6 Resultados e Discussão do Estudo Potenciométrico

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos através das titulações potenciométricas. Os dados pertinentes às melhores titulações realizadas encontram-se nos anexos nas tabelas A.1 a A.3.

6.1 Estudo Potenciométrico dos Ligantes Puros

6.1.1 Aminoácidos Sulfurados

As curvas de titulação dos aminoácidos Met, Cis, Heis e Pen são apresentadas na figura 6.1. A partir destas, observa-se que os ligantes tiveram uma inflexão visível em torno de 1 mL de base. Esta refere-se ao ponto isoelétrico do aminoácido.



Figura 6.1 - Curvas de titulação potenciométrica dos aminoácidos Met, Cis, Hcis e Pen.

Em todos os aminoácidos, foi necessária a adição de 1,00 mL de HCl 0,1000 mol.L⁻¹ a fim de que fosse possível notar as regiões de tamponamento, inclusive a que ocorre em pHs mais baixos, visto que, sem o ácido, o pH inicial da solução destes é maior que 5,50.

Na figura 6.2 pode-se observar para fins exemplificativos os pKs e as zonas de predominância das espécies do aminoácido glicina durante uma titulação potenciométrica, abaixo do pK₁ observa-se a predominância do cátion H₂L de carga +1, abaixo do pK₂ observa-se a predominância da espécie HL de carga 0,

chamada zwitterion, e acima do pK_2 observa-se a predominância da espécie L⁻ de carga -1.



Figura 6.2 - Curva de titulação potenciométrica do aminoácido glicina [6.1].

Para promover um maior entendimento relativo aos equilíbrios de dissociação dos aminoácidos em estudo, expõe-se a tabela 6.1.

Metionina	Cisteína	Homocisteína	Penicilamina
H ₃ C—S , , , , , , , , , , , , ,	HS + ₃ HN OH	HS + ₃ HN OH	HS H ₃ C + ₃ HN OH
pK ₁ (grupo carboxilato)	pK ₁ (grupo carboxilato)	pK ₁ (grupo carboxilato)	pK ₁ (grupo carboxilato)
$H_2L^+_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HL_{(aq)}$	$\begin{array}{rcl} H_3L^+{}_{(aq)} & \leftrightarrow & H^+{}_{(aq)} & + \\ H_2L_{(aq)} & \end{array}$	$H_{3}L^{+}_{(aq)} \leftrightarrow H^{+}_{(aq)} + H_{2}L_{(aq)}$	$H_{3}L^{+}_{(aq)} \leftrightarrow H^{+}_{(aq)} + H_{2}L_{(aq)}$
pK ₂ (grupo amino)	pK ₂	pK ₂	pK ₂
$HL_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + L^{(aq)}$	$H_2L_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HL^{(aq)}$	$H_2L_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HL^{(aq)}$	$H_2L_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HL^{(aq)}$
	pK ₃	pK ₃	pK ₃
	$\operatorname{HL}^{-}(\operatorname{aq}) \leftrightarrow \operatorname{H}^{+}(\operatorname{aq}) + \operatorname{L}^{2-}(\operatorname{aq})$	$\operatorname{HL}_{(aq)}^{-} \leftrightarrow \operatorname{H}_{(aq)}^{+} + \operatorname{L}_{(aq)}^{2-}$	$\text{HL}^{-}_{(aq)} \leftrightarrow \text{H}^{+}_{(aq)} + \text{L}^{2-}_{(aq)}$

Tabela 6.1 – Equilíbrios de dissociação dos aminoácidos Met, Cis, Hcis e Pen.

Observando-se as estruturas dos aminoácidos em estudo, nota-se que a metionina possui dois prótons ionizáveis, um do ácido carboxílico e outro do grupo amino, enquanto que a cisteína, a homocisteína e a penicilamina possuem

três prótons ionizáveis, um do ácido carboxílico, um do grupo tiol e outro do grupo amino.

A Met, não obstante seja um aminoácido sulfurado, apresenta o enxofre protegido pelo grupo metil; desta maneira, o grupo amino é o responsável pela sua segunda dissociação [6.2]. Enquanto que nos outros aminoácidos sulfurados em estudo os grupos amino e tiol são responsáveis pela segunda dissociação, inclusive o grupo tiol, já que o enxofre não se encontra protegido, e sim na forma de sulfidrila livre possuindo então um próton ionizável.

