ser considerada quantitativa, (>99,99%). Cuidados foram tomados para minimizar as perdas de HN_3 (volátil) durante as medidas. O principal deles foi desoxigenar as soluções antes de misturar o ácido perclórico e de restringir o borbulhamento na célula eletroquímica. Não há, entretanto, problemas maiores com a volatilização de algum HN_3 . Para que o pH suba para 6, há necessidade de perder metade do HN_3 adicionado à célula, o que é altamente improvável. A concentração de ligante livre praticamente não é afetada por estas perdas, pois a formação de HN_3 adicional para restabelecer o equilíbrio de protólise dá-se às custas da $[\text{H}]$ remanescente, que já é inferior a 1.10^{-5}M .

Na análise dos dados experimentais, em número de 41, utilizou-se o programa "BICO". Já foi mencionado que uma das versões deste programa permite a introdução direta dos volumes adicionados e dos potenciais medidos, desde que se forneça, previamente C_M , C_X no titulante e C_H na solução inicial e no titulante, além da resposta do eletrodo, em mV/década de concentração. O ácido contido na solução estoque de cádmio (determinado previamente por titulação) é incluído em C_H . Os cálculos para encontrar as concentrações totais e de equilíbrio são realizados pelo programa.

Para iniciar a análise, introduziu-se a constante de protonação do azoteto. Assim, na primeira aproximação, o programa usou $[\text{X}] = C_X - [\text{HX}]$ como estimativa da concentração de ligante livre. As constantes preliminares obtidas encontram-se na Tabela 2.

Verifica-se que só é possível obter constantes positivas considerando 5 espécies, situação em que se obtém o maior coe

Tabela 2. Constantes do sistema Cd(II)N_3^- , em primeira aproximação, considerando 2, 3, 4 ou 5 espécies.

2 espécies

```

b1      -2.8835E 01
S      -98% 2.836E 01
      am      -9.00%
b2      2.0112E 03
S      16% 3.255E 02
      am      67.62%

Sy      0.56964109
R      0.80252706
Rc      0.79076890

# pontos 41.0000
Media/mV -9.9238
S      13.4099
    
```

3 espécies

```

b1      9.0003E 01
S      19% 1.678E 01
      am      28.11%
b2      -9.7502E 02
S      -30% 2.972E 02
      am      -32.78%
b3      1.0435E 04
S      9% 8.896E 02
      am      90.09%

Sy      0.26845746
R      0.96071357
Rc      0.95745754

# pontos 41.0000
Media/mV -1.3785
S      4.3321
    
```

4 espécies

```

b1      2.7426E 01
S      16% 4.256E 00
      am      8.56%
b2      1.0557E 03
S      9% 9.690E 01
      am      35.49%
b3      -1.7930E 03
S      -27% 4.779E 02
      am      -15.48%
b4      1.4652E 04
S      4% 5.245E 02
      am      62.13%

Sy      0.05788002
R      0.99825526
Rc      0.99806121

# pontos 41.0000
Media/mV -0.0882
S      0.7350
    
```

5 espécies

```

b1      4.2826E 01
S      1% 2.634E-01
      am      13.37%
b2      4.5917E 02
S      2% 7.335E 00
      am      15.44%
b3      3.1238E 03
S      2% 4.998E 01
      am      26.97%
b4      3.5205E 03
S      3% 1.014E 02
      am      14.93%
b5      6.3230E 03
S      1% 5.535E 01
      am      20.53%

Sy      0.00307757
R      0.99999520
Rc      0.99999452

# pontos 41.0000
Media/mV -0.0005
S      0.0375
    
```


ficiente de correlação corrigido e o menor desvio padrão entre os potenciais medidos e calculados. Por se tratar da primeira aproximação, isto não deve ser considerado definitivo, pois o número de espécies poderá ser diferente no refinamento. É suficiente, neste ponto da análise, usar o conjunto de constantes que descreva satisfatoriamente as medidas experimentais pois servirão para obter uma melhor aproximação dos $|X|_k$. Terminado este cálculo iterativo, fizeram-se novas regressões considerando diferentes números de espécies e, novamente, o melhor ajuste foi conseguido com cinco espécies.

Após novo ciclo de cálculo iterativo de $|X|_k$ (durante o qual $|H|_k$ também é recalculado), observou-se que os valores se mantiveram praticamente inalterados, ou seja, já houve convergência no processo, permitindo obter as constantes finais, caso seja mantida a decisão de que o modelo mais apropriado é aquele que considera cinco espécies. Na Tabela 3 encontram-se as constantes obtidas em terceira aproximação.

Neste sistema a decisão sobre o número de espécies é facilitado pelo fato de os conjuntos de constantes obtidos considerando 2, 3 ou 4 espécies apresentarem pelo menos uma constante negativa, o que é quimicamente impossível. Há, porém, outros indicadores que devem ser usados para sistemas mais difíceis. Nesse e noutros casos, observa-se uma redução generalizada nos desvios padrões associados às constantes, indicando um melhor ajuste aos dados. O coeficiente de correlação e mesmo o coeficiente de correlação corrigido experimentam uma melhora visível até serem consideradas, no presente caso, cinco espécies. Ao se considerar 6 espécies, a diferença em R_c foi mínima, enquanto que o desvio padrão das constantes aumentou.

Tabela 3. Constantes do sistema Cd(II)N_3^- , em terceira aproximação, considerando 4, 5 e 6 espécies.

4 espécies

```

B1      2.9195E 01
S      15% 4.239E 00
  am      8.91%
B2      1.0764E 03
S      9% 9.706E 01
  am      35.16%
B3      -1.7356E 03
S      -28% 4.792E 02
  am      -14.57%
B4      1.4810E 04
S      4% 5.252E 02
  am      61.22%

Sy      0.05678270
R      0.99832085
Rc      0.99813410

# pontos 41.0000
Media/mV -0.0857
S      0.7206
  
```

6 espécies

```

B1      4.4432E 01
S      1% 3.070E-01
  am      13.57%
B2      4.8123E 02
S      2% 1.020E 01
  am      15.72%
B3      3.1784E 03
S      3% 9.028E 01
  am      26.68%
B4      3.7179E 03
S      7% 2.777E 02
  am      15.37%
B5      6.2354E 03
S      5% 3.165E 02
  am      19.77%
B6      4.0399E 01
S      280% 1.129E 02
  am      0.13%

Sy      0.00308583
R      0.99999531
Rc      0.99999449

# pontos 41.0000
Media/mV -0.0008
S      0.0371
  
```

5 espécies:

Constantes

Finais

```

B1      4.4486E 01
S      1% 2.647E-01
  am      13.58%
B2      4.7876E 02
S      2% 7.420E 00
  am      15.64%
B3      3.2050E 03
S      2% 5.069E 01
  am      26.90%
B4      3.6258E 03
S      3% 1.028E 02
  am      14.99%
B5      6.3468E 03
S      1% 5.610E 01
  am      20.12%

Sy      0.00304870
R      0.99999529
Rc      0.99999462

# pontos 41.0000
Media/mV -0.0007
S      0.0371
  
```


Muito importante para decidir sobre o número de espécies e obter informações sobre a qualidade dos dados, é o exame dos desvios entre os potenciais medidos experimentalmente e os calculados com auxílio das constantes determinadas. O valor deste procedimento, também denominado de análise dos resíduos, é enfatizado por MEITES, ao referir-se a diversas aplicações quimio-métricas da regressão não linear à química analítica⁽¹⁰⁶⁾. A sub-rotina "DESVIO" da última versão do programa "BICO" permite optar entre imprimir desvios na impressora do HP-9825, colocá-los em gráfico em função dos ΔE experimentais ou imprimir uma tabela completa com as concentrações analíticas e de equilíbrio, $\bar{n}$, ΔE_{exp} . e os desvios, na impressora matricial interfaceada. Escolhendo a terceira opção obteve-se a Tabela 4.

Para tomar decisões sobre o número de espécies, a opção gráfica é particularmente apropriada. Na Figura 8 tem-se na parte A, os desvios quando se considera $N=1,2,3,4,5$ ou 6. Não é possível distinguir entre a curva com $N = 5$ e 6. Os desvios observados com $N = 4$ e $N = 5$ aparecem em escala ampliada, na parte B da Figura 6. Não há a menor dúvida de que o ajuste com 5 espécies é superior, resultando perfeitamente compatível com os dados (linha reta, com intersecção e inclinação nulas). Comparação dos gráficos do modelo de 5 e de 6 espécies (não apresentado na figura) não mostra melhoras no ajuste ao se passar para seis espécies. Pela análise do conjunto de informações conclui-se que o modelo de 5 espécies é o mais apropriado, mas o de seis não pode ser excluído.

A parte C da Figura 8 traz os desvios em escala ainda mais ampliada, e conduz a outras conclusões importantes. Em primeiro lugar, os desvios são aleatórios e de magnitude uniforme

Tabela 4. Dados numéricos das variáveis de concentração, medidas experimentais e desvios do sistema binário Cd(II)/N_3^- .

