

ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO EQUILÍBRIO EBT – COMPLEXOS MY

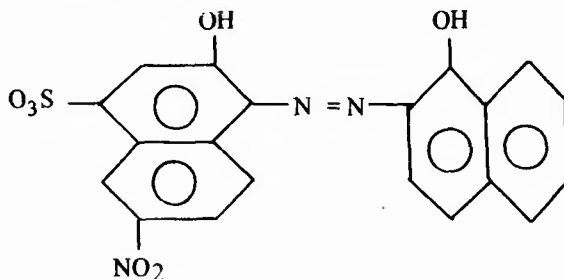
FRANCISCO DE OLIVEIRA MAGALHÃES
Prof. Assistente do Dep. de Química da
UFRPE.

Na presença de EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) a reação de complexação de íons metálicos com indicadores metacrômicos não é completa. A partir desta propriedade, propõe-se um método espectrofotométrico para a determinação da constante de equilíbrio de quelatos metálicos com indicadores metacrômicos, usando as leituras de absorção de soluções que contenham concentrações constantes de agentes complexantes e do indicador e concentrações variáveis de íons metálicos.

INTRODUÇÃO

O eriochrome black T (EBT) ou negro de eriocromo é um corante azo, comumente usado na forma de sal sódico.

Sua estrutura é a seguinte:



3 – hidroxí – 4 (1 – hidroxí – 2) – naftalenil – azo – 7 – nitro – 1 - ácido naftaleno – sulfônico.

O EBT possui a propriedade de formar quelatos metálicos, na faixa de pH de 8,0 a 10,5, de acordo com estudos de diversos autores, tais como FLSCHKA², YOUNG¹⁰, DIEHL¹ e KODOMA^{4 5 6 7 8}.

Se uma solução contiver outros agentes complexantes, como EDTA (ácido etilenodiaminatetracético) ou CYDTA (ácido cicloexanodiaminotetracético), a reação de complexação do EBT com íons metálicos não é completa.

A fração do complexo EBT-metal formada, depende das concentrações dos complexantes acrescentados, a um determinado pH.

O presente trabalho se propõe estudar a reação de complexação do EBT com quelatos do tipo MY.

M, representa um íon metálico qualquer e, Y, um agente complexante que poderia ser o EDTA ou um composto semelhante.

Antes de iniciar o estudo acima proposto, serão apresentadas algumas propriedades do EBT.

PROPRIEDADES DO ERIOCROMO

O EBT é vermelho em soluções com valores de pH abaixo de 8,0, alaranjado em soluções com valores de pH acima de 10,5 e azul no intervalo do pH de 8,0 – 10,5.

O máximo de absorção desse corante, se encontra na faixa visível, 615mm, para a faixa de pH de 8,0 – 10,5.

A mudança de cor do corante, de vermelho para azul, é considerada ligada à ionização de um dos grupos fenólicos. A passagem de azul para alaranjado, a pH maiores do que 10,5, corresponde à ionização do segundo grupo fenólico.

O EBT é um triácido. Os hidrogênios ácidos estão ligados, respectivamente, aos grupos sulfônicos fenólicos.

O grupo sulfônico é um ácido forte e não apresenta interesse direto no funcionamento do EBT como indicador metalcrômico.

Os hidrogênios fenólicos são importantes, em soluções básicas, nas quais a interação metal-EBT ocorre.

A determinação das constantes de dissociação dos dois grupos fenólicos pode ser realizada espectrofotometricamente.¹

Com essa finalidade, pode-se preparar uma série de soluções em que a concentração do EBT permaneça constante, variando-se apenas o pH. Cada uma das soluções é, então, lida a 615mm.

A absorção a 615 nm é levada a um gráfico, em função do pH (gráfico 1).

O ponto médio da porção esquerda da curva representa o pK_2 . O ponto médio da porção direita da curva representa o pK_3 .

Através do método proposto, os valores de pK_2 e pK_3 são, respectivamente 6,91 e 11,50.

