

SICTIP

— Um programa para simulação de curvas de titulação potenciométrica

Rui Manuel Marques ^a

1. Introdução

As técnicas de titulação e em particular as titulações potenciométricas continuam a ser largamente utilizadas em diversas aplicações da Química Analítica. As curvas de titulação como por exemplo pH em função de v são representações gráficas muito utilizadas nesses trabalhos.

Tendo em conta os equilíbrios químicos existentes em solução é possível calcular teoricamente qual deveria ser o valor observado da propriedade que se está a medir (por exemplo o pH), após adicionar uma certa quantidade de titulante.

A titulação potenciométrica de uma solução encontra-se entre os processos químicos susceptíveis de simular com exactidão.

A possibilidade de efectuar de modo expedito diversas simulações, é importante em muitas aplicações, permitindo nomeadamente avaliar o efeito na curva de titulação resultante da variação das condições experimentais em que esta decorre (concentrações totais dos componentes em solução). Também se podem apreciar os efeitos provocados pela alteração da própria solução cuja titulação está a ser simulada. A adição de agentes sequestrantes, por exemplo, é facilmente simulável.

A nível didático, estes programas de simulação podem ser muito úteis para compreensão e estudo dos processos de titulação.

A determinação de constantes de equilíbrio por métodos potenciométricos, em trabalho de investigação, pode também ser facilitada pelo uso da simulação.

Convém notar desde já que para simular uma titulação é necessário fornecer ao computador o modelo do equilíbrio na solução a ser titulada, constituído pelos componentes em solução, metais, ligandos, H^+/OH^- , etc.), e pelos compostos por eles formados e respectivas constantes de equilíbrio.

A rápida comparação de curvas simuladas para vários modelos com a curva experimental obtida para a solução em estudo pode usar-se quer para testar estimativas iniciais para as várias constantes, quer para a aferição final de um dado modelo de equilíbrio, após o seu refinamento por processos mais sofisticados.

Para efectuar a simulação de curvas de titulação, pode abordar-se o problema em diversos níveis de generalidade. Quando apenas se necessita de uma simulação, e não se dispõe de programas mais elaborados, é possível, para cada caso particular, construir um programa independente que resolva as equações dos balanços de materiais específicas para o problema em questão. No entanto torna-se desejável o desenvolvimento de programas de simulação razoavelmente genéricos que permitam, tanto quanto possível, a simulação de qualquer

tipo de titulação sem ser necessário recorrer a alterações constantes.

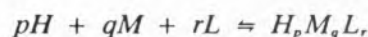
Neste trabalho é apresentado um programa onde basta introduzir os coeficientes estequiométricos dos compostos em solução e suas constantes, para simular a titulação potenciométrica de soluções de até cinco componentes (metais, H^+/OH^- , etc.) sendo um deles usado como titulante. Os componentes podem ser de qualquer tipo, devendo observar-se que o protão e o hidróxido contam só como um componente.

No programa proposto, não se considera a ocorrência de reacções de precipitação. Para ter em conta este caso seria necessário entrar em conta nas equações de balanço de materiais com a formação de precipitados, e ainda com o facto de as concentrações em solução estarem restringidas pelos diversos produtos de solubilidade.

2. Métodos de cálculo

Suponhamos que temos em solução um ião metálico (M), um potencial ligando básico (L), e que estamos a fazer uma titulação com ácido forte.

Um composto genérico de fórmula $H_p M_q L_r$, tem uma reacção de formação descrita pela equação de equilíbrio



sendo a constante de equilíbrio β_{pqr}

$$\beta_{pqr} = \frac{[H_p M_q L_r]}{[H]^p [M]^q [L]^r}$$

Esta equação de equilíbrio permite facilmente relacionar a concentração $[H_p M_q L_r]$ com as concentrações livres em solução, $[H]$, $[M]$ e $[L]$, uma vez conhecida a constante β_{pqr} .

$$[H_p M_q L_r] = \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r$$

Ora são conhecidas as concentrações totais de metal, ligando e H existentes na solução. Então, podem estabelecer-se as três equações de balanço de materiais:

$$T_H = [H] + \sum_{pqr} p \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r \quad (1)$$