k	C_X	$ X $	$\bar{n}$	C_H	pH	$-\Delta E$	Desvios
1	0.0075	0.0041	0.167	0.00323	4.889	2.28	-0.04
2	0.0149	0.0106	0.385	0.00398	5.210	5.46	-0.02
3	0.0238	0.0183	0.601	0.00487	5.361	8.87	0.02
4	0.0326	0.0261	0.782	0.00575	5.442	11.97	0.04
5	0.0443	0.0364	0.990	0.00692	5.506	15.77	0.02
6	0.0559	0.0467	1.169	0.00808	5.546	19.22	0.00
7	0.0675	0.0569	1.325	0.00924	5.574	22.43	-0.04
8	0.0817	0.0696	1.497	0.01066	5.599	26.05	-0.02
9	0.0958	0.0821	1.647	0.01208	5.617	29.37	0.01
10	0.1154	0.0995	1.828	0.01404	5.635	33.72	-0.05
11	0.1429	0.1240	2.042	0.01679	5.653	39.14	-0.00
12	0.1591	0.1385	2.151	0.01841	5.661	42.13	-0.01
13	0.1765	0.1541	2.257	0.02015	5.668	45.12	0.00
14	0.1963	0.1718	2.366	0.02213	5.675	48.31	0.04
15	0.2171	0.1904	2.469	0.02422	5.680	51.47	0.08
16	0.2414	0.2122	2.579	0.02665	5.686	55.04	0.02
17	0.2727	0.2403	2.705	0.02979	5.691	59.27	0.01
18	0.3034	0.2677	2.816	0.03286	5.696	63.12	-0.00
19	0.3334	0.2946	2.915	0.03586	5.699	66.66	-0.02
20	0.3684	0.3261	3.020	0.03937	5.703	70.57	-0.06
21	0.4026	0.3567	3.114	0.04279	5.706	74.06	-0.01
22	0.4359	0.3866	3.199	0.04613	5.708	77.29	0.02
23	0.5000	0.4441	3.346	0.05255	5.712	83.15	-0.01
24	0.5207	0.4627	3.389	0.05462	5.713	84.95	-0.04
25	0.5610	0.4989	3.469	0.05865	5.714	88.25	-0.02
26	0.6000	0.5339	3.540	0.06256	5.716	91.30	-0.01
27	0.6471	0.5762	3.620	0.06727	5.717	94.80	-0.01
28	0.6924	0.6169	3.690	0.07180	5.719	98.01	-0.02
29	0.7444	0.6636	3.765	0.07701	5.720	101.48	0.01
30	0.7942	0.7083	3.830	0.08200	5.721	104.61	0.06
31	0.8418	0.7511	3.888	0.08676	5.722	107.56	0.02
32	0.9239	0.8250	3.978	0.09499	5.723	112.30	0.02
33	1.0001	0.8934	4.051	0.10261	5.724	116.37	0.06
34	1.0770	0.9626	4.117	0.11031	5.725	120.34	0.00
35	1.1596	1.0368	4.180	0.11858	5.726	124.33	-0.03
36	1.2660	1.1325	4.250	0.12923	5.727	129.02	0.06
37	1.3785	1.2337	4.315	0.14050	5.728	133.87	-0.08
38	1.5001	1.3430	4.375	0.15268	5.729	138.56	-0.03
39	1.6365	1.4657	4.432	0.16633	5.730	143.54	-0.07
40	1.8001	1.6129	4.489	0.18271	5.730	148.89	0.07
41	2.0626	1.8491	4.563	0.20900	5.731	156.90	0.00

Figura 8. Desvios entre os ΔE medidos experimentalmente para o sistema Cd(II)N_3^- e os calculados com as constantes obtidas nas regressões, considerando: A) de 1 a 6 espécies. B) 4 e 5 espécies em escala mais ampliada. C) 5 espécies (constantes finais) em escala muito ampliada.

por todo o intervalo estudado ou seja, numa faixa em que, da medida inicial ($C_X=0$) até a última, $|M|$ variou (decreceu) cerca de 200.000 vezes. Isto vem consubstanciar as suposições feitas ao escolher o fator de ponderação dos dados apropriados para a análise dos $F_0(X)$ ou F_{00} .

Outra conclusão concerne à qualidade dos dados experimentais. A média dos desvios é de $-0,0007\text{mV}$ e o desvio padrão $s_E = 0,037\text{mV}$. Como o desvio de nenhum ponto excede o limite de $2,5 s_E$, estabelecido pelo critério de rejeição de CHAUVENET para este número de medidas⁽¹⁴⁰⁾, não há porque fazer rejeições.

Reexame da Tabela 3 evidencia não apenas os pequenos desvios padrões associados às constantes de estabilidade, mas também a boa distribuição dos dados experimentais, uma vez que os valores de $\bar{\alpha}_i$ (α_m , na Tabela 3) mantiveram-se entre 13% e 27% para todas as espécies complexas, restando um $\bar{\alpha}_0$ de 9% para o metal livre. Esta é a situação ideal, correspondente a um conteúdo equilibrado de informação sobre todas as espécies nos dados experimentais. Com muitos sistemas, mesmo repetindo medidas nas regiões em que houver maior carência de informação, não é possível atingir a situação ideal ou, porque uma das espécies é relativamente fraca em relação às demais, ou porque se forma apreciavelmente apenas fora da região experimentalmente acessível. Ambos os fatores desfavoráveis são encontrados ao se tentar determinar a constante da possível sexta espécie do sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{N}_3^-$ à qual corresponde um $\bar{\alpha}$ de apenas 0,13%. Como consequência o desvio padrão excede o valor da própria constante obtida. Há, pois, boas razões para desprezar a formação desta espécie na faixa de concentração explorada.

Antes de considerar as constantes refinadas para cinco

espécies da Tabela 3 como valores finais, examinou-se a influência do potencial de difusão originado na junção entre o compartimento do eletrodo de referência e o do eletrodo indicador à medida que a composição da solução de medida é modificada ao longo da série. O eletrólito do eletrodo de referência é constituído de NaClO_4 2,90M e NaCl 0,10M, enquanto que no compartimento de medida há gradual substituição de NaClO_4 3,00M por NaN_3 (e algum HN_3 pouco dissociado), sendo mantida a força iônica.

Pela relação de LEWIS e SARGENT⁽¹³⁷⁾, para eletrólitos de mesma concentração com cátion em comum e ânions univalentes diferentes:

$$E_j = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{MA1}}{\Lambda_{MA2}} \quad \text{eq. 55}$$

onde Λ_{MA1} é a condutância equivalente do sal com o ânion A1 e Λ_{MA2} , idem com o ânio A2.

No programa "BICO", os potenciais medidos experimentalmente podem ser opcionalmente corrigidos do potencial de junção, calculados pela eq. 55 modificada para levar em conta a variação da concentração, conforme ditado pela equação de Henderson:

$$E_{j,k}(\text{mV}) = 59,16 \log \frac{(I - C_x) \Lambda_{\text{NaClO}_4} + C_{x,k} \Lambda_{\text{NaN}_3}}{I \cdot \Lambda_{\text{NaClO}_4}} \quad \text{eq. 56}$$

(lembrar que I = força iônica)

As mobilidades iônicas limites, a 25°C, do ClO_4^- e N_3^- são, respectivamente, 67,3 e 70 $\text{Scm}^2 \text{eq.}^{-1}$ (141) bastante similares, portanto. Somando a mobilidade iônica limite do Na^+ , tem-se 117,5 para o NaClO_4 e 120,2 para o NaN_3 . A relação entre estas condutâncias pode alterar-se em elevada força iônica, invali

dando as estimativas feitas pela equação 56. Há quem recomende que as condutâncias iônicas sejam determinadas na concentração em que se encontram na junção^(142,143) o que também é discutível em forças iônicas tão altas. Na literatura foi possível encontrar a condutância equivalente do NaClO_4 (e do NaSCN) a 18°C e $I = 3\text{M}$, e a do NaN_3 , na mesma força iônica mas a 0, a 25 e a 35°C . Por interpolação linear, foi possível obter o valor de 48,8 a 18°C , enquanto que o valor tabulado para o NaClO_4 é 46⁽¹⁴⁴⁾. A relação entre as condutâncias aumenta ligeiramente mas continua próxima da unitária. Isto permite afirmar que a influência da variação do E_j neste sistema deve ser pequena.

Para confirmar esta previsão introduziram-se as condutâncias acima na sub-rotina "JUNÇÃO" do programa "BICO", bem como outros valores próximos, simulados, para observar o efeito nas constantes obtidas. Em todos os casos ocorria uma piora no coeficiente de correlação da regressão, bem como passavam a ser observadas tendências positivas e negativas nos gráficos dos desvios (Fig. 8C), ao longo do intervalo de C_x . Ocorria igualmente um aumento nos desvios padrões das constantes, mas continuava havendo melhor ajuste considerando cinco espécies complexas, com uma variação pequena na magnitude das constantes.

Com base nestas observações, achou-se razoável desprezar o E_j nas medidas realizadas. Os valores das constantes da Tabela 3 foram consideradas como sendo finais, cabendo a ressalva que os desvios padrões obtidos podem, na verdade, ser maiores por causa dessa aproximação.

Na Figura 9 é apresentado o diagrama de distribuição das espécies do sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{N}_3^-$. A curva de formação será apresentada juntamente com a do sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{SCN}^-$, no final do próximo item.

Figura 9. Diagrama de distribuição das espécies binárias $[\text{Cd}(\text{N}_3)_j]^{2-j}$, a 25,0°C, $I = 3,0 \text{ M}$ (NaClO_4)

II.6.3 - Sistema Cádmiu(II)/Tiocianato

O íon tiocianato é muito menos extensivamente protonado que o íon azoteto, de forma que com a adição de quantidades mínimas de ácido é possível reprimir a hidrólise do íon cádmio. Quantidade mais que suficiente provinha, nos estudos realizados, da solução estoque de perclorato de cádmio. A relação $H^+:Cd^{2+}$ dessa solução estoque foi determinada por titulação e correspondeu a 2,48. Assim sendo, como C_M foi mantido igual a 1,000 mM em todas as séries, a concentração de ácido proveniente desta fonte foi de 2,48 mM. O valor adotado para a constante de protonação do tiocianato ao formar o ácido iso-tiocianico foi $0,15 M^{-1}$, correspondendo à média das constantes determinadas por NEVES e col.⁽¹⁴⁵⁾ nas forças iônicas $2M(NaClO_4)$ e $4M(NaClO_4)$, respectivamente $0,13$ e $0,17M^{-1}$. A concentração de ácido livre calculada manteve-se entre 2,48 e 1,91 mM ao longo da série.

Análise dos dados, em primeira aproximação, apresentou constante β_1 negativa, considerando um modelo de apenas duas espécies e constante β_2 negativa, quando foram consideradas três espécies, simultaneamente com um coeficiente de correlação pequeno e um gráfico de desvios tendencioso. Um ajuste satisfatório foi conseguido considerando quatro espécies e, melhor ainda, com cinco espécies. Na Tabela 5 são apresentadas as constantes obtidas em 3a. aproximação, muito próximas das obtidas em 1a. aproximação, uma vez que os complexos são fracos e as correções no ligante livre, pequenas. Os dados completos do sistema encontram-se na Tabela 6.