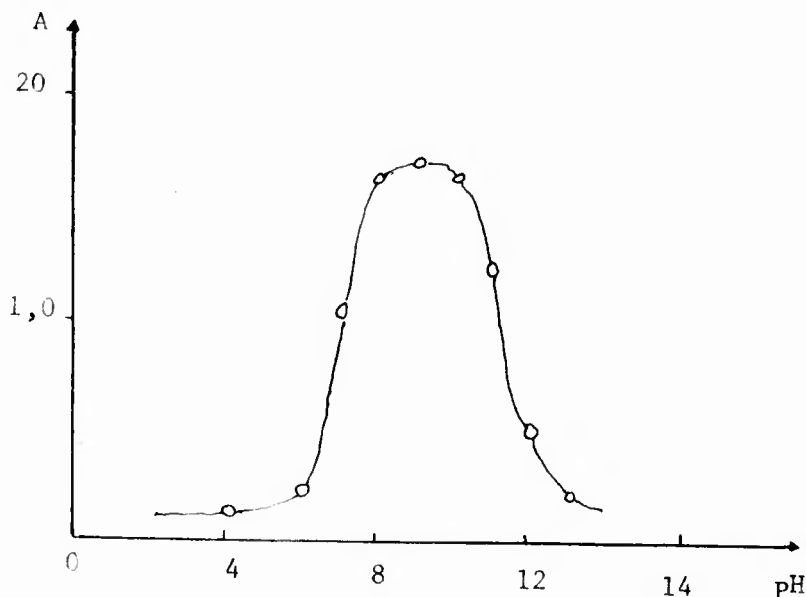


Gráfico 1 - Determinação de K_2 e K_3 de EBT

ASPECTOS QUANTITATIVOS DO EQUILÍBRIO ENTRE O EBT E OS COMPLEXOS MY

A reação de substituição entre EBT e os complexos do tipo MY, pode ser representada, de um modo geral, por:



D, na reação (1), representa o corante EBT. As cargas deixam de ser representadas por uma questão de simplificação.

A constante do equilíbrio da reação (1) tem o seguinte aspecto:

$$K = \frac{[MD] [Y] l}{[D] [MY] t} \quad (2)$$

O índice (l), refere-se às frações não dissociadas de D e Y. O índice t, indica a concentração total do complexo MY.

A expressão (2) pode ser transformada numa equação, na qual as concentrações de D e MD são substituídas por leituras de absorção. Essas modificações são apresentadas em seguida.

O EBT é um triácido que pode ser representado por H_3D .

As equações de dissociação de H_3D serão:



Na faixa da pH 8,50 – 10,0, somente os equilíbrios (4) e (5) são significativos. A reação (3) representa a dissociação do hidrogênio do grupo sulfônico, um ácido forte.

A concentração analítica do EBT será, então:

$$C_{EBT} = [H_2D] + [HD] + [D] + [MD] \quad (6)$$

As concentrações da expressão (6) podem ser transformadas, em função de D, do seguinte modo:

$$[HD] = \frac{[D] [H]}{K_3} \quad (7)$$

$$[H_2D] = \frac{[HD] [H]}{K_2} \quad (8)$$

ou ainda:

$$[H_2D] = \frac{[D] [H]^2}{K_2 K_3} \quad (9)$$

Substituindo em (6) as equações (7) e (9), teremos:

$$C_{EBT} = [D] + \frac{[D] [H]}{K_3} + \frac{[D] [H]^2}{K_2 K_3} + MD \quad (10)$$

ou ainda:

$$C_{EBT} = [D] \left\{ 1 + \frac{[H]}{K_3} + \frac{[H]^2}{K_2 K_3} + [MD] \right\} \quad (11)$$

O termo entre colchetes, na expressão (11), depende da concentração de H e das constantes de dissociação, do EBT.

Segundo KOLTHOFF⁹, a expressão citada acima pode ser substituída por α_{EBT} .

A equação (11) reduz-se, então, a:

$$C_{EBT} = [D] \alpha_{EBT} + [MD] \quad (12)$$

A concentração de EBT não complexado será:

$$[D]_1 = [D] \alpha_{EBT} \quad (13)$$

O complexante Y poderá ser o EDTA ou CyDTA. Em ambos os casos, tem-se o tetrácido, H_4Y .

A concentração analítica de H_4Y será:

$$C_Y = [Y] + [H_4Y] + [H_3Y] + [H_2Y] + [HY] + [MY_2] \quad (13.a)$$

Por um processo semelhante ao desenvolvido para H_3D , chega-se à expressão (14), que se refere à fração não complexada de Y.

$$[Y]_1 = [Y] \alpha_Y \quad (14)$$

Para um caso geral, em que Y forme complexos com M, de acordo às reações abaixo:



A concentração total de M e Y complexados pode ser representada por:

$$[MY]_t = [MY] + [MY_2] \quad (17)$$

ou ainda usando-se as expressões das constantes de equilíbrio de (15) e (16):

$$[MY] = K_{MY} [M] [Y] \quad (18)$$

$$[MY_2] = K_{MY_2} \cdot K_{MY} [M] [Y]^2 \quad (19)$$

$$[MY]_t = K_{MY} [M] [Y] + K_{MY_2} K_{MY} [M] [Y]^2 \quad (20)$$

ou ainda:

$$[MY]_t = K_{MY} [M] [Y] \{ 1 + K_{MY_2} [Y] \} \quad (21)$$

Da equação (14) tem-se:

$$[Y] = \frac{[Y]_1}{\alpha_Y} \quad (22)$$

Substituindo-se (22) em (20), tem-se:

$$[MY]_t = K_{MY} [M] [Y] \left\{ 1 + K_{MY_2} \frac{[Y] 1}{[Y]} \right\} \quad (23)$$

A complexação de EBT com o metal pode ser representada por:



A partir da expressão da constante de equilíbrio da reação (24), obtém-se:

$$[MD] = K_{MD} [M] [D] \quad (25)$$

Da substituição de (13), (23) e (25), em (21), resultará a expressão:

$$K = \frac{K_{MD} [M] [Y]^{\alpha_Y} [D]}{[D]^{\alpha_{EBT}} K_{MY} [M] [Y] \left\{ 1 + K_{MY_2} \frac{[Y] 1}{[Y]} \right\}}$$

ou ainda, simplificando os termos repetidos:

$$K = \frac{K_{MD} \alpha_Y}{K_{MY} \alpha_{EBT} \left\{ 1 + K_{MY_2} + \frac{[Y] 1}{[Y]} \right\}} \quad (26)$$

Supondo-se o caso mais simples, em que a reação $MY + Y = MY_2$ não ocorra, a expressão (26), reduz-se a:

$$K = \frac{K_{MD} \alpha_Y}{K_{MY} \alpha_{EBT}} \quad (26.1)$$

Reorganizando as equações (26) e (26.1) e tomando-se o logaritmo, tem-se:

$$\log \frac{[MD]}{[D] 1} = \log \frac{K_{MD} \alpha_Y}{K_{MY} \alpha_{EBT}} + \log \frac{[MY]_t}{[Y] 1} \quad (26.2)$$

O primeiro membro da equação (26.2) pode ser obtido a partir dos valores experimentais das leituras de absorção do complexo MD e do EBT não complexado.

A lei da aditividade das absorções permite escrever:

$$A = E_D [D]_1 + E_{MD} [MD] \quad (27)$$

Na expressão (27), E representa o coeficiente de extinção molar.

Para uma solução que não contenha íons metálicos livres, pode-se escrever:

$$A_D = E_D [D]_t = E_D \{ [D]_1 + [MD] \} \quad (28)$$

Numa solução com grande excesso de íons metálicos, a absorção será expressa por:

$$A_{MD} = E_{MD} [D]_t = E_{MD} \{ [D]_1 + [MD] \} \quad (29)$$

Combinando-se (27) e (28), tem-se:

$$A_D = E_D [D]_1 + E_D [MD]$$

$$- A = - E_D [D]_1 - E_D [MD]$$

$$[MD]_1 = \frac{A_D - A}{E_D - E_{MD}} \quad (30)$$

A combinação de (27) e (29) terá como resultado:

$$A = E_D [D]_1 + E_{MD} [MD]$$

$$- A_{MD} = E_{MD} [D]_1 - E_{MD} [MD]$$

$$[D]_1 = \frac{A - A_{MD}}{E_D - E_{MD}} \quad (31)$$

A divisão (30) por (31) dará a equação (32), em que as concentrações de MD e D são substituídas por leituras de absorção dos respectivos complexos:

$$\frac{[MD]}{[D]_1} = \frac{A_D - A}{A - A_{MD}} \quad (32)$$

Finalmente, a equação (26.2) poderá ser escrita da seguinte maneira:

$$\log \frac{A_D - A}{A - A_{MD}} = \frac{\log \frac{K_{MD}^{\alpha_Y}}{K_{MY}^{\alpha_{EBT}}}}{\log \frac{[MY]_t}{[Y]_1}} + \log \frac{[MY]_t}{[Y]_1} \quad (33)$$

A equação (33) sugere um método espectrofotométrico para a determinação da constante de equilíbrio do complexo MD e, também, da razão molar do mesmo composto.

O primeiro membro da equação (33) obtém-se a partir das leituras de absorção.

A constante de equilíbrio do complexo MY, K_{MY} , é fornecida, pela literatura sobre o assunto.⁵

O gráfico de $\log \frac{A_D - A}{A - A_{MD}}$ vs. $\log \frac{[MY]_t}{[Y]_1}$ é uma reta cuja inclinação representa a razão molar do composto MD³.