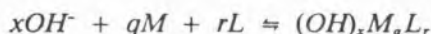
$$T_M = [M] + \sum_{pqr} q \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r \quad (2)$$

$$T_L = [L] + \sum_{pqr} r \beta_{pqr} [H]^p [M]^q [L]^r \quad (3)$$

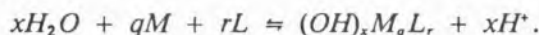
^a Centro de Química Estrutural, Complexo I.
Endereço actual: Secção de Matemática Aplicada e Computação, IST, Lisboa.

onde T_H , T_M e T_L designam as concentrações totais de H , M e L , e onde os somatórios se estendem a todos os compostos em equilíbrio.

No caso de alguns dos equilíbrios envolverem iões OH^- ,



reescreve-se o equilíbrio de forma a surgirem explícitos iões H^+ :



A concentração de equilíbrio do composto $(OH)_x M_q L_r$ que vinha dada por

$$[(OH)_x M_q L_r] = \beta_{xqr} [OH]^x [M]^q [L]^r$$

escreve-se agora

$$[(OH)_x M_q L_r] = (\beta_{xqr} K_w^x) [H]^{-x} [M]^q [L]^r$$

Comparando esta expressão com os termos que surgem nas equações (1)-(3) verifica-se que basta fornecer os coeficientes do composto na forma $(p, q, r) = (-x, q, r)$ e a constante de estabilidade $\beta_{pqr} = \beta_{xqr} K_w^x$ para não ser necessário alterar aquelas expressões para este caso particular. Assim, o H^+ e o OH^- podem ser considerados como um só componente. Obviamente, é necessário fornecer ao modelo o "composto" $(-1, 0, 0)$, correspondente ao OH^- , e a respectiva constante K_w .

Também no caso em que o OH^- é o titulante, uma vez que estamos a considerar as equações de balanço (1)-(3) como escritas em termos de H^+ , e como o nosso objectivo é usar expressões tão gerais quanto possível, é necessário explicitar esta adição em termos de concentração total de H^+ (T_H).

Enquanto a adição de ácido (H^+) se traduz por uma parcela positiva para T_H , a adição de base (OH^-) vai resultar numa parcela *negativa* na mesma concentração. Assim, a adição de base tem de ser contabilizada, na introdução inicial dos dados, como correspondente a um valor negativo, simétrico do real, tudo se passando, matematicamente, como se o titulante fosse uma solução de ácido... de concentração negativa [1,2].

Uma vez que por hipótese se conhecem as constantes de estabilidade e os coeficientes (p, q, r) dos vários compostos, e são dadas as concentrações totais de H , M e L , a obtenção da concentração de H^+ livre resume-se a resolver, para cada ponto a simular, as equações (1)-(3) em ordem a $[H]$, $[H]$ e $[L]$.

Para o efeito, escolhemos o método de Newton-Raphson para resolução de sistemas de equações não-lineares. Este método tem a vantagem de permitir, em geral, um refinamento razoavelmente rápido das incógnitas em gamas de valores muito amplas, não sendo a sua implementação difícil.

A ideia básica do método, é minimizar o somatório dos desvios quadráticos

$$U = \sum_{i=1}^n (f_i^{obs} - f_i^{alc})^2$$

em que f_i^{obs} e f_i^{alc} são respectivamente os valores das concentrações totais (T_H , T_L e T_L) observadas, e calculadas a partir das estimativas das concentrações livres, estimativas que vão sendo refinadas no processo iterativo de minimização.

Omitiremos aqui a dedução das fórmulas pertinentes, que pode ser consultada, por exemplo, em [3]. Fundamentalmente, partindo de uma estimativa inicial

$X = ([M]_0, [L]_0, [H]_0) = (x_1, x_2, x_3)$ para as concentrações livres em solução, controem-se duas matrizes, aqui chamadas V — *matriz dos resíduos* — e A — *matriz das derivadas* — assim definidas:

$$v_i = (f_i^{obs} - f_i^{alc}) \quad (4)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \quad (5)$$

Estas matrizes têm dimensões respectivamente de (n) e (n, n) , em que n é o número total de componentes da solução a titular — neste caso três.