Os resultados obtidos merecem uma discussão adicional. As constantes obtidas em estudos anteriores desse sistema foram recentemente apresentadas e comentadas por VELLOSO⁽⁵⁵⁾, ao reestudar o sistema. Em eletrólito de perclorato e força iônica $\geq 1M$, tem sido determinadas quase sempre quatro constantes e às vezes, apenas três. Mesmo em força iônica $4M(NaClO_4)$, foram apresentadas quatro constantes⁽¹³¹⁾. A participação da quinta espécie é, no entanto, claramente evidenciada no presente estudo. Após a rejeição dos pontos experimentais de número 14 e 15, com desvios acentuados em relação aos demais e justificável pelo critério de Chauvenot, os coeficientes de correlação corrigidos subiram de 0,999911 para 0,999996 ao considerar a quinta espécie. Já as tendências existentes no gráfico dos desvios desapareceram ao passar de 4 para 5 espécies, o que transparece no desvio padrão da média desses desvios que baixou de 0,15 para 0,03 mV. O desvio padrão absoluto das constantes das três primeiras espécies também experimentou uma redução. O $\bar{\alpha}_5$ obtido foi de 9%, o que indica haver significativa contribuição dessa espécie aos dados experimentais. A análise gráfica do sistema, forçando as extrapolações para os quatro ou cinco valores das constantes da Tabela 5 também resulta mais satisfatória considerando cinco espécies.

A hipótese da participação da sexta espécie na região experimentalmente explorado também foi apresentada na Tabela 5. Não se observa melhora significativa no R_c nem no desvio padrão da média dos desvios, ao mesmo tempo que os desvios padrões das constantes aumentam ao incluí-la na regressão. Além disto, a sexta constante estimada é muito menor que a quinta, e o $\bar{\alpha}_6$, muito baixo. Não há, pois, risco de erro significativo em desprezar a possível formação da sexta espécie, ao contrário da quin-

Tabela 5. Constantes do sistema Cd(II)SCN^- , em terceira aproximação, considerando 4, 5 e 6 espécies

4 espécies

```

Excluido i= 14
Excluido i= 15
B1 2.4684E 01
S 2% 5.518E-01
  am 15.41%
B2 2.1020E 02
S 3% 6.744E 00
  am 27.67%
B3 1.5455E 02
S 11% 1.744E 01
  am 11.50%
B4 4.9325E 02
S 2% 1.001E 01
  am 36.37%

Sy 0.01234119
R 0.99992348
Rc 0.99991072

# pontos 29.0000
Media/mV -0.0078
S 0.1500

```

6 espécies

```

Excluido i= 14
Excluido i= 15
B1 2.6510E 01
S 1% 1.727E-01
  am 16.55%
B2 1.6962E 02
S 2% 3.510E 00
  am 22.33%
B3 3.4206E 02
S 6% 1.936E 01
  am 25.46%
B4 2.6052E 02
S 15% 3.842E 01
  am 19.21%
B5 6.7106E 01
S 45% 3.015E 01
  am 6.35%
B6 8.0330E 00
S 99% 7.922E 00
  am 1.11%

Sy 0.00263441
R 0.99999679
Rc 0.99999592

# pontos 29.0000
Media/mV 0.0005
S 0.0306

```

5 espécies:

ConstantesFinais

```

Excluido i= 14
Excluido i= 15
B1 2.6606E 01
S 1% 1.444E-01
  am 16.61%
B2 1.6699E 02
S 1% 2.370E 00
  am 21.99%
B3 3.5907E 02
S 3% 9.663E 00
  am 26.72%
B4 2.2350E 02
S 5% 1.196E 01
  am 16.48%
B5 9.7366E 01
S 4% 4.246E 00
  am 9.22%

Sy 0.00263140
R 0.99999666
Rc 0.99999593

# pontos 29.0000
Media/mV 0.0007
S 0.0313

```


Tabela 6. Dados numéricos das variáveis de concentração, medidas experimentais e desvios do sistema binário Cd(II)/SCN^- .

k	C_X	$ X $	$\bar{n}$	C_H	pH	$-\Delta E$	Desvios
1	0.0149	0.0146	0.325	0.00248	2.606	4.47	0.08
2	0.0297	0.0291	0.564	0.00248	2.607	8.49	-0.07
3	0.0443	0.0436	0.752	0.00248	2.608	11.81	-0.01
4	0.0646	0.0636	0.963	0.00248	2.609	15.93	0.03
5	0.0874	0.0862	1.155	0.00248	2.611	20.08	0.01
6	0.1154	0.1140	1.348	0.00248	2.613	24.60	-0.02
7	0.1429	0.1413	1.505	0.00248	2.614	28.53	-0.02
8	0.1831	0.1813	1.698	0.00248	2.617	33.59	0.05
9	0.2222	0.2203	1.855	0.00248	2.619	38.14	-0.06
10	0.2727	0.2706	2.025	0.00248	2.622	43.20	0.01
11	0.3214	0.3191	2.166	0.00248	2.626	47.60	0.05
12	0.3799	0.3775	2.313	0.00248	2.629	52.47	0.01
13	0.4359	0.4333	2.435	0.00248	2.633	56.70	-0.02
14	0.5000	0.4973	2.560	0.00248	2.636	60.80	0.30 *
15	0.5610	0.5581	2.666	0.00248	2.640	64.80	0.18 *
16	0.6285	0.6255	2.773	0.00248	2.644	68.94	0.02
17	0.6923	0.6892	2.864	0.00248	2.648	72.47	-0.00
18	0.7612	0.7580	2.955	0.00248	2.652	76.03	-0.01
19	0.8417	0.8384	3.052	0.00248	2.657	79.93	-0.02
20	0.9167	0.9132	3.135	0.00248	2.661	83.34	-0.03
21	1.0000	0.9965	3.220	0.00248	2.666	86.90	-0.03
22	1.0892	1.0855	3.303	0.00248	2.671	90.44	0.02
23	1.1818	1.1781	3.383	0.00248	2.676	93.95	0.02
24	1.2857	1.2818	3.464	0.00248	2.682	97.65	0.03
25	1.3957	1.3917	3.544	0.00248	2.688	101.38	0.01
26	1.5000	1.4959	3.612	0.00248	2.693	104.71	-0.00
27	1.6047	1.6005	3.676	0.00248	2.699	107.89	-0.02
28	1.6957	1.6914	3.727	0.00248	2.703	110.48	0.02
29	1.8000	1.7957	3.782	0.00248	2.709	113.37	0.01
30	1.9011	1.8967	3.831	0.00248	2.714	116.07	-0.01
31	2.0000	1.9956	3.876	0.00248	2.719	118.58	-0.01

* excluídos

ta, que, de forma alguma pode ser ignorada. Os dados, as concentrações de equilíbrio e os desvios, considerando cinco espécies, aparecem na Tabela 6.

A contribuição de erros por não considerar-se o potencial de junção também foi examinada. As mobilidades iônicas limites do perclorato e do tiocianato são muito próximas⁽¹⁴⁶⁾ (67,3 e 66 $\text{Scm}^2 \text{eq}^{-1}$ respectivamente), para justificar correções. Na concentração de 3M, entretanto, as condutâncias equivalentes diferem em pouco mais sendo $\Lambda_{\text{NaSCN}} = 50,7$ e $\Lambda_{\text{NaClO}_4} = 46 \text{ Scm}^2 \text{eq}^{-1}$, a 18°C⁽¹⁴⁴⁾ com uma inversão na ordem das mesmas. Introduzindo esses pares de valores, e outros próximos, a título de simulação, no programa "BICO", chega-se a conclusão que os valores à diluição infinita não afetam as primeiras constantes e afetam crescentemente, mas assim mesmo, pouco, as mais altas. São mesmo considerando relações irrealis como 0,7 para $\Lambda_{\text{NaSCN}}/\Lambda_{\text{NaClO}_4}$ haveria condições de rejeitar a quinta espécie. As medidas de condutância indicam, no entanto, que em altas concentrações essa relação fica superior à unidade. Nesse caso, a verdadeira constante β_5 seria maior que a apresentada na Tabela 5. Por haver dúvidas quanto ao valor das condutâncias a utilizar para ter segurança de que se está corrigindo efetivamente o E_j , por ser, de qualquer forma, pequena esta correção, preferiu-se desprezã-la. Como consequência, a incerteza das constantes obtidas, particularmente da última, é maior que a calculada na regressão.

O diagrama de distribuição das espécies binárias do cádmio com o tiocianato encontra-se na Figura 10, enquanto a Figura 11 traz a curva de formação de ambos os sistemas binários, $\text{Cd}^{2+}/\text{N}_3^-$ e $\text{Cd}^{2+}/\text{SCN}^-$, comprovando a maior estabilidade das espécies envolvendo o azoteto.

Figura 10. Diagrama de distribuição das espécies binárias $[\text{Cd}(\text{SCN})_j]^{2-j}$, a $25,0^\circ\text{C}$, $I = 3,0$ (NaClO_4)

Figura 11. Curvas de formação dos complexos binários $[\text{Cd}(\text{N}_3)_i]^{2-i}$ e $[\text{Cd}(\text{SCN})_j]^{2-j}$, a $25,0^\circ\text{C}$, $I = 3,0 \text{ M (NaClO}_4\text{)}$.

A formação de espécies polinucleares está ausente para ambos os sistemas, pelo menos para baixas concentrações de íon metálico^(129,147). Isto foi comprovado adicionando quantidades conhecidas de sal de cádmio para elevar C_M até cerca de 30mM, às soluções no final das séries. A alteração no potencial medido foi a prevista pela equação de Nernst. Caso houvesse já, para estes C_M , formação de espécies polinucleares, a $|M|$ medida seria menor que a prevista ignorando-as, o que ficaria evidenciado na medida de ΔE , que não se deslocaria tanto no sentido positivo, ao aumentar C_M .

II.6.4 - Complexos Mistos

Antes de analisar os dados experimentais do sistema $Cd(II)/N_3^-/SCN^-$, empreendeu-se prolongada fase de testes, aprimoramentos e correção de erros dos programas "MICO" e "MICOGRAF", realizado com o auxílio de dados simulados para sistemas hipotéticos e, numa segunda fase, com os dados do sistema $Cd(II)/piridina/Cloreto$, anteriormente estudado⁽⁵¹⁾. A análise dos dados desse sistema só havia sido feita através de método gráfico combinado com um procedimento de linearização das curvas, para melhorar a precisão das extrapolações. O reexame do sistema pelo programa "MICO" conduziu a constantes de estabilidade que conseguem descrever os dados experimentais com desvios menores que os observados com as constantes anteriormente obtidas. Ficou assim comprovado que o programa "MICO" funciona propriamente e oferece não apenas uma grande redução no tempo de análise dos dados, ainda mais acentuada quando já se tem idéia prévia do

modelo das espécies formadas, como também, resultados mais precisos..