Quando o termo $\log \frac{[MY]_t}{[Y]_1}$ for igual a zero, a equação (33) se reduz a:

$$\log \frac{A_D - A}{A - A_{MD}} = \log \frac{K_{MD}^{\alpha_Y}}{K_{MY}^{\alpha_{EBT}}} \quad (34)$$

Se o termo K_{MY} for conhecido, a constante de equilíbrio do complexo MD, K_{MD} , pode ser calculada.

APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO

O método espectrofotométrico, sugerido neste trabalho, pode ser aplicado, preparando-se uma série de soluções de EBT, Y e M. As concentrações dos dois primeiros reagentes são mantidas constantes. Varia-se, apenas, a concentração de M.

As leituras de absorção são feitas num pH e num comprimento de onda previamente selecionados, de acordo com a espécie de metal e do agente complexante Y.

O valor de absorção A_D corresponde à solução em que o metal está ausente.

A leitura de absorção A_{MD} obtém-se para a solução com excesso de metal.

Tomando-se log de ambos os membros, tem-se:

$$\log K = \log C - m \log M - d \log D \quad (38)$$

Substituindo-se, em (38), o valor de C, obtido em (36), vem:

$$\log A = a + \log K + m \log M + d \log D \quad (39)$$

Os valores a, K e D são constantes; logo,

$$\lim_{[M]_0} \frac{d \log A}{d \log M} = m \quad (40)$$

O gráfico de log A versus log x é uma reta, com inclinação m

Na equação (33), log MY/Y varia em função da concentração do metal acrescentado. Logo, a equação (40) pode ser aplicada ao complexo Cu-EBT.

No gráfico 2.

$$\text{tg} = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

em que, x e y representam respectivamente abscissas e ordenadas.

No gráfico 2, tg = 1, o que indicava uma razão molar 1:1 para o complexo Cu-EBT.

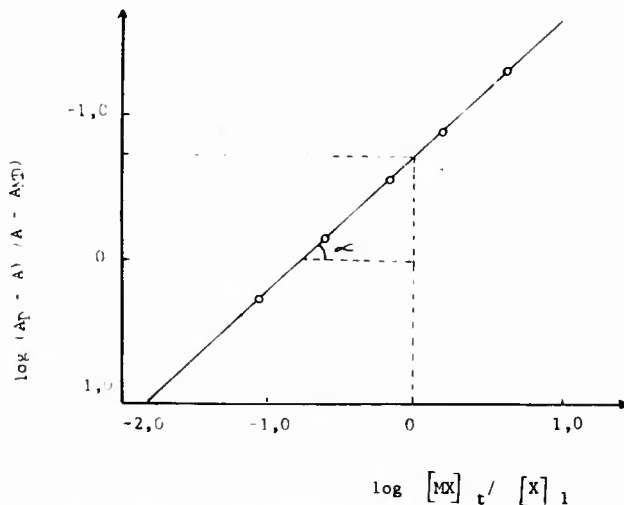


Gráfico 2 Razão log para a determinação da constante de equilíbrio Cu-CyDTA

CONSTANTE DE ESTABILIDADE DO COMPLEXO Cu-EBT

A constante do complexo Cu-EBT foi calculada aplicando-se à equação (34), os dados experimentais, representados no gráfico 2 e o valor de K_{MY} , citado em KODAMA⁵.

No gráfico 2, para $\log \frac{[MY]_t}{[Y]_1}$ igual a zero, $\log \frac{A_D - A}{A - A_{MD}}$ vale 0,75.

A constante K_{MY} é igual a $1,0 \times 10^{20,70}$. Para um valor de $pH = 10$, α_Y e α_{EBT} não são significativos para o cálculo em questão.

Desse modo, a partir da equação (34), tem-se:

$$\log K_{MD} = \log 1,0 \times 10^{20,70} + \log 0,75$$

$$K_{MD} = 10^{21,45} \quad \text{ou}$$

$$K_{MD} = 2,82 \times 10^{21}$$

RAZÃO MOLAR DO COMPLEXO Cu-EBT

A reação de formação do complexo metal-EBT, MD, pode ser representada, genericamente, por:



Os símbolos M, D e C, significam, respectivamente, metal, eriocromo e complexo metálico formado.

O termo C pode ser substituído por medidas de absorção, A.

$$A = aC \quad (36)$$

O fator de conversão, a, é o coeficiente de extinção molar.

A constante de formação do complexo, C, é dada por:

$$K = \frac{[C]}{[M]^n [D]^d} \quad (37)$$

Para concretizar a aplicação do método, são apresentados, em seguida, alguns dados experimentais, adaptados das publicações de KODOMA⁵ e DIEHL¹.