Estudos espectrofotométricos com o intuito de calcular as constantes microscópicas da cisteína já foram realizados e concluiu-se que a segunda desprotonação é devido à ionização dos grupos amino e tiol. Porém, o grupo tiol seria mais ácido e teria uma maior contribuição para a segunda constante de dissociação [6.3].

No caso da carboxila, o pK é identificado com facilidade, porque este grupo é muito mais ácido que os demais. Entretanto como as forças ácidas dos grupos amino e tiol são semelhantes há a possibilidade de sobreposição entre as duas dissociações [6.4]. De modo que as constantes macroscópicas determinadas (Tabela 6.2) são combinadas e não podem ser atribuídas a grupos individuais, por isso na tabela 6.2 usa-se pK_1 , pK_2 e pK_3 para determinar as constantes de dissociação dos ligantes.

Tabela 6.2 - Constantes macroscópicas de dissociação dos aminoácidos Met, Cis, Hcis e Pen a 25°C e I = 0,1 mol.L⁻¹ (KNO₃).

Amino-	nK1	nK₁ (lit)	nK2	nK ₂ (lit)	nK₃	nK ₂ (lit)
ácido	P1	P 1 ()	P 2	p 112 (110)	P -13	p-13 (110)
Met	2,13 ± 0,01	$2,26^1; 2,15^2$			9,12 ± 0,01	9,10 ¹ ; 9,05 ²
Cis	$1,52 \pm 0,01$	1,71 ¹	8,39 ± 0,01	8,36 ³	$10{,}78\pm0{,}01$	10,77 ³
Hcis	2,57 ± 0,01	-	8,88 ± 0,01	8,83 4	$10{,}49\pm0{,}01$	10,35 ⁴
Pen	$1,47 \pm 0,01$	1,81 ⁵	7,85 ± 0,01	7,86 ⁴ ;7,99 ⁵	10,85 ± 0,01	10,67 ⁵

1 (Vilarino; Sastre, 1997), 25° C e I = 0,1 mol.L⁻¹ [6.5]

2 (Berthon, 1995), 25°C e I = 0,1 mol.L⁻¹ [6.6] 3 (Martell; Smith, 1989), 25°C e I = 0,1 mol.L⁻¹ [6.7]

4 (Shoukry, 1989), 25° C e I = 0,1 mol.L⁻¹ [6.8]

5 (Bastos, 1996), 25° C e I = 0,1 mol.L⁻¹ [6.9]

Na tabela 6.2, os resultados das constantes macroscópicas de dissociação obtidos e os valores da literatura foram realizados a 25° C e I = 0,1 mol.L⁻¹. Com o intuito de permitir uma comparação mais eficiente entre as constantes de dissociação de cada grupo funcional, os valores de log β foram transformados nos respectivos pKs.

Em que log $\beta_1 = pK_3$, log $\beta_2 = pK_2 + pK_3$ e log $\beta_3 = pK_1 + pK_2 + pK_3$, quando há três constantes de dissociação no ligante.

E log $\beta_1 = pK_2$ e log $\beta_2 = pK_1 + pK_2$, quando há duas constantes de dissociação no ligante.

Embora os valores de constantes de dissociação já sejam conhecidos, estes foram recalculados para a adaptação às mesmas condições de trabalho empregadas. Os valores das constantes obtidas por potenciometria estão em boa concordância com outros valores encontrados na literatura [6.5-6.9].

Pode-se notar que houve pequenas diferenças entre alguns valores da literatura entre si bem como com os calculados. Isso pode ser devido ao modo como foi feita a titulação, a algum erro analítico ou pelo fato de alguns estudos terem utilizado a titulação automática e outros a manual.

Maiores variações são observadas quando se compara os valores de pK_1 (grupo carboxilato), o que deve-se ao fato da titulação dos aminoácidos começar em um pH acima dos valores do pK_1 , visto que na faixa de pH próxima a 2,00 há grande proximidade do limite de operação do eletrodo de vidro combinado.