Para determinar as constantes de estabilidade dos complexos mistos do sistema $\text{Cd(II)/N}_3^-/\text{SCN}^-$, realizaram-se sete séries de medidas, cada uma delas com diferentes concentrações fixas de tiocianato e variáveis de azoteto. A preferência por fixar a concentração total de tiocianato deveu-se a maior facilidade operacional pois, desta forma, não há que preocupar-se com a volatilidade do HN_3 ao remover o oxigênio da célula eletroquímica, uma vez que a solução inicial não contém azoteto.

As concentrações fixas de tiocianato foram as seguintes (valores arredondados): 0,18M; 0,60M; 0,70M; 1,00M; 1,30M; 1,60M e 2,00M. Em cada série, a força iônica de 3,00M era ajustada com NaClO_4 na solução inicial, e com $\text{NaN}_3 + \text{HClO}_4$ (na relação de 10:1) na solução titulante. O número de pontos experimentais nas séries decresceu com o aumento da concentração de tiocianato, pois a máxima concentração de azoteto que pode ser alcançada é menor e os valores de ΔE parcial, considerando o ΔE da solução inicial igual a zero, também são menores.

A composição de todas as soluções estudadas, em termos das concentrações analíticas dos constituintes (C_x , C_y e C_H) e os ΔE parciais, medidos experimentalmente, são apresentados conjuntamente com as concentrações de equilíbrio ($|X|$, $|Y|$ e $|H|$) calculadas com as constantes finais do sistema, na Tabela 7. Na mesma tabela também aparecem os ΔE_{tot} , calculadas pela adição do $F_0(Y)$ respectivo à concentração fixa de tiocianato em cada série. São antecipados também os valores dos desvios obtidos com as constantes finais do sistema.

A análise dos dados foi iniciada com o programa "MICOGRAF",

Tabela 7. Valores numéricos das variáveis de concentração, dados experimentais de ΔE parcial, conversão em ΔE total e desvios dos sistema $\text{Cd(II)}/\text{N}_3^-/\text{SCN}^-$, na presença de ambos os ligantes.

k	C_X	X	C_Y	Y	C_H	pH	ΔE_p	ΔE_t	Desvio
1	0.0000	0.0000	0.1799	0.1782	0.00248	2.617	0.00	33.26	0.00
2	0.0028	0.0002	0.1799	0.1783	0.00276	3.744	0.23	33.49	-0.16
3	0.0056	0.0026	0.1799	0.1783	0.00304	4.712	0.82	34.08	-0.15
4	0.0140	0.0100	0.1799	0.1783	0.00388	5.195	2.58	35.84	-0.08
5	0.0279	0.0223	0.1799	0.1784	0.00527	5.411	5.40	38.66	-0.05
6	0.0417	0.0345	0.1799	0.1785	0.00664	5.500	7.96	41.22	0.02
7	0.0553	0.0466	0.1799	0.1785	0.00800	5.550	10.45	43.71	-0.01
8	0.0715	0.0610	0.1799	0.1786	0.00961	5.587	13.18	46.44	0.02
9	0.0888	0.0764	0.1799	0.1787	0.01133	5.613	15.97	49.23	0.03
10	0.1085	0.0940	0.1799	0.1787	0.01330	5.634	19.00	52.26	0.02
11	0.1343	0.1170	0.1799	0.1788	0.01587	5.652	22.77	56.03	-0.01
12	0.1659	0.1452	0.1799	0.1789	0.01902	5.667	27.02	60.28	0.01
13	0.1968	0.1728	0.1799	0.1789	0.02210	5.678	30.91	64.17	0.01
14	0.2210	0.1945	0.1799	0.1790	0.02451	5.684	33.80	67.06	0.00
15	0.2564	0.2262	0.1799	0.1790	0.02805	5.691	37.82	71.08	-0.02
16	0.2909	0.2571	0.1799	0.1791	0.03149	5.697	41.45	74.71	0.00
17	0.3245	0.2872	0.1799	0.1791	0.03483	5.701	44.77	78.03	0.04
18	0.3679	0.3262	0.1799	0.1792	0.03916	5.705	48.90	82.16	-0.00
19	0.4098	0.3638	0.1799	0.1792	0.04334	5.709	52.62	85.88	-0.01
20	0.4602	0.4090	0.1799	0.1793	0.04837	5.712	56.80	90.06	-0.01
21	0.5086	0.4525	0.1799	0.1793	0.05319	5.714	60.50	93.76	0.05
22	0.5641	0.5023	0.1799	0.1793	0.05873	5.717	64.59	97.85	0.02
23	0.6170	0.5498	0.1799	0.1793	0.06400	5.719	68.25	101.51	0.00
24	0.6838	0.6098	0.1799	0.1794	0.07066	5.721	72.53	105.79	0.04
25	0.7466	0.6663	0.1799	0.1794	0.07692	5.722	76.34	109.60	0.04
26	0.8130	0.7260	0.1799	0.1794	0.08354	5.724	80.17	113.43	0.01
27	0.8753	0.7820	0.1799	0.1794	0.08976	5.725	83.50	116.76	0.05
28	0.9402	0.8403	0.1799	0.1795	0.09622	5.726	86.90	120.16	-0.01
29	1.0125	0.9053	0.1799	0.1795	0.10343	5.727	90.54	123.80	-0.13

k	C_X	$ X $	C_Y	$ Y $	C_H	pH	ΔE_p	ΔE_t	Desvio
30	1.0901	0.9752	0.1799	0.1795	0.11117	5.728	94.10	127.36	-0.10
31	1.1614	1.0393	0.1799	0.1795	0.11828	5.728	97.27	130.53	-0.15
32	1.2359	1.1063	0.1799	0.1795	0.12571	5.729	100.38	133.64	-0.14
33	1.3122	1.1749	0.1799	0.1796	0.13332	5.730	103.50	136.76	-0.22
34	1.4103	1.2631	0.1799	0.1796	0.14309	5.730	107.23	140.49	-0.24
35	1.5385	1.3785	0.1799	0.1796	0.15587	5.731	111.64	144.90	-0.09
36	0.0000	0.0000	0.6004	0.5975	0.00248	2.642	0.00	67.34	0.00
37	0.0470	0.0395	0.6004	0.5979	0.00720	5.524	5.15	72.49	0.19
38	0.0699	0.0598	0.6004	0.5980	0.00949	5.584	7.68	75.02	0.17
39	0.0923	0.0798	0.6004	0.5981	0.01174	5.617	10.10	77.44	0.10
40	0.1143	0.0995	0.6004	0.5981	0.01394	5.638	12.37	79.71	0.04
41	0.1464	0.1282	0.6004	0.5982	0.01717	5.658	15.48	82.82	0.02
42	0.1777	0.1562	0.6004	0.5983	0.02031	5.671	18.35	85.69	0.01
43	0.2181	0.1924	0.6004	0.5984	0.02437	5.682	21.91	89.25	-0.04
44	0.2571	0.2272	0.6004	0.5985	0.02827	5.690	25.14	92.48	-0.07
45	0.3130	0.2773	0.6004	0.5986	0.03388	5.698	29.46	96.80	-0.05
46	0.3660	0.3248	0.6004	0.5987	0.03920	5.703	33.34	100.68	-0.07
47	0.4164	0.3700	0.6004	0.5988	0.04426	5.707	36.80	104.14	-0.06
48	0.4644	0.4131	0.6004	0.5988	0.04907	5.710	39.90	107.24	-0.03
49	0.5249	0.4673	0.6004	0.5989	0.05514	5.713	43.61	110.95	0.00
50	0.5817	0.5183	0.6004	0.5990	0.06084	5.715	46.92	114.26	0.02
51	0.6352	0.5663	0.6004	0.5990	0.06620	5.717	49.87	117.21	0.05
52	0.6917	0.6170	0.6004	0.5991	0.07187	5.718	52.82	120.16	0.10
53	0.7447	0.6646	0.6004	0.5991	0.07719	5.720	55.51	122.85	0.10
54	0.7998	0.7142	0.6004	0.5992	0.08272	5.721	58.18	125.52	0.11
55	0.8614	0.7694	0.6004	0.5992	0.08889	5.722	61.01	128.35	0.15
56	0.9274	0.8288	0.6004	0.5993	0.09552	5.723	63.97	131.31	0.12
57	1.0125	0.9052	0.6004	0.5993	0.10406	5.724	67.53	134.87	0.15
58	1.1025	0.9861	0.6004	0.5994	0.11308	5.725	71.10	138.44	0.17
59	1.1998	1.0735	0.6004	0.5994	0.12284	5.726	74.81	142.15	0.12
60	1.3088	1.1715	0.6004	0.5995	0.13378	5.727	78.74	146.08	0.06
61	0.0000	0.0000	0.7002	0.6971	0.00248	2.648	0.00	72.89	0.00
62	0.0228	0.0178	0.7002	0.6974	0.00476	5.359	2.32	75.21	-0.02
63	0.0451	0.0378	0.7002	0.6975	0.00699	5.517	4.78	77.67	-0.07
64	0.0670	0.0573	0.7002	0.6976	0.00918	5.580	7.09	79.98	-0.12
65	0.0990	0.0859	0.7002	0.6977	0.01239	5.626	10.29	83.18	-0.18
66	0.1302	0.1138	0.7002	0.6978	0.01551	5.650	13.22	86.11	-0.23
67	0.1703	0.1497	0.7002	0.6979	0.01953	5.669	16.78	89.67	-0.26 *
68	0.2091	0.1844	0.7002	0.6980	0.02340	5.681	20.04	92.93	-0.31 *
69	0.2464	0.2178	0.7002	0.6981	0.02714	5.689	22.94	95.83	-0.26 *