As derivadas (5) podem obter-se analiticamente [1] devido à simplicidade das equações, o que evita o seu cálculo numérico. Por exemplo,

$$\alpha_{11} = \frac{\partial f_1}{\partial [H]} = 1 + \sum_{pqr} p^2 \beta_{pqr} [H]^{p-1} [M]^q [L]^r$$

$$\alpha_{12} = \frac{\partial f_1}{\partial [H]} = 1 + \sum_{pqr} pq \beta_{pqr} [H]^p [M]^{q-1} [L]^r$$

Uma vez obtidos A e V , calcula-se o vector dos desvios

$$S = A^{-1} V$$

e actualiza-se o valor das concentrações livres — vector X

$$X_{i+1} = X_i + S.$$

Este processo é repetido a partir de (4), até que o vector S seja suficientemente próximo de zero, ou seja, até que as concentrações livres dos diversos componentes não variem significativamente.

Uma vez a convergência obtida, imprimem-se os resultados, adiciona-se uma determinada quantidade de titulante, modificam-se os valores de T_H , T_M e T_L de acordo com o volume e concentração de titulante adicionado, e recomeça-se o ciclo iterativo.

O que foi dito acima para três componentes (H , M e L) é generalizável para qualquer número. Na versão actual do programa restringiu-se a cinco o número máximo de componentes independentes, e a vinte o número máximo de complexos em solução. Estes limites são suficientes para a maior parte dos problemas encontrados na prática.

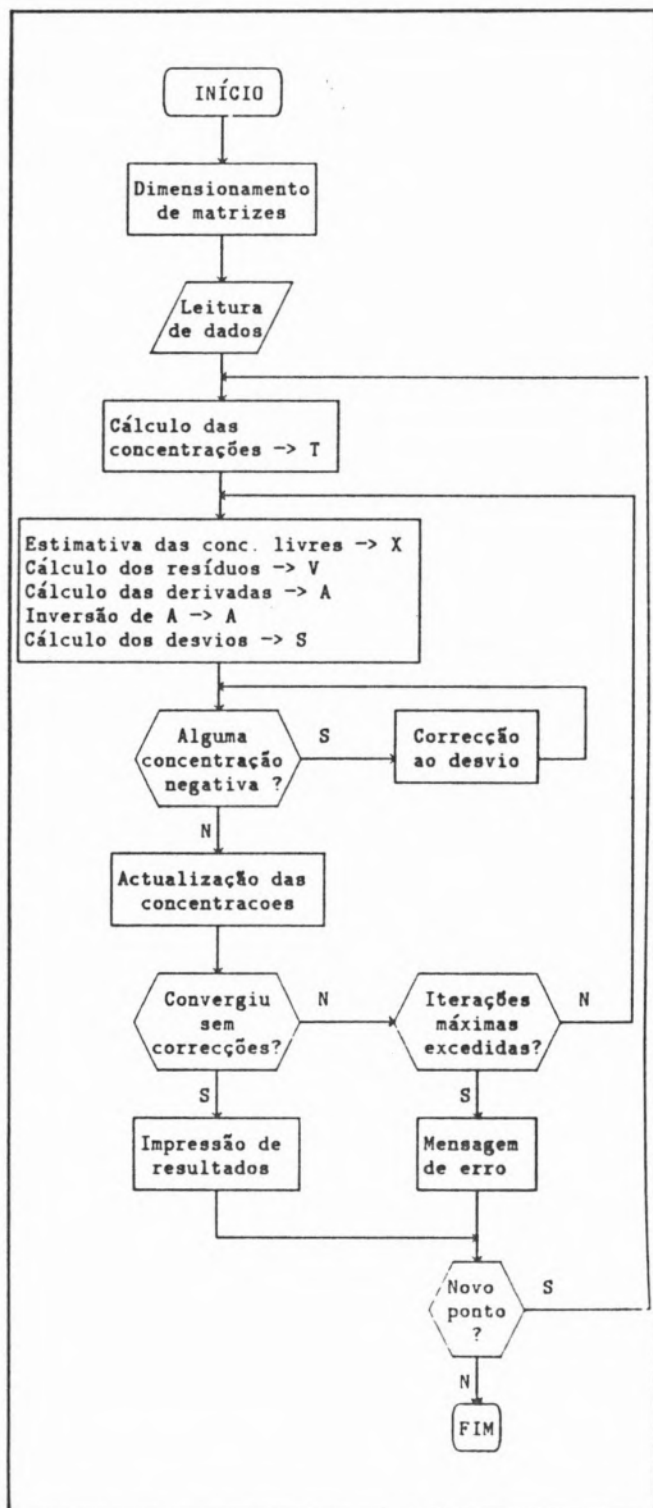
As fórmulas (1)-(5) obtêm-se de um modo sistemático para qualquer número de componentes, não sendo difíceis de implementar computacionalmente. Aqui reside a chave da possibilidade de elaboração de um programa razoavelmente genérico sem recorrer, por exemplo, ao cálculo numérico das derivadas (5), perigoso do ponto de vista dos resultados finais, pelos erros que pode acarretar, e sem alterar as fórmulas cada vez que se muda de modelo.