Entretanto os valores de pK_1 não influenciam a determinação das constantes de formação dos complexos haja vista que os aminoácidos não estarão predominantemente sob a forma H₂L (Met) ou H₃L (Demais ligantes) na potenciometria dos complexos [6.10], ou seja, os ligantes já estarão em boa parte desprotonados.

No caso dos complexos formados pelos aminoácidos Met, Cis e Hcis, devido suas cadeias curtas, e, à maciez do grupamento tiol e a dureza do íon alumínio, que pela teoria da maciez e dureza dos ácidos e bases, não favorecem a ligação através do enxofre, estes devem se comportar como ligantes bidentados através do grupo amino e da carboxila [6.11].

A figura 6.3 exibe as distribuições de espécies em função do pH para os aminoácidos protonados em estudo: (a) Met, (b) Cis, (c) Hcis e (d) Pen.





Figura 6.3 - Distribuição de espécies em função do pH para os aminoácidos Met, Cis, Hcis e Pen.

Para o sistema de ligante puro com duas constantes de dissociação – Met - a espécie H_2L predomina abaixo do pH 3. Já para todos os sistemas de ligante puro com três constantes de dissociação - Cis, Heis e Pen - a espécie H_3L é a que predomina apenas abaixo deste pH.

A espécie predominante em pH fisiológico, desconsiderando a formação de complexos com íons metálicos, para a Met, é a HL em que a carboxila está desprotonada e o grupamento amino está na forma de $-NH_3^+$. Para a Cis, a Heis e a Pen, é a H₂L na qual a carboxila já está desprotonada, mas o grupamento amino está na forma de $-NH_3^+$ e o grupamento tiol está na forma de SH.

Na Met, a partir de pH 10, a espécie L já predomina, com o grupamento amino na forma –NH₂. Na Cis, Hcis e Pen, somente acima do pH 11 a espécie L passa a predominar.

Na figura 6.4, são apresentados os gráficos contendo a curva de titulação calculada através do programa computacional HYSS, a partir das constantes propostas para cada sistema, junto com as respectivas curvas de titulação potenciométrica experimentais.

A concordância entre as duas curvas, teórica e experimental, vigora os sistemas propostos para os aminoácidos em estudo e as constantes de estabilidade determinadas.

Percebem-se pequenas diferenças entre a concordância das curvas teóricas e experimentais dos sistemas Met, Cis e Hcis visualizadas na figura 6.4 acima de pH 8,00 que são acarretadas pelo pH mais elevado em que ocorre maior influência da hidrólise.





Figura 6.4 - Curvas de titulação experimental e calculada para os aminoácidos Met, Cis, Hcis e Pen.

Complexos Binários com o Íon Alumínio(III) 6.2

Os sistemas estudados são formados pelo íon alumínio(III) e pelos ligantes Met, Cis, Heis e Pen. Para todos os ligantes foram realizadas titulações em proporções distintas, uma 1:1 e outra 1:5.

As titulações foram efetuadas atentando-se à formação de depósitos ou resíduos em suspensão na solução, não sendo consideradas para fins de cálculos das constantes de estabilidade dos complexos as regiões em que houvesse indícios de precipitação.

91

8

4

Чd

6.2.1 Espécies Hidrolisadas do Íon Alumínio(III)

Na tabela 6.3, estão especificadas as constantes de formação das espécies hidrolisadas do íon Al(III), usadas em todos os cálculos de complexos, bem como seus valores.

Tabela 6.3 - Constantes de formação das espécies hidrolisadas do íon Al(III) usadas nos cálculos de complexos

Espécies	Log β
AlOH	-5,33 ^a
Al(OH) ₂	-10,91 ^a
Al(OH) ₃	-17,3 ^b
Al ₃ (OH) ₄	-13,13 ^a
Al ₁₃ (OH) ₃₂	-107,47 ^a

a (Brow, P. *et al.*, 1985) [6.12] b (Orvig, 1993) [6.13]

As espécies hidrolisadas selecionadas para o cálculo de constantes dos sistemas dependeram das condições experimentais em que foram obtidas – se semelhantes à deste trabalho -, da concordância entre os autores e, ainda, do comportamento dos cálculos de acordo com estas.