* excluidos

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	ΔEp	ΔEt	Desvio
70	0.2912	0.2580	0.7002	0.6982	0.03162	5.696	26.35	99.24	-0.30 *
71	0.3341	0.2964	0.7002	0.6983	0.03592	5.701	29.42	102.31	-0.31 *
72	0.3833	0.3405	0.7002	0.6983	0.04084	5.706	32.72	105.61	-0.27 *
73	0.4300	0.3824	0.7002	0.6984	0.04551	5.709	35.68	108.57	-0.21
74	0.4745	0.4223	0.7002	0.6985	0.04997	5.712	38.39	111.28	-0.17
75	0.5238	0.4666	0.7002	0.6985	0.05490	5.714	41.30	114.19	-0.17
76	0.5771	0.5144	0.7002	0.6986	0.06023	5.716	44.26	117.15	-0.13
77	0.6332	0.5648	0.7002	0.6987	0.06585	5.718	47.22	120.11	-0.07
78	0.7027	0.6272	0.7002	0.6987	0.07280	5.720	50.74	123.63	-0.05
79	0.7665	0.6845	0.7002	0.6988	0.07919	5.721	53.82	126.71	-0.04
80	0.8349	0.7460	0.7002	0.6989	0.08603	5.723	56.95	129.84	-0.02
81	0.9059	0.8098	0.7002	0.6989	0.09313	5.724	60.06	132.95	-0.03
82	0.9855	0.8813	0.7002	0.6990	0.10110	5.725	63.34	136.23	0.01
83	1.0699	0.9571	0.7002	0.6990	0.10954	5.726	66.64	139.53	0.03
84	1.1498	1.0290	0.7002	0.6991	0.11754	5.727	69.60	142.49	0.07
85	1.2543	1.1230	0.7002	0.6991	0.12800	5.728	73.23	146.12	0.16
86	1.3414	1.2013	0.7002	0.6992	0.13672	5.728	76.31	149.20	0.02
87	1.4318	1.2826	0.7002	0.6992	0.14576	5.729	79.28	152.17	-0.04
88	1.5066	1.3498	0.7002	0.6992	0.15325	5.730	81.57	154.46	-0.02
89	1.5810	1.4167	0.7002	0.6993	0.16069	5.730	83.72	156.61	0.04
90	0.0000	0.0000	0.9977	0.9942	0.00248	2.666	0.00	86.78	0.00
91	0.0100	0.0064	0.9977	0.9945	0.00348	5.053	0.70	87.48	-0.01
92	0.0198	0.0152	0.9977	0.9946	0.00446	5.318	1.62	88.40	-0.02
93	0.0392	0.0326	0.9977	0.9946	0.00641	5.491	3.37	90.15	-0.02
94	0.0676	0.0580	0.9977	0.9947	0.00925	5.582	5.76	92.54	0.06
95	0.0952	0.0826	0.9977	0.9948	0.01202	5.622	8.09	94.87	0.02
96	0.1395	0.1223	0.9977	0.9949	0.01645	5.656	11.58	98.36	0.04
97	0.1818	0.1601	0.9977	0.9951	0.02068	5.674	14.68	101.46	0.10
98	0.2301	0.2034	0.9977	0.9952	0.02552	5.686	18.10	104.88	0.10
99	0.2833	0.2510	0.9977	0.9953	0.03084	5.695	21.65	108.43	0.10
100	0.3334	0.2959	0.9977	0.9954	0.03585	5.701	24.82	111.60	0.09
101	0.3871	0.3441	0.9977	0.9955	0.04123	5.706	28.06	114.84	0.08
102	0.4436	0.3948	0.9977	0.9955	0.04689	5.710	31.21	117.99	0.14
103	0.5075	0.4522	0.9977	0.9956	0.05328	5.713	34.64	121.42	0.15
104	0.5612	0.5004	0.9977	0.9957	0.05866	5.716	37.33	124.11	0.21 *
105	0.6159	0.5495	0.9977	0.9958	0.06414	5.717	39.99	126.77	0.24 *
106	0.6667	0.5951	0.9977	0.9958	0.06922	5.719	42.39	129.17	0.22 *
107	0.7302	0.6521	0.9977	0.9959	0.07558	5.721	45.20	131.98	0.28 *
108	0.7952	0.7105	0.9977	0.9960	0.08209	5.722	48.01	134.79	0.26 *
109	0.8733	0.7807	0.9977	0.9960	0.08990	5.723	51.38	138.16	0.09

* Excluidos

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	ΔEp	ΔEt	Desvio
110	0.9362	0.8372	0.9977	0.9961	0.09620	5.724	54.00	140.78	-0.06
111	1.0001	0.8946	0.9977	0.9962	0.10259	5.725	56.44	143.22	-0.10
112	1.0910	0.9763	0.9977	0.9962	0.11169	5.726	59.66	146.44	-0.05
113	1.2001	1.0744	0.9977	0.9963	0.12261	5.727	63.43	150.21	-0.12
114	1.3751	1.2317	0.9977	0.9964	0.14013	5.729	68.81	155.59	0.02
115	0.0000	0.0000	1.3006	1.2967	0.00248	2.682	0.00	98.20	0.00
116	0.0085	0.0051	1.3006	1.2971	0.00333	4.972	0.50	98.70	-0.03
117	0.0168	0.0126	1.3006	1.2972	0.00417	5.265	1.14	99.34	-0.01
118	0.0495	0.0418	1.3006	1.2973	0.00745	5.534	3.64	101.84	0.01
119	0.0654	0.0560	1.3006	1.2973	0.00904	5.577	4.85	103.05	-0.01
120	0.0810	0.0699	1.3006	1.2974	0.01060	5.604	5.98	104.18	0.01
121	0.1186	0.1037	1.3006	1.2975	0.01437	5.643	8.64	106.84	0.03
122	0.1546	0.1358	1.3006	1.2976	0.01797	5.663	11.02	109.22	0.10
123	0.2088	0.1844	1.3006	1.2977	0.02341	5.681	14.55	112.75	0.09
124	0.2715	0.2406	1.3006	1.2978	0.02969	5.693	18.33	116.53	0.12
125	0.3291	0.2923	1.3006	1.2980	0.03547	5.701	21.66	119.86	0.09
126	0.3924	0.3491	1.3006	1.2981	0.04181	5.706	25.12	123.32	0.05
127	0.4547	0.4049	1.3006	1.2982	0.04805	5.710	28.29	126.49	0.06
128	0.5030	0.4483	1.3006	1.2982	0.05289	5.713	30.70	128.90	-0.00
129	0.5669	0.5056	1.3006	1.2983	0.05929	5.715	33.66	131.86	0.01
130	0.6377	0.5692	1.3006	1.2984	0.06639	5.718	36.86	135.06	-0.06
131	0.0000	0.0000	1.5999	1.5957	0.00248	2.698	0.00	107.73	0.00
132	0.0070	0.0038	1.5999	1.5962	0.00318	4.861	0.34	108.07	-0.03
133	0.0139	0.0099	1.5999	1.5963	0.00387	5.194	0.87	108.60	-0.08
134	0.0274	0.0221	1.5999	1.5963	0.00524	5.410	1.79	109.52	-0.06
135	0.0408	0.0340	1.5999	1.5963	0.00658	5.498	2.73	110.46	-0.09
136	0.0538	0.0457	1.5999	1.5964	0.00789	5.547	3.60	111.33	-0.08
137	0.0666	0.0571	1.5999	1.5964	0.00918	5.579	4.53	112.26	-0.16
138	0.0976	0.0849	1.5999	1.5965	0.01229	5.624	6.52	114.25	-0.13
139	0.1387	0.1216	1.5999	1.5966	0.01642	5.654	9.08	116.81	-0.12
140	0.1825	0.1609	1.5999	1.5967	0.02082	5.673	11.70	119.43	-0.10
141	0.2332	0.2063	1.5999	1.5968	0.02592	5.686	14.58	122.31	-0.09
142	0.2888	0.2561	1.5999	1.5969	0.03150	5.695	17.53	125.26	-0.02
143	0.3472	0.3085	1.5999	1.5970	0.03737	5.701	20.58	128.31	-0.07
144	0.4069	0.3621	1.5999	1.5971	0.04337	5.706	23.47	131.20	-0.05
145	0.4665	0.4155	1.5999	1.5972	0.04935	5.710	26.26	133.99	-0.09
146	0.5248	0.4678	1.5999	1.5973	0.05521	5.713	28.82	136.55	-0.07
147	0.5858	0.5226	1.5999	1.5974	0.06135	5.715	31.40	139.13	-0.08
148	0.6430	0.5739	1.5999	1.5975	0.06709	5.717	33.78	141.51	-0.15
149	0.6997	0.6248	1.5999	1.5975	0.07279	5.718	36.05	143.78	-0.21

k	C_X	X	C_Y	Y	C_H	pH	ΔE_p	ΔE_t	Desvio
150	0.7774	0.6947	1.5999	1.5976	0.08060	5.720	38.95	146.68	-0.22
151	0.0000	0.0000	2.0007	1.9963	0.00248	2.719	0.00	118.59	0.00
152	0.0025	0.0001	2.0007	1.9967	0.00273	3.542	0.03	118.62	-0.01
153	0.0050	0.0020	2.0007	1.9968	0.00298	4.619	0.20	118.79	-0.05
154	0.0196	0.0151	2.0007	1.9969	0.00445	5.316	1.10	119.69	-0.06
155	0.0476	0.0402	2.0007	1.9970	0.00725	5.528	2.78	121.37	-0.07
156	0.0783	0.0677	2.0007	1.9970	0.01033	5.601	4.55	123.14	-0.05
157	0.1151	0.1006	2.0007	1.9971	0.01400	5.641	6.65	125.24	-0.07
158	0.1667	0.1468	2.0007	1.9972	0.01917	5.669	9.39	127.98	0.00
159	0.2126	0.1880	2.0007	1.9973	0.02377	5.683	11.72	130.31	0.06
160	0.2593	0.2299	2.0007	1.9974	0.02844	5.692	14.04	132.63	0.06
161	0.3104	0.2757	2.0007	1.9975	0.03355	5.699	16.45	135.04	0.09
162	0.3334	0.2963	2.0007	1.9976	0.03585	5.702	17.54	136.13	0.06
163	0.3750	0.3337	2.0007	1.9976	0.04003	5.706	19.40	137.99	0.06
164	0.4286	0.3818	2.0007	1.9977	0.04539	5.710	21.70	140.29	0.07
165	0.5001	0.4460	2.0007	1.9978	0.05254	5.713	24.60	143.19	0.10
166	0.5556	0.4959	2.0007	1.9979	0.05810	5.716	26.81	145.40	0.07
167	0.6001	0.5358	2.0007	1.9980	0.06255	5.717	28.45	147.04	0.10
168	0.6876	0.6144	2.0007	1.9981	0.07131	5.720	31.70	150.29	0.01

calculando $|X|$, $|Y|$ e $|H|$ por consideração das constantes de protonação dos ligantes e as constantes de formação dos complexos binários. Isto corresponde a uma 1ª. aproximação muito boa, sem dúvida superior à utilizada em "BICO", para sistemas binários, onde se começa ignorando a formação de complexos. A análise gráfica foi feita com a sub-rotina "GRAF" desse programa que, se ainda não é completo, permite fazer todas as tarefas mais demoradas envolvidas no método gráfico. Não houve preocupação em realizar extrapolações precisas, uma vez que o único objetivo era ter uma idéia do modelo a considerar para o sistema e não, obter constantes finais. Apesar da dispersão dos pontos nas etapas finais do processo, foi possível concluir que o modelo mais razoável para iniciar o tratamento numérico seria considerar todas as combinações das espécies mistas com $i+j \leq 5$. Naturalmente, tomando o máximo de cuidado, poder-se-ia chegar a constantes que se aproximariam das obtidas pelo tratamento numérico.

