

Estudio cronopotenciométrico.

La fig. 4.a muestra diversos cronopotenciogramas de reducción del baño  $7\text{PbCl}_2-3\text{NaCl}$  para densidades de corriente comprendidas entre  $0.0045$  y  $0.091 \text{ A/cm}^2$ .

El paso de una corriente catódica de intensidad constante  $i$  implica la reducción del  $\text{Pb(II)}$ . El potencial del electrodo es característico del sistema  $\text{Pb(II)/Pb(liq)}$ , pero al cabo de un tiempo (más corto cuanto más elevada es la intensidad) dicho potencial se hace rápidamente más catódico, lo que se explica por la reducción del  $\text{Pb(II)}$  sobre un electrodo de wolframio recubierto de una capa pasivante de  $\text{NaCl(s)}$ .

En la fig.4.b hemos representado diversos cronopotenciogramas utilizando la técnica con inversión de la corriente, para una densidad de corriente de  $0,022 \text{ A.cm}^{-2}$ , y con un tiempo de inversión de la misma ( $t_s$ ) mayor o menor que el requerido para la completa pasivación por precipitación de  $\text{NaCl}$  sobre el cátodo. Se observa que la relación entre el tiempo de reoxidación ( $t_{ox}$ ) y el tiempo de reducción ( $t_{red}$ ) es igual a 1 cuando no se produce el fenómeno de pasivación (curva 1), lo cual se explica por el carácter fuertemente adherente del depósito. Pero cuando se alcanza el fenómeno de pasivación (curvas 2 y 3) el tiempo de reoxidación ( $t_{ox}$ ) es menor que el tiempo de reducción ( $t_{red}$ ).

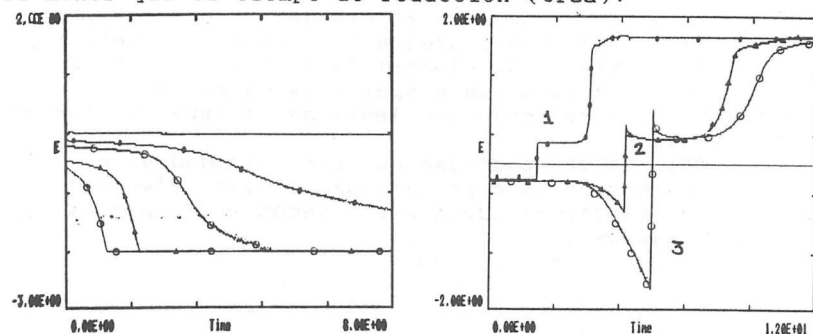


Fig.4.- (a) Cronopotenciogramas obtenidos con el baño  $\text{PbCl}_2$  (70 mol%)- $\text{NaCl}$  (30 mol%) a  $420^\circ\text{C}$ . (b) Técnica con inversión del sentido de la corriente.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a la empresa Iberduero S.A. y a la Junta de Castilla y León (C. de Cultura y B. Social) la ayuda financiera prestada.

Bibliografía.

- 1.- M.M. Wong, F. P. Haver, Rep. Invest. U.S.Bureau of Mines 1977.
- 2.- D. Ferry, Y. Castrillejo and G. Picard, Electrochimica Acta. 33 (1988) 1861.
- 3.- A. J. Calandra, N.R. detacconi, R. Peireiro and A.J. Arvia, Electrochim. Acta., 19 (1974) 901

INFORMAÇÃO SOBRE A NATUREZA DAS ESTRUTURAS COORDENADORAS DOS ÁCIDOS FÚLVICOS OBTIDA POR COMPARAÇÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO NA PRESENÇA DE CATIONES METÁLICOS COM CURVAS SIMULADAS PARA MODELOS

Adélio A.S.C.Machado e Joaquim C.G.Esteves da Silva  
Departamento de Química, Faculdade de Ciências, P4000 Porto, Portugal

1. Introdução

Em trabalho anterior [1], usou-se a comparação de curvas experimentais de titulação de ácido-base de ácidos fúlvicos (AF) com curvas simuladas, por computação, de modelos constituídos por ligandos simples contendo grupos carboxílicos e hidroxílicos e suas misturas, para caracterizar os grupos ácidos nas moléculas daquelas substâncias. O trabalho foi agora continuado, usando o mesmo procedimento, para investigar a natureza das estruturas coordenadoras dos AF que complexam com cationes metálicos. Para o efeito, obtiveram-se curvas de titulação com base forte (medição de pH) de soluções aquosas de AF, sem e com concentrações variadas de cationes metálicos  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$ .