6.2.2 Complexos do Íon Alumínio(III) com os Aminoácidos Sulfurados

Na figura 6.5 e 6.6 são apresentadas, respectivamente, as curvas de titulação experimentais dos sistemas binários na proporção 1:5 e 1:1. A partir dos dados obtidos experimentalmente pelas titulações potenciométricas, calcularam-se as constantes de estabilidade dos complexos. Foram propostos vários modelos distintos para os diferentes aminoácidos de acordo com suas características e através de informações obtidas pela literatura sobre o comportamento deste íon com outros aminoácidos e também com os aminoácidos em estudo. Nesta parte da dissertação, apresentam-se as melhores curvas e modelos para os respectivos sistemas.



Figura 6.6 - Curvas de titulação potenciométrica dos sistemas binários de aminoácidos sulfurados com íon alumínio(III) na proporção 1:5



Figura 6.6 - Curvas de titulação potenciométrica dos sistemas binários de aminoácidos sulfurados com íon alumínio(III) na proporção 1:1

Os valores das constantes de formação dos ligantes e das espécies hidrolisadas do íon alumínio(III) foram fixadas durante os cálculos no HYPERQUAD 2000.

Tabela 6.4 – Logaritmos das constantes de estabilidade para os complexos formados entre o íon alumínio(III) e os aminoácidos sulfurados a 25°C e I = 0,1 mol.L⁻¹ (KNO₃): Espécies protonadas e ML, ML₂, ML₃

Ligante (L)	AILH	AlL	AlL ₂	AlL ₃
Met	-	$6,65 \pm 0,01$	$12,35 \pm 0,02$	$19,07 \pm 0,03$
Cis	$13,50 \pm 0,01$	$7,06 \pm 0,02$	$17,05 \pm 0,01$	$24,10 \pm 0,02$
Hcis	12,81 ± 0,01	$6{,}90\pm0{,}02$	$16,34 \pm 0,01$	$23,56 \pm 0,03$
Pen	-	$11,46 \pm 0,01$	24,19 ± 0,01	-

Tabela 6.5 - Logaritmos das constantes de estabilidade (log β) para os complexos formados entre o íon alumínio(III) e os aminoácidos sulfurados a 25°C e I = 0,1 mol.L⁻¹ (KNO₃): Espécies hidrolisadas

Ligante (L)	AlLOH	AlL(OH) ₂	AlL(OH) ₃
Met	$1,86 \pm 0,02$	$-3,12 \pm 0,04$	$-7,42 \pm 0,01$
Cis	$4,\!48 \pm 0,\!02$	$-0,74 \pm 0,04$	-
Hcis	$4,92 \pm 0,01$	$-2,30 \pm 0,04$	$-4,66 \pm 0,01$
Pen	$8,06 \pm 0,01$	$1,77 \pm 0,04$	$-0,94 \pm 0,01$

Na figura 6.7 são exibidas as propostas estruturais dos complexos formados com o aminoácido metionina.









Figura 6.7 - Estruturas propostas dos complexos formados com o aminoácido metionina

Na figura 6.8 são mostradas as propostas estruturais dos complexos formados com o aminoácido cisteína.



AlCis₂







Figura 6.8 - Estruturas propostas dos complexos formados com o aminoácido cisteína

Na figura 6.9 são expostas as propostas estruturais dos complexos formados com o aminoácido homocisteína.



Figura 6.9 – Estruturas propostas dos complexos formados com o aminoácido homocisteína

Na figura 6.10 são apresentadas as propostas estruturais dos complexos formados com o aminoácido penicilamina.



Figura 6.10 – Estruturas propostas dos complexos formados com o aminoácido penicilamina

Tabela 6.6 - Valores de log β da literatura para os complexos entre os aminoácidos	
sulfurados e o íon alumínio(III)	

Ligante (L)	AIL	AlL ₂
Met	$7,00^{1}$	$11,50^{1}$
Cis	6,43 ²	-
Hcis	-	-
Pen	$11,50^3$	-

1 (Tewari, 1998), 35° C e I= 0,10 mol.L⁻¹[6.14]

2 (Ramamoorthy; Manning, 1975), 25°C e I= 0,10 mol.L⁻¹[6.11]

3 (Tewari *et al.*, 1996), 35°C e I= 0,10 mol.L⁻¹ [6.15]

Na tabela 6.7 pode se observar as constantes de estabilidade (log β_{ML}) para os complexos formados entre alguns íons metálicos(III) e os aminoácidos sulfurados encontrados na literatura. Não foram encontrados valores de log β_{ML} na literatura e na base de dados SC_Query para os aminoácidos em questão com o íon As(III).