Terminada esta fase preliminar, passou-se para a sub-rotina que grava os dados essenciais em fita (C_x , C_y , C_H e $\Delta E_{\text{parc.}}$ de todos os pontos experimentais, além do conjunto P_{β_r} , P_{β_s} e β_{ij}).

O prosseguimento da análise deu-se com o programa "MICO", que possui sub-rotina para transferir os dados da fita para a memória. Como $|X|$, $|Y|$ e $|H|$ não são gravadas, iniciou-se por recalculá-las, o que para o presente sistema leva vários minutos. O modelo incluindo todas as espécies com $i+j \leq 5$ mostrou-se apropriado, conduzindo a um conjunto de constantes, todas positivas e com um desvio padrão relativamente pequeno, considerando a complexidade do sistema. O ajuste aos dados experimentais foi muito bom e o gráfico dos desvios, de forma geral, não apresen -

tou tendências acentuadas. Fez-se nova correção nas concentrações de equilíbrio, agora considerando as espécies mistas. Nova regressão levou a um conjunto refinado de constantes.

Experimentou-se incluir ou excluir diversas espécies para verificar a validade do modelo. A exclusão de qualquer espécie provoca uma piora no ajuste com os dados experimentais. A consideração de espécies com $i + j = 6$ resulta em constantes fracas ou mesmo negativas para essas espécies, sem que haja uma melhora significativa no ajuste ou no coeficiente de correlação. A título de exemplo, incluiu-se na Tabela 8 o caso mais favorável, em que se considera a formação da espécie $|\text{Cd}(\text{N}_3)_5\text{SCN}|^{4-}$. O $\bar{\alpha}$ para esta espécie é de apenas 0,74%, ou seja, a faixa de concentração explorada quase não provê informação sobre esta espécie. Só um estudo em força iônica mais elevada poderia confirmar sua formação com maior segurança.

As constantes finais adotadas para o sistema são as da Tabela 8, considerando $2 \leq i + j = 5$. Com estas constantes, e as anteriormente apresentadas para os sistemas binários nas Tabelas 3 e 5 foram calculadas as concentrações de equilíbrio, bem como os desvios incluídos na Tabela 7. Para apresentar os desvios em forma gráfica, e de maneira conjunta para todas as séries, recorreu-se ao artifício de colocá-los superpostos a coordenadas de $|X|$ vs. $|Y|$, conforme mostra a Figura 12. Isto corresponde a considerar o desvio nulo exatamente na posição $|X|$ e $|Y|$ correspondente ao dado experimental e, somar a ele o desvio em escala apropriada, no sentido das ordenadas.

O ajuste encontrado para o modelo proposto foi muito bom. Duas regiões pequenas apresentaram um desvio algo maior e foram rejeitadas, conforme se constata na Figura 12. O des-

Tabela 8. Constantes dos complexos mistos do sistema Cd(II)/N₃⁻/SCN⁻, em terceira aproximação, considerando β₅₁ e constantes finais (sem β₅₁).

Considerando β ₅₁			Constantes Finais		
β11	6.3246E	02	β11	6.0679E	02
S	7%	4.190E 01	S	7%	4.221E 01
αm		3.10%	αm		2.95%
β12	3.3672E	03	β12	3.3711E	03
S	7%	2.433E 02	S	8%	2.545E 02
αm		8.99%	αm		8.98%
β13	1.2448E	03	β13	1.3039E	03
S	28%	3.437E 02	S	28%	3.598E 02
αm		3.09%	αm		3.25%
β14	1.8862E	03	β14	1.8347E	03
S	7%	1.331E 02	S	8%	1.388E 02
αm		5.83%	αm		5.73%
β21	4.2201E	03	β21	4.8347E	03
S	10%	4.222E 02	S	6%	2.942E 02
αm		4.82%	αm		5.50%
β22	5.5907E	03	β22	5.0365E	03
S	13%	7.407E 02	S	15%	7.420E 02
αm		4.01%	αm		3.66%
β23	1.1414E	04	β23	1.1787E	04
S	3%	3.828E 02	S	3%	3.881E 02
αm		7.89%	αm		8.39%
β31	1.7864E	04	β31	1.4952E	04
S	11%	2.009E 03	S	6%	8.346E 02
αm		9.36%	αm		7.84%
β32	1.6103E	04	β32	1.6441E	04
S	5%	8.152E 02	S	5%	8.192E 02
αm		5.48%	αm		5.72%
β41	1.6299E	04	β41	2.1217E	04
S	20%	3.264E 03	S	3%	6.487E 02
αm		5.73%	αm		7.47%
β51	2.5209E	03			
S	62%	1.556E 03	Sy	0.00736958	
αm		0.74%	R	0.99993955	
			Rc	0.99993520	
Sy	0.00703283		# pontos	150.0000	
R	0.99994466		Media/mV	-0.0097	
Rc	0.99994018		S	0.0914	

Dados excluidos
i= 67 ate i= 72
i=104 ate i=108

Figura 12. Desvios entre os ΔE medidos e calculados com as constantes finais do sistema $\text{Cd(II)/N}_3^-/\text{SCN}^-$. As retas indicam a posição correspondente ao desvio nulo.

vio padrão dos 150 pontos relativos às sete séries consideradas em conjunto, foi de 0,09 mV. O número total de pontos experimentais considerados sobe a 230, incluindo os sistemas binários, sendo que para estes, os desvios padrões foram menores que 0,04 mV.

Na Tabela 8 pode-se verificar também que os $\bar{\alpha}$ (ou α_m) são sempre bastante baixos, revelando a dificuldade desses estudos. Isto decorre do fato de o íon metálico estar distribuído, simultaneamente entre 20 espécies complexas, presentes em diferentes proporções. Em média, o $\bar{\alpha}$ deve situar-se, portanto, ao redor de 5%. São as três espécies mais fracas apresentaram $\bar{\alpha}$ entre 3 e 5%. Todas as demais apresentaram $\bar{\alpha}$ entre 5 e 9%, indicando uma adequada distribuição dos dados experimentais.

As constantes globais e parciais de todos os equilíbrios do sistema encontram-se reunidas na Figura 13, numa disposição muito conveniente. Examinando os sentidos das setas, que indicam a direção em que o logaritmo da constante é positivo, observa-se que as setas apontam sempre para a formação das espécies mistas. Isto, por si só, não é uma prova de que os complexos mistos são mais fortes que os binários correspondentes, uma vez que a probabilidade estatística da formação das espécies mistas é maior⁽¹²⁸⁾.

Para poder comparar as estabilidades dos complexos ternários com as dos binários, é conveniente considerar constantes K_M , adimensionais, de formação de um mol de complexos misto a partir dos complexos binários com o mesmo número de coordenação. Para o equilíbrio:

Figura 13. Logaritmos das constantes de estabilidade globais e parciais dos equilíbrios do sistema $\text{Cd(II)}/\text{N}_3^-/\text{SCN}^-$.

As setas indicam o sentido em que o $\log K$ correspondente é positivo.

tem-se:

$$K_{M(ij)} = \frac{\beta_{ij}}{\beta_{no}^{i/n} \cdot \beta_{On}^{j/n}} \quad \text{eq. 56}$$

A contribuição estatística pode ser obtida pela avaliação do coeficiente binomial:

$$CB = \frac{n!}{i! j!} \quad \text{eq. 57}$$

e descontada de K_M , resultando a constante que mede a efetiva estabilização dos complexos mistos, K_E , definido por MARCUS⁽¹²⁸⁾.

$$K_E(ij) = \log K_{M(ij)} - \log CB_{ij} \quad \text{eq. 58}$$

Na Tabela 9 encontram-se os K_M e K_E do presente sistema. Apenas dois dos equilíbrios apresentam constantes de estabilização menores que um, sendo que o da espécie com dois tiocianatos e dois azotetos pode ser considerado unitário, dentro do erro experimental. Também aproximadamente unitária é a constante de estabilização dos complexos com um tiocianato e um ou dois azotetos. Todas as demais espécies mistas são estabilizadas em alguma extensão, com $K_E \leq 2,3$.

Até este ponto, o íon tiocianato foi representado sempre com o átomo do enxofre voltado para o íon metálico. Há, no entanto, evidências espectroscópicas de que a coordenação com o Cd(II) pode ocorrer tanto pelo lado do enxofre como do nitrogênio existindo, na verdade uma mistura das duas formas em solução⁽¹⁴⁸⁾ ou no complexo sólido $K_2 [Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O]$ ^(149,150), sendo que dados estruturais obtidos por raios-X indicam que o cádmio

TABELA 9

Constantes de estabilização dos complexos mistos do sistema $\text{Cd(II)/N}_3^-/\text{SCN}^-$, a $25,0^\circ\text{C}$, $I = 3,0\text{M}$ (NaClO_4).