Os grupos reactivos existentes nas moléculas de AF são fundamentalmente do tipo carboxílico e hidroxílico. A formação de complexos relativamente estáveis entre estruturas coordenadoras constituídas por grupos destes tipos e cationes metálicos provoca um deslocamento das curvas de titulação no sentido decrescente de pH e um aumento do volume de titulante gasto até um valor constante de  $\text{pH} \approx 7$ , relativamente à curva a concentração de catione metálico nula em resultado da permuta de protões com acidez mais baixa pelo catione metálico. Estas estruturas coordenadoras, para formar complexos relativamente estáveis e produzir os deslocamentos observados, têm de ter, pelo menos: dois grupos carboxílico (do tipo dos ácidos oxálico, malónico, ftálico, succínico ou maleico); um

grupo carboxílico com um grupo ácido mais fraco hidroxílico em posição adjacente (tipo ácido salicílico); ou dois grupos hidroxílicos adjacentes (tipo catecol). A comparação da extensão dos deslocamentos observados nas curvas de titulação dos AF e em curvas simuladas para modelos (constituídos por ácidos simples do tipos referidos ou suas misturas) permite obter informação sobre as estruturas coordenadoras das moléculas de AF.

### 2. Procedimento

As titulações potenciométricas, com eléctrodo de vidro de pH, de AF (0,6 g/L), sem e com catião metálico na gama de concentração 0,3-1,5 mM, com base forte descarboxatada (0,03 M), foram efectuadas a 25°C e a força iónica de 0,1 M (ajustada com nitrato de potássio nas titulações com catião Cu(II), e com perclorato de sódio nos restantes). As simulações de curvas de titulação foram efectuadas em condições idênticas às utilizadas experimentalmente para os AF com catião Cu(II); considerou-se a formação de complexos 1:1, tendo-se utilizado valores das constantes de acidez e de estabilidade existentes na literatura [2,3].

Para uma análise mais rigorosa dos deslocamentos observados nas curvas de titulação na presença de catiões metálicos, as curvas de titulação foram transformadas para as inversas, Volume de titulante=f(pH), calculou-se a diferença de volumes de titulante gasto entre a curva obtida em presença de catião metálico e na sua ausência, também em função do pH, Dif=f(pH), e usaram-se estas curvas para comparações.

### 3. Resultados

Para uma amostra de AF com 6,37 mmol/g de grupos ácidos (protões), valor obtido da curva de titulação de uma solução de AF sem catião metálico, por titulação até um ponto final correspondente a pH $\approx$ 7, o

número de equivalentes ácidos máximo libertados (NeqL) na presença de catiões metálicos e a percentagem deste número relativamente ao total de equivalentes titulados até pH $\approx$ 7 (%Total aq.) são apresentados na tabela.

Catião	NeqL	%Total aq.
Cu(II)	2,75	43
Pb(II)	0,95	15
Ni(II)	0,76	12
Zn(II)	0,62	10
Cd(II)	0,40	6

Nas figuras 1.a e 1.b apresentam-se as curvas de Dif=f(pH) para curvas de titulação simuladas para os ácidos oxálico e ftálico (ambos 1,964 mM). Estas curvas apresentam um máximo para zonas de pH distintas: ácido oxálico, para pH entre 2,7 e 2,8; ácido ftálico, para pH $\approx$ 4,6. Os restantes ácidos apresentam esta mesma característica: ácido malónico, com uma banda relativamente mais larga, com máximo para valores de pH 2,8 a 2,9; ácido sucínico, para pH $\approx$ 5,0; ácido maleico, para pH $\approx$ 5,4; e ácido salicílico, com uma banda crescente para valores de pH $>$ 5.

Para as titulações de AF, as curvas de Dif=f(pH) apresentam uma forma característica, crescente até pH $\approx$ 5 para todos os catiões (excepto Pb(II), caso em que o máximo ocorre a pH $\approx$ 4), depois decrescente até um mínimo a pH $\approx$ 6, finalmente crescente até ao valor máximo de pH estudado, 6,5 (figura.2). Nestas curvas destacam-se três características: para valores de pH=3 as curvas não começam no zero (Dif $\neq$ 0); ocorre um máximo para valores de pH $\approx$ 5; e as curvas crescem para valores de pH $>$ 6. Quando comparados com idênticas curvas para os ácidos simples, estas características sugerem ocorrência de misturas de estruturas coordenadoras.

Na figura 3.a apresentam-se curvas de Dif=f(pH), obtidas a partir

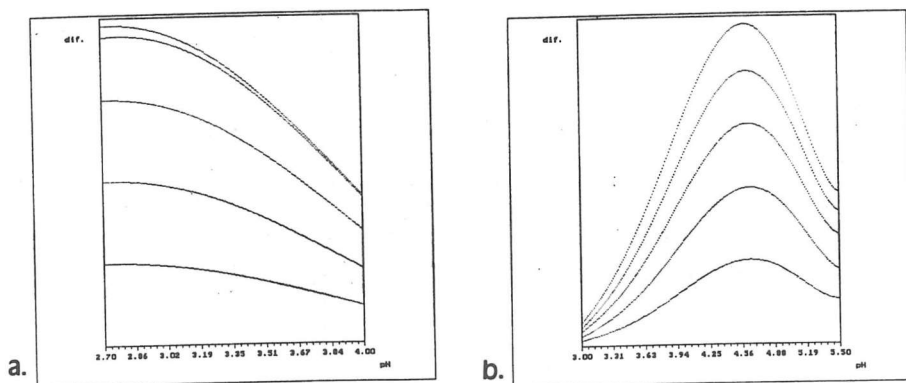


Figura 1 - Curvas de Dif.=f(pH) para as curvas de titulação simuladas para dois ácidos simples: (a) oxálico; e (b) ftálico.