Tabela 6.7 - Valores de log β_{ML} calculados para o Al(III) e encontrados na literatura para os complexos entre os aminoácidos sulfurados e outros íons metálicos (III)

Íons (M)	Met	Cis	Pen
Al(III)	6,65	7,06	11,46
Fe(III)	$7,95^1; 9,10^2$	$10,63^3; 13,00^4; 13,70^5$	$11,02^3;11,15^6$
Cr(III)	7,45 ⁷ ; 7,52 ¹ ; 8,35 ⁸	8,05 ⁷ ; 8,32 ⁷ ; 12,60 ⁴	15,97 ⁹

1 (Tewari, 1996), $\overline{35^{\circ}\text{C} \text{ e I} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}[6.16]}$

2 (Perrin, 1958), 20°C e I= 1,00 mol.L⁻¹ [6.17]

- 3 (Zucconi *et al.* 1979), 37°C e I= 0,15 mol.L⁻¹ [6.18]
- 4 (Tewari *et al*, 1994), 35°C e I= 0,10 mol.L⁻¹ [6.19]
- 5 (Jameson; Linert, 1991), $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ [6.20]
- 6 (Baiocchi *et al*, 1983), 25°C e I= 0,50 mol.L⁻¹ [6.21]

7 (Maslowska; Chruscinski, 1981), 25°C e I= 0,10 mol.L⁻¹ [6.22]

8 (Maslowska; Chruscinski, 1986), 25° C e I= 0,10 mol.L⁻¹ [6.23]

9 (Hojo *et al*, 1977), 22°C e I= 0,20 mol.L⁻¹ [6.24]

Nota-se que embora os íons Al(III), Fe(III) e Cr(III) apresentem a mesma carga, os seus valores de log β_{ML} são bem distintos, isto porque estes íons metálicos são diferentes de forma que possuem características químicas distintas.

Devido à divergência entre os valores de constante de estabilidade ML dos aminoácidos estudados, ou seja, como a Met, a Cis e a Heis possuem um valor próximo a 7,00 e a Pen um valor próximo a 11,50, supõe-se que estes se comportam por modos de coordenação distintos. A Met, a Cis e a Heis devem agir como ligantes bidentados através do oxigênio do carboxilato e do nitrogênio do grupo amino, comportamento este característico para os aminoácidos. Como se observa na figura 6.11:



Figura 6.11 - Modelo de coordenação dos aminoácidos Met, Cis e Hcis ao íon Al(III).

Na Met, tal comportamento era previsível já que o enxofre comporta-se como uma base muito fraca e encontra-se protegido estericamente por um grupo metil. Na Cis e na Hcis, o comportamento era provável devido à semelhança entre estes aminoácidos e à cadeia curta que apresentam.

No que tange aos valores de constantes de estabilidade, pode-se notar que o log β_{AIL} é ligeiramente maior no ligante cisteína do que na homocisteína, o que é justificado pela presença de um carbono a mais na cadeia da Hcis.

A Pen deve se comportar como tridentada através do oxigênio do carboxilato, do nitrogênio do grupo amino e do enxofre do grupo tiol. Embora, em primeira análise, a coordenação pelo átomo de enxofre pareça improvável, devido à sua maciez e à dureza do íon alumínio, deve se considerar que este íon metálico encontra-se em solução, e a hidrólise sofrida por este propiciaria um aumento considerável de sua maciez. Embora esta justificativa também pudesse ser válida para os demais aminoácidos em estudo, apenas no complexo com a Pen foi observado um valor tão elevado do logaritmo da constante de estabilidade do complexo ML.