Espécie	$\log K_{M(ij)}$	$\log K_{E(ij)}$
$[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{SCN})]$	0,332	0,031
$[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{SCN})_3]^-$	0,665	0,179
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})]^-$	0,495	0,018
$[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{SCN})_3]^{2-}$	0,464	-0,139
$[\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{SCN})_2]^{2-}$	0,748	-0,030
$[\text{Cd}(\text{N}_3)(\text{SCN})_4]^{3-}$	0,912	0,213
$[\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{SCN})_3]^{3-}$	1,357	0,357
$[\text{Cd}(\text{N}_3)_3(\text{SCN})_2]^{3-}$	1,139	0,139
$[\text{Cd}(\text{N}_3)_4(\text{SCN})]^{3-}$	0,887	0,188

se encontra envolvido por 4 átomos de enxofre e 2 de nitrogênio¹⁵¹⁾ mistos, onde há íon de azoteto coordenados, há razões para crer que a coordenação do tiocionato pelo lado mais mole (em termos de ácidos duros e moles de Pearson), ou seja, pelo enxofre, seja favorecida.

O presente sistema é um bom exemplo para demonstrar o fato bem conhecido de que o conceito de ácidos duros e moles é relativo e insuficiente para prever a estabilidade dos complexos, pois o íon de cádmio (ácido mole) deveria coordenar mais fortemente com o tiocianato (base mole) que com o azoteto (base de características intermediárias). O fator que leva em conta a "força" da interação para os ácidos e bases de Lewis envolvidas tem que ser considerado para explicar a estabilidade dos complexos formados⁽¹⁵²⁾.

Maiores detalhes sobre a química de coordenação do íon azoteto e do íon tiocianato podem ser encontrados na literatura⁽¹⁵³⁻¹⁵⁵⁾.

Para completar o estudo do sistema, apresentam-se os diagramas tridimensionais da distribuição de todas as espécies formadas, na Figura 14 (incidentalmente, o tiocianato e o azoteto encontram-se em lados opostos, nas Figuras 13 e 14). Esta forma inovadora de apresentação gráfica permite uma clara visão de todo o sistema e dispensa considerações adicionais.

Dados semi-quantitativos sobre a composição do sistema em determinados valores de $|X|$ e $|Y|$ podem ser mais facilmente extraídos das curvas equiporcentuais, apresentadas nas Figuras 15 a 18.

Devido ao elevado número de espécies mistas, tem-se a impressão de que a contribuição destas espécies é pequena. Na

FIGURA 14 - Representação tridimensional da distribuição das espécies do sistema $\text{Cd(II)}/\text{N}_3^-/\text{SCN}^-$

Figura 15. Curvas equiporcentuais do sistema $\text{Cd(II)/N}_3^-/\text{SCN}^-$, α_{00} , α_{23} , α_{31} , α_{05} .

Figura 16. Idem figura 15, α_{01} , α_{04} , α_{10} , α_{12} , α_{40} e α_{41} .

Figura 17. Idem figura 15, α_{02} , α_{14} , α_{20} , α_{21} e α_{50}

Figura 18. Idem figura 15, α_{03} , α_{11} , α_{13} , α_{22} , α_{30} e α_{32} .

verdade, quando a concentração de ambos os ligantes é superior a 1M, praticamente todo o cádmio está presente na forma de complexos mistos. Isto pode ser visto claramente na Figura 19, que apresenta os somatários das contribuições de cada sistema binário e o somatório das contribuições dos complexos mistos.

Figura 19. Somat6rios das contribuic6es das esp6cies bin6rias e mistas.

III

AUTOMAÇÃO DE UM SISTEMA ELETROANALÍTICO E SUA APLICAÇÃO
À CRONOCOULOMETRIA

III.1 - AUTOMAÇÃO EM ANÁLISE ELETROQUÍMICA

Ao lado da aplicação dos métodos eletroquímicos em estudos fundamentais, seu uso analítico, no âmbito da química eletroanalítica, reveste-se da maior importância. Progressos expressivos são registrados em recentes revisões no campo da potenciomетria com eletrodos íon-seletivos⁽¹⁵⁶⁾, da voltametria⁽¹⁵⁷⁾ e da amperometria⁽¹⁵⁸⁾.

Conseguir crescente sensibilidade e seletividade, melhor precisão e exatidão, maior rapidez e menor custo nas análises constitui desafio permanente para o Químico Analítico. Na química eletroanalítica, contribuições surgem tanto do aproveitamento de novos processos químicos e novos transdutores eletroquímicos, como do desenvolvimento de nova instrumentação ou técnicas de medida ou do seu aperfeiçoamento, no que a quimiometria e a automação vem tendo participação cada vez mais significativa. Existe publicada na literatura, uma excelente revisão sobre a automação de análises eletroquímicas, apresentada em duas partes^(8, 9), onde aspectos quimiométricos da análise de dados também são discutidos. Também em livro mais genérico sobre automação de análises químicas⁽¹⁵⁹⁾, os métodos eletroanalíticos são considerados. Nesta referência, bem como na literatura química em geral, a palavra automação é usada com frequência para indicar qualquer mecanização ou substituição de esforço humano⁽⁸⁾, mesmo quando a definição da IUPAC para automação não é satisfeita⁽¹⁶⁰⁾. Uma característica comum à maioria dos trabalhos recentes sobre

automação de análises eletroquímicas, bem como dos instrumentos comerciais, é a utilização de micro-processadores. Algumas aplicações e as vantagens decorrentes do uso de microprocessadores em instrumentos eletroanalíticos foram apresentadas por BOND e col.^(161, 162). Um sistema capaz de executar todo um repertório de técnicas eletroquímicas foi parcialmente descrito por FAULKNER e col.⁽⁷⁾ e designado de instrumento cibernético. Uma versão comercial deste instrumento é oferecida pela BAS-Bioanalytical Systems, qual seja, o BAS-100. Também o PARC-384B oferece múltiplas técnicas voltamétricas selecionáveis por "Software", bem como o Metrohm 646 VA-Processor.

Entre as técnicas voltamétricas e polarográficas, as mais usadas atualmente são as de pulso⁽¹⁶³⁾ com destaque para a polarografia de pulso diferencial, sendo que mais recentemente vem adquirindo importância também a polarografia de onda quadrada⁽¹⁶⁴⁾, que oferece atrativo de rapidez, sendo possível obter uma onda completa em cada gota de mercúrio. A técnica da cronocoulometria, considerada "a técnica faradaica por excelência" para o estudo exato e sensível de excessos de superfície⁽¹⁶⁵⁾, com grande número de aplicações neste campo do estudo de adsorção⁽¹⁶⁶⁾ bem como no estudo da cinética de reações de eletrodo⁽¹⁶⁷⁾ não tem sido usada com fins analíticos, talvez por sua menor sensibilidade a baixas concentrações de material eletroativo em solução e por não apresentar algum tipo de "onda" completa, quando comparada às demais técnicas de pulsos. Estas limitações podem, no entanto, ser superadas, como será demonstrado mais em frente.

A disponibilidade da técnica da cronocoulometria representava condição necessária para o prosseguimento das pesquisas de adsorção de cátions metálicos induzida por aminas e outros ligam

tes no IQ-USP. Estudos anteriores com participação de pesquisadores do IQ-USP⁽⁴⁶⁻⁵⁰⁾ foram realizados no Caltech, Califórnia, EUA, nos laboratórios do Prof. ANSON, um dos introdutores da técnica, ou com instrumentação adaptada para este propósito⁽⁵¹⁾, com a qual a obtenção de resultados era extremamente lenta e laboriosa. Com a chegada do computador de mesa HP-9825 e do voltímetro de sistema HP-9837, construiu-se uma interface, ligada ao voltímetro, que comandava a aplicação do degrau de potencial pelo PAR-170. Este passo foi importante, porque a aquisição de dados passou a ser feita pelo computador, eliminando a etapa mais laboriosa do procedimento anterior⁽⁵¹⁾. A maior limitação restante estava na impossibilidade de programar os potenciais a serem aplicados aos eletrodos a partir de "software". Só era possível aplicar degraus de potencial entre dois valores fixos, ajustados manualmente.

Ao procurar remover essa limitação, optou-se por construir um conjunto de interfaces e circuitos eletrônicos apropriado não só para a realização automática de medidas cronocoulométricas, como de muitas outras técnicas eletroanalíticas, utilizando o mesmo "hardware" e trocando apenas o "software". Isto se justifica porque, apesar de já existirem instrumentos comerciais com recursos iguais ou mesmo superiores para as técnicas polarográficas de pulso (por exemplo, o BAS-100, o PARC-384B e o Metrohm 646 VA-Processor), apenas o BAS-100 inclui a cronocoulometria em seu repertório e, assim mesmo, com recursos limitados e padronizados, sem a flexibilidade e tampouco com os aperfeiçoamentos introduzidos no sistema aqui descrito. Naturalmente que uma parte das inovações e aperfeiçoamentos poderia ser introduzida por simples alteração do "software", pelos fabricantes. Geralmente is-

to não pode ser feito pelo usuário porque o "software" de produtos comerciais é "fechado", ou seja, os programas-fonte e sua respectiva documentação são cuidadosamente guardados pelo fabricante, pois trata-se do seu maior investimento, já que o desenvolvimento de "software" (programas) para um instrumento é, em geral, muito mais caro que o do "hardware" (construção do protótipo do instrumento).

Os instrumentos eletroanalíticos com microprocessador, assim como outros instrumentos comerciais computadorizados podem ser encarados, por esta razão, como "caixas pretas", dentro das quais não se sabe exatamente o que ocorre e cujas ações só se pode controlar ou programar até certo ponto. Felizmente, os fabricantes costumam especificar o que esses instrumentos fazem (sem dizer necessariamente como) o que já é satisfatório aos inúmeros usuários que usam o instrumento dentro das especificações, caso em que os resultados são, quase sempre, confiáveis.

Aos que desejam ou necessitam fazer modificações, as barreiras são praticamente intransponíveis, fora de certos limites, sendo preferível, em muitos casos como o presente, elaborar todo o "software" a partir da estaca zero. Apesar do esforço requerido, é a única maneira de assegurar perfeito domínio sobre todo o funcionamento do sistema e garantir a possibilidade de introduzir modificações e aperfeiçoamentos, sempre que necessário.