Um dos pormenores importantes do algoritmo de cálculo, é que o método de Newton-Raphson não distingue entre soluções positivas e negativas, pelo que é necessário um cuidado especial para que o processo iterativo não nos conduza a concentrações livres finais negativas.

Experimentou-se com êxito uma técnica simplificada que consiste em, no fim de cada iteração, verificar se as correcções obtidas conduzem a valores negativos no vector X . Nesse caso, dividem-se sucessivamente as correcções em excesso por três, até que todas as componentes de X sejam positivas, e força-se o programa a efectuar mais uma iteração, para que as divisões efectuadas no vector S não conduzam a uma falsa convergência.

3. Descrição do programa

O algoritmo usado é descrito no esquema 1, em linhas gerais, evidenciando as grandes unidades lógicas do mesmo.



Esquema 1
Fluxograma simplificado do programa SICTIP

Os problemas principais que o programa apresenta, são o cálculo da matriz das derivadas e do vector dos resíduos — ver secção 2 — pelo que se descreve detalhadamente o algoritmo usado para o efeito, em notação algorítmica [4].

```

{ NC=números de compostos
  NE=números de componentes
  B(NC)=vector das constantes de equilibrio
  P(NC,NE)=matriz dos coeficientes estequiométricos
  X(NE)=vector das concentrações livres dos elementos
  T(NE)=vector das concentrações totais
  S(NE)=vector dos incrementos a adicionar a X(i) em cada iteração
  U(NE)=vector de trabalho
  V(NE)=vector dos resíduos
  A(NE,NE)=matriz das derivadas parciais das equações de balanço de materiais }
  
```

{ Cálculo dos elementos do vector V (resíduos) }

Para i variando de 1 até NE repetir

$V(i) \leftarrow T(i) - X(i)$

Para j variando de 1 até NC repetir

$TERMO \leftarrow P(j,i) * (B(j))$

Para k variando de 1 até NE repetir

$TERMO \leftarrow TERMO * X(k) * P(j,k)$

$V(i) \leftarrow V(i) - TERMO$

{ Cálculo da matriz das derivadas A(NE,NE) }

Para i variando de 1 até NE repetir

Para j variando de 1 até NE repetir

$A(i,j) \leftarrow 0$

Se $i=j$ então

$A(i,j) \leftarrow 1$

Para k variando de 1 até NC repetir

Para l variando até NE repetir

$U(l) \leftarrow P(k,l)$

$U(j) \leftarrow U(j) - 1$

$TERMO \leftarrow B(k) * P(k,i) * P(k,j)$

Para l variando de 1 até NE repetir

$TERMO \leftarrow TERMO * X(l) ** U(l)$

$A(i,j) \leftarrow A(i,j) + TERMO$

4. Aplicações

O programa proposto está implementado em BASIC, num microcomputador ZX-Spectrum 48K, e em FORTRAN V num VAX 11/780 instalado no Centro de Informática do Instituto Superior Técnico. Uma simulação vulgar, usando a versão implementada em FORTRAN, decorre em breves segundos. Obvia-

mente, o microcomputador 'doméstico' não consegue sequer aproximar-se desta *performance*, levando alguns minutos a efectuar os cálculos. Contudo, a qualidade dos resultados obtidos é idêntica.