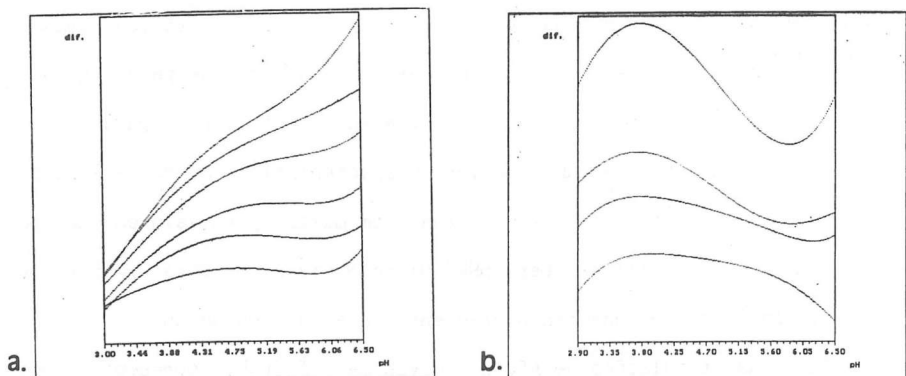


Figura 2 - Curvas de Dif.=f(pH) para as curvas de titulação de: (a) AF + Cu(II); e (b) AF + Pb(II).

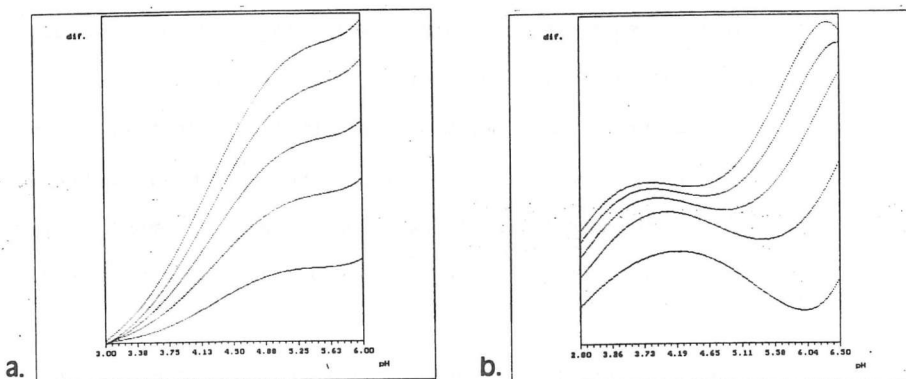


Figura 3 - Curvas de Dif.=f(pH) para as curvas de titulação simuladas para duas misturas de ácidos: (a) ácidos ftálico, maleico e salicílico; (b) ácidos malónico, salicílico, acético e maleico e catecol.

das curvas de titulação simuladas para uma mistura dos ácidos ftálico, maleico e salicílico (0,655 mM cada), que mostram apenas duas das características detectadas nas curvas dos AF: para  $pH \approx 5$  há um máximo e para  $pH > 5,6$  as curvas são crescentes. Para que a valores de  $pH=3$  as curvas não comecem a Dif=0 é necessário existir os ácidos oxálico e/ou malónico. Este efeito pode ser observado na figura 3.b para uma mistura dos ácidos malónico (0,612 mM), salicílico (0,336 mM), acético (0,318 mM) e maleico (0,612 mM) e catecol (0,504 mM).

#### 4. Conclusões

Os AF apresentam duas classes de estruturas coordenadoras: uma classe do tipo dicarboxílico (cerca de 40% do NeqL) e uma classe do tipo salicílico e catecol (cerca de 43% do NeqL). Os resultados obtidos suportam a subdivisão da classe de estruturas dicarboxílicas em dois tipos: (i) oxálico e/ou malónico e (ii) ftálico e/ou succínico. As estruturas coordenadoras que constituem cada uma destas três classes apresentam valores da constante de estabilidade 1:1 com o catião Cu(II) ( $\log \beta_1$ ) de uma determinada ordem de grandeza e condicionam as propriedades complexantes para um determinado intervalo de pH, a saber: entre pH 2 e 3, estruturas com um  $\log \beta_1$  da ordem de 6; entre pH 3 e 5, estruturas com  $\log \beta_1$  da ordem de 3; e, para valores de pH superiores a 5, estruturas com  $\log \beta_1$  da ordem dos 10.

**Agradecimentos:** Agradece-se o suporte financeiro do INIC (Linha 4A do CIQ (UP); J.C.G.E.S., Bolseiro no País)

- [1] M.T.S.Vasconcelos, A.A.S.C.Machado, J.C.G.E.Silva, III Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, Albufeira, 1987, Com. III-8
- [2] E.P.Serjeant e B.Dempsey, Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution, Pergamon Press, Oxford, 1979
- [3] L.G.Sillen e A.E.Martell, Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Supplement No 1, The Chemical Society, London, 1971