O material apresentado em seguida restringe-se, praticamente, à cronocoulometria, por ser a técnica que mereceu maior atenção e ofereceu maiores possibilidades para introdução de inovações. Trata-se, também, da técnica mais complexa quando comparada às técnicas voltamétricas de pulso em uso analítico, para as quais a elaboração do "software" não deverá apresentar difi-

culdades maiores, quando se quiser implantá-las e o "hardware" não necessitará de modificações.

Antes da apresentação do sistema eletroquímico, será dada uma breve introdução à cronocoulometria.

III.2 - FUNDAMENTOS DA CRONOCOULOMETRIA

Esta técnica envolve a medida da carga eletrônica que flui para um eletrodo, em função do tempo, após a aplicação de um degrau de potencial. O degrau pode ser simples ou duplo, tendo-se, respectivamente, a cronocoulometria de degrau simples de potencial (CCDSP) e de degrau duplo de potencial (CCDDP). Será dada a seguir uma descrição sucinta destas técnicas, quando aplicadas à adsorção de reagentes. Maiores detalhes poderão ser encontrados na literatura^(165,167-171). A descrição é praticamente idêntica à apresentada anteriormente⁽⁵¹⁾.

III.2.1 - Cronocoulometria de degrau simples de potencial

Considere-se o caso de uma solução contendo o reagente O, em equilíbrio com O adsorvido num eletrodo mantido no potencial E_1 , eletroativo em ambas as condições e não adsorvido na forma reduzida R:

Na CCDSP, o potencial E_1 , no qual não ocorre reação eletroquímica, é alterado subitamente para E_2 , suficientemente negativo para reduzir imediatamente o filme de O_{ads} e todo O_{sol} que alcance o eletrodo por difusão. Ao invés de registrar-se o transiente de corrente-tempo (como na cronoamperometria), integra-se esta corrente eletronicamente, resultando uma curva de carga-tempo (Q vs. t).

Pode-se distinguir três processos contribuindo para esta carga: a redução do filme de adsorção, a alteração da carga da dupla camada elétrica, dce, resultante da mudança do potencial, e a redução de O , que chega por difusão. Os dois primeiros processos são independentes do tempo, pois ocorrem no instante da mudança do potencial. Se o terceiro processo for controlado por difusão linear semi-infinita (isto é, o eletrodo é plano, não ocorrem reações químicas e a concentração de material eletroativo na superfície do eletrodo é zero), pode ser expresso pela equação de Cottrell integrada. Adicionando-se a ela a contribuição dos outros dois processos, resulta, para eletrodo de 1cm^2 de área:

$$\begin{aligned}
 Q(t) &= \frac{2n F D_o^{1/2} C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + nF\Gamma_o + Q_{dc} \\
 &= k t^{1/2} + nF\Gamma_o + Q_{dc}
 \end{aligned}
 \tag{eq. 59}$$

onde $Q(t)$ é a carga que fluiu pelo eletrodo, até o tempo t (s), medida em coulombs, D_0 é o coeficiente de difusão (cm^2s^{-1}), C_0 a concentração analítica da espécie eletroativa O (mol cm^{-3}) e Γ_0 , o seu excesso superficial (mol cm^{-2}), os demais símbolos tem significado usual.

Englobando os termos invariáveis em cada experiência numa constante k , fica claro que $Q(t)$ é função linear de $t^{1/2}$. A inclinação da reta, k (coeficiente angular) é diretamente proporcional à concentração analítica C_0 , podendo ser usada, portanto, para fins analíticos. A razão para este fato ser pouco explorado será vista posteriormente. A intersecção da reta com o eixo das ordenadas (coeficiente linear) corresponde a $Q_{dc} + nF\Gamma_0$. A CCDSF permite, desta forma, medir Γ_0 , desde que se avalie Q_{dc} com um "branco" apropriado (mesma solução, na ausência do adsorvente) ou por outro método. Pode-se visualizar melhor o processo, examinando as curvas a, b e c da Figura 20 (as curvas a', b', e c' referem-se à CCDDP).

Para eletrodos esféricos, como o EGPM, a equação 59 também é aplicável desde que se mantenha $t < 0,5\text{s}$.

III.2.2 - Cronocoulometria de degrau duplo de potencial

A avaliação independente de Q_{dc} , necessária na CCDSF, além de requerer maior trabalho experimental, pode acarretar erros. Por um lado, quando $nF\Gamma_0 < Q_{dc}$, pequenos erros na medida de Q_{dc} podem ocasionar grandes mudanças relativas em Γ_0 . Por outro lado, quando há forte adsorção, o Q_{dc} avaliado com um "bran

FIGURA 20 - Cronocoulometria de degrau duplo de potencial: a) Na ausência de corrente faradaica e de adsorção; b) na presença de corrente faradaica e ausência de adsorção; c) na presença de corrente faradaica e adsorção dos reagentes.

co", pode ser diferente daquele que aparece efetivamente, na presença da adsorção.

A CCDDP veio permitir a medida de Q_{dc} e $N\Gamma_0^m$ numa única experiência, trazendo considerável melhora na precisão e eliminando os problemas mencionados. Na CCDDP, tudo se passa como na CCDSF, só que após um tempo τ de aplicação de E_2 , o potencial retorna para E_1 . Nesta condição, o material reduzido durante o tempo τ é re-oxidado, com o que a corrente faradaica passa a circular no sentido inverso, e a carga acumulada até o tempo τ começa a diminuir.

Na ausência de material eletroativo e de adsorção, a mesma carga Q_{dc} necessária para passar de E_1 para E_2 , seria dispendida no sentido inverso, ao retornar o potencial E_1 (Fig. 20a e 20a'). Na ausência de adsorção, mas na presença de corrente faradaica, a carga, antes e depois do retorno do potencial pode ser calculada por:

$$Q(\tau) = k \tau^{1/2} + Q_{dc} \quad \text{eq. 60}$$

$$Q(t > \tau) = k |t^{1/2} - (t - \tau)^{1/2}| \quad \text{eq. 61}$$

Conforme seria de se esperar, na eq. 61 não aparece Q_{dc} porque o potencial retornou ao valor inicial. A carga líquida $Q_r = Q(\tau) - Q(t > \tau)$, passada quando $t > \tau$, é dada por:

$$Q_r = K\theta + Q_{dc}, \text{ sendo } \theta = (t - \tau)^{1/2} + \tau^{1/2} - t^{1/2} \quad \text{eq. 62}$$

O gráfico de Q_r vs. θ é, portanto, também uma reta, com intersecção Q_{dc} e inclinação k , tal como $Q_{(t < \tau)}$ vs. $t^{1/2}$.

Na presença de adsorção é necessário levar em conta o

aumento da quantidade disponível de R que pode ser re-oxidado, proveniente de redução de O_{ads} . A equação que considera esta situação é a seguinte:

$$Q_r = k\theta + nF\Gamma_o \left| 1 - \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} \right| + Q_{dc} \quad \text{eq. 63}$$

Pode-se tornar esta equação adimensional dividindo-a pela carga $Q_c (= k\tau^{1/2})$, resultante da redução do material que chega por difusão na etapa inicial. Assim:

$$\frac{Q_r - Q_{dc}}{Q_c} = \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + \frac{nF\Gamma_o}{Q_c} \left| 1 - \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} \right| \quad \text{eq. 64}$$

Já foi demonstrado⁽¹⁶⁹⁾ que, dentro do intervalo de tempo normalmente usado na cronocoulometria, um gráfico de $1 - \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2}$ vs. $\frac{\theta}{\tau^{1/2}}$ é praticamente linear. Pode-se simplificar, portanto, a eq. 64 introduzindo os coeficientes da reta $a_1 \left(\frac{\theta}{\tau^{1/2}} \right) + a_o$, ajustada por regressão linear (valores típicos de a_o e a_1 são -0,0688 e 0,970):

$$\begin{aligned} \frac{Q_r - Q_{dc}}{Q_c} &= \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + \frac{nF\Gamma_o}{Q_c} \left(a_1 \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + a_o \right) = \\ &= \left(1 + a_1 \frac{nF\Gamma_o}{Q_c} \right) \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + \frac{nF\Gamma_o}{Q_c} a_o \end{aligned} \quad \text{eq. 65}$$

Pode-se escrever a eq. 63 da seguinte maneira:

$$Q_r = k(1 + a_1) \frac{nF\Gamma_o}{Q_c} \theta + a_o nF\Gamma_o + Q_{dc} \quad \text{eq. 66}$$

Desta forma, a reta ajustada a Q_r vs. θ tem uma inclinação $I_r = k(1 + \frac{a_1 n F \Gamma_o}{Q_c})$ e uma interseção ${}^0Q_r = Q_{dc} + a_o n F \Gamma_o$, enquanto a reta ajustada na etapa de ida, na presença de adsorção de O , tem uma inclinação $I = k$ e uma interseção ${}^0Q = Q_{dc} + n F \Gamma_o$.

A quantidade de O_{ads} pode ser calculada das intersecções destas retas:

$$n F \Gamma_o = \frac{{}^0Q - {}^0Q_r}{1 - a_o} \quad \text{eq. 67}$$

e a carga da dupla camada, através de:

$$Q_{dc} = \frac{{}^0Q_r - a_o {}^0Q}{1 - a_o} \quad \text{eq. 68}$$

Para verificar a consistência interna dos cálculos e a inexistência de problemas com os dados, pode-se calcular um coeficiente angular I' , referente à primeira etapa, a partir do I_r da etapa de retorno, através da expressão:

$$I' = \frac{I_r}{1 + \frac{a_1 n F \Gamma_o}{Q_c}} \quad \text{onde } Q_c = Q_{(\tau)} - {}^0Q \quad \text{eq. 69}$$

A obtenção de um $I' = I$ é indicativa de que não houve problemas na análise dos dados. O aspecto dos sinais de excitação e resposta usados na cronocoulometria, além das curvas resultantes da análise dos dados, já foi ilustrado na Figura 20.

A escala de tempo usada em medidas cronocoulométricas de adsorção situa-se entre 20 e 100 ms. Tempos mais longos, apesar de abrandarem os requisitos da instrumentação, provocam maiores erros nas extrapolações das retas a $t=0$. Para fins analíti