Apresenta-se na tabela 1 e na figura 1 um exemplo simples de aplicação do programa SICTIP: titulação de EDTA com base forte (OH^-), com e sem Ca^{2+} em solução.

V.Ad. (ml)	pH(A)	pH(B)		
0.0	4.415	3.224	Vol. inicial : 20 ml	$T_H^0 = 0.3M$
2.0	5.355	3.387		$T_M^0 = 0.04M$ (apenas em (B))
4.0	5.722	3.582	(20 °C, $I = 0.1$)	$T_L^0 = 0.15M$
6.0	5.985	3.860		Conc. titulante (H^+) = $-0.2M$
8.0	6.218	4.609	$\beta_{1,0,1} = 1.738 \times 10^{10}$	
10.0	6.461	5.516	$\beta_{1,0,2} = 2.512 \times 10^{16}$	
12.0	6.761	5.919	$\beta_{1,0,3} = 1.148 \times 10^{21}$	
14.0	7.298	6.240	$\beta_{1,0,4} = 1.148 \times 10^{21}$	
16.0	9.100	6.586	$\beta_{1,0,5} = 3.631 \times 10^{22}$	
18.0	9.636	7.156	$\beta_{0,1,1} = 4.898 \times 10^{10}$	
20.0	9.936	9.242	$\beta_{1,1,1} = 7.413 \times 10^{12}$	

Tabela 1

Simulação da titulação com OH^- de (A) EDTA e (B) EDTA + Ca^{2+} (constante de equilíbrio segundo [5])

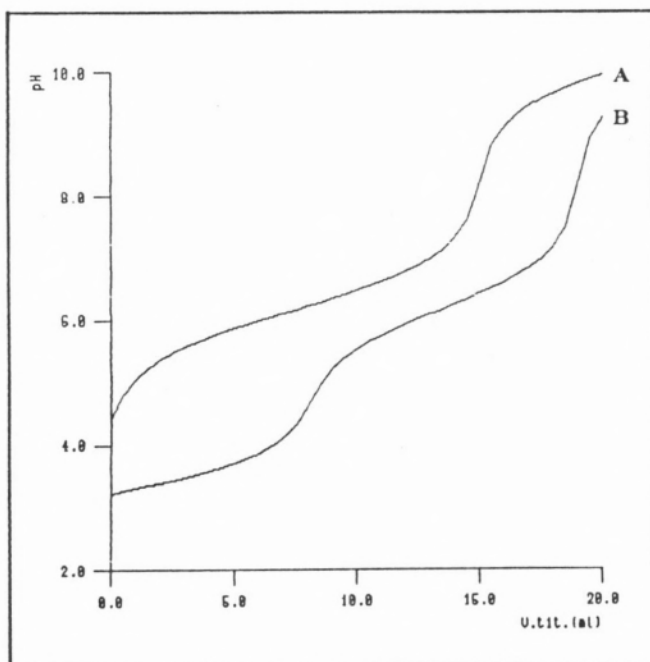


Figura 1

Representação gráfica dos resultados da tabela 1

5. Bibliografia

- (1) A. Sabatini, A. Vacca e P. Gans, *Talanta*, **21**, 53, 1974.
- (2) R. N. Sylva e M. R. Davidson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 465, 1979.
- (3) A. Sabatini e A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1693, 1972.
- (4) "A introduction to Data Structures with Applications", J. P. Tremblay e P. Sorenson, 2.^a Edição, McGraw-Hill, 1984.
- (5) "Critical Stability Constants, vol. 1, Amino Acids", A. E. Martell e R. M. Smith, Plenum Press, NY, 1974.

6. Agradecimentos

Ao Dr. Eng. Luís Filipe Villas-Boas, pelas sugestões fornecidas e pelo apoio prestado ao longo da elaboração deste trabalho.