Soluções

EBT	$1,25 \times 10^{-5} \text{M}$
CYDTA	$2,50 \times 10^{-2} \text{M}$
CU(II)	$2,00 \times 10^{-3} \text{M} - 2,0 \times 10^{-2} \text{M}$

As leituras de absorção foram feitas a pH 10 e num comprimento de onda de 620 nm.

Na tabela 1, são apresentados os dados experimentais obtidos.

Tabela 1 – Valores de absorção obtidos na aplicação do método

Referência	$M \times 10^{-3}$	A	$A_D - A$	$A - A_{MD}$
1	0	1,60	—	1,37
2	2,0	1,12	0,48	0,89
3	5,0	0,80	0,80	0,57
4	10	0,51	1,09	0,28
5	15	0,38	1,22	0,15
6	20	0,23	1,31	0,06

Tabela 2 – Cálculo dos pontos do gráfico 2

Ref.	$M \times 10^{-3}$	$MY \times 10^{-3}$	$Y \times 10^{-3}$	$\log \frac{[MY]}{[Y]}$	$\log \frac{[MD]}{[D]}$
1	2,0	2,0	23	-1,06	-0,268
2	5,0	5,0	20	-0,60	0,15
3	10	10	15	-0,18	0,59
4	15	15	10	0,18	0,91
5	20	20	5	0,60	1,34

CONCLUSÕES

O equilíbrio eriocromo-quelatos metálicos pode ser usado como método espectrofotométrico para determinar a constante de equilíbrio e a razão molar dos complexos EBT-metal.

O método, aplicado à reação EBT-Cu-CyDTA, a pH 10 e num comprimento de onda de 620 nm, apresentou os seguintes resultados:

A constante de equilíbrio do complexo EBT-Cu, K_{MD} , igual a $2,8 \times 10^{21}$ e a razão molar do mesmo composto 1:1.

ABSTRACT

The complexing reaction of metallic ions in the presence of EDTA, using metalchromic indicators is not complete. Based in this property, a spectrophotometric method is proposed for determining the equilibrium constant of metal chelates through absorption readings using solutions having a concentrations of chelating of chelating agente and indicators, and variable amounts of metallic ions.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – DIEHL, Harvey & LINDSTROM, Frederik. Eriochrome black T and its calcium and magnesium derivates. *Analytical Chemistry*, Washington, 31(3):414-8, Mar. 1959.
- 2 – FLSCHKA, M. A. *EDTA titrations*. 2 ed. Oxford, Pergamon Press, 1967. p. 38-44.
- 3 – GUENTHER, William B. *Química quantitativa, medições e equilíbrio*. São Paulo, E. Blucher, 1972. p. 225-30.
- 4 – KODOMA, Matsuo. Spectrophotometric studies of the solutions equilibria and the kinetics of the substitution reaction between eriochrome black T and cobalt (II) ethylenediaminetetracetate chelate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, 40(11):2575-9, Nov. 1967.
- 5 – — & EBINE, Hide. Spectrophotometric study of the solution equilibria between erichrome black T and zinc (II) nitrilotriacetate or copper (II) – cyclohexanediaminetetracetate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, 40(8):1857-61, Aug. 1967.
- 6 – — & SASAKI, Chimufi. Spectrophotometric study of metal chelates of eriochrome black T. II. Solution equilibria between BT and lead (II). Nitrilotriacetate (NTA) or cadmium (II) – N' (hidroxi) ethylene – diamine – N, N, N' triacetate (EDTA) – OII). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, 41(1):127-30, Jan. 1968.
- 7 – — et alii. Kinetics of multidentate ligand substitution reactions II. Substitution reactions of BT with nitrilotriacetate nickelate (II). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, 41(6):1333-9, June, 1968.
- 8 – — et alii. Kinetics of multidentate ligand substitution reactions. IV. Substitution reaction of BR with cobalt (II) and nickel (II) chelates of 1,2 diamino-cyclohexanetetracetic acid and diethylenetriaminepentacetic acid. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, Tokyo, 42(1):163-8, Jan. 1969.
- 9 – KOLTHOFF, I. M. et alii. *Quantitative chemical analysis*. 4. ed. New York, Macmillan, 1971. p. 343, 748-9, 805.
- 10 – YOUNG, Allen & SWEET, T. Thomas. Complexes of eriochrome black T with calcium and magnesium. *Analytical Chemistry*, Washington, 27(3):418-20, Mar. 1955.