A teoria de Pearson dos ácidos e bases duros e moles, não conjetura a existência da ligação entre um ácido duro e uma base mole, no entanto, existem exemplos em que complexos com este tipo de ligação se formam. Cita-se um estudo potenciométrico [6.25] no qual se definiu os logaritmos das constantes de estabilidade dos complexos compostos por alguns íons metálicos divalentes e trivalentes, entre eles o Al^{3+} , e o ligante 2-mercaptoetilamina (HSCH₂CH₂NH₂). Neste trabalho as constantes obtidas para os íons trivalentes eram maiores que para os íons divalentes, considerando-se as mesmas espécies de complexo, como as únicas ligações possíveis eram com os grupos tiol e amino, não há duvidas de que a formação dos complexos com os íons trivalentes ocorreu pela ligação destes dois grupos aos metais. Logo, no complexo ML entre o Al^{3+} e o 2-mercaptoetilamina, o ligante coordena-se por um átomo de nitrogênio e um átomo de enxofre ao íon.

Como dito anteriormente, nos sistemas binários foram realizadas titulações com proporções diferentes, uma na proporção 1:1 e uma na proporção 1:5, de modo que os aminoácidos estavam presentes em excesso, tentando garantir que o íon alumínio(III) fosse complexado em maior quantidade em produtos que ainda não tivessem sofrido hidrólise.

De tal modo, realizaram-se dois cálculos: um com proporção 1:5, identificando os valores dos complexos MHL (Existente na Cis e na Hcis), ML, ML_2 (Existente na Met, na Cis, na Hcis e na Pen) e ML_3 (Existente na Met, na Cis e na Hcis), e um com proporção 1:1, tomando os valores dos complexos MHL e ML oriundos da proporção 1:5 já fixados, e encontrando os valores dos logaritmos das constantes dos complexos de alumínio hidrolisados.

Nas figuras 6.12, 6.13, 6.14 e 6.15 são apresentadas as curvas de distribuição de espécies na proporção 1:5 em função do pH feitas por meio do HYSS.



Figura 6.12 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Met concentrada.



Figura 6.13 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Cis concentrada.



Figura 6.14 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Hcis concentrada.



Figura 6.15 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Pen concentrada.

Nas figuras 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19 são apresentadas as curvas de distribuição de espécies na proporção 1:1 em função do pH feitas por meio do HYSS.

Em todos os sistemas reputaram-se as espécies hidrolisadas do alumínio, as constantes de protonação do aminoácido e as constantes de estabilidade calculadas para os complexos. Nas distribuições só aparecem às espécies mais abundantes.



Figura 6.16 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Met.



Figura 6.17 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Cis.



Figura 6.18 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Hcis.



Figura 6.19 - Distribuição de espécies em função do pH para o sistema Al:Pen.

As distribuições de espécies em função do pH na proporção 1:1 e 1:5 aduzem a espécie AlL coexistindo no pH inicial com o íon Al(III) e com a espécie AlOH_(aq) na Met e na Pen e a espécie AlLH coexistindo no pH inicial com o íon Al(III) na Cis e na Hcis. Existem ainda em todos os sistemas coexistindo com o complexo, as espécies hidrolisadas do metal.

Nas distribuições de espécies em função do pH na proporção 1:1, a espécie AlL está presente em quantidade reduzida nos sistemas com a Cis e a Hcis nas distribuições de espécies observadas nas figuras 6.17 e 6.18 acima. Há ainda grande formação de complexos hidrolisados em que o Al³⁺ está coordenado ao oxigênio do carboxilato e ao nitrogênio da amina considerando-se os aminoácidos Met, Cis e Hcis. No caso da Pen, nos complexos hidrolisados, o Al³⁺ está coordenado ao oxigênio do carboxilato, ao nitrogênio da amina e ao enxofre da sulfidrila.

Em todas as espécies dos complexos com os aminoácidos há a coordenação com o átomo de oxigênio do carboxilato, que é o primeiro átomo a se ligar ao íon metálico, isto porque, o Al³⁺ comporta-se como um ácido duro e o oxigênio do carboxilato como uma base dura, logo, estes possuem grande afinidade.

Nas figuras 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23 se encontram as curvas de titulação experimental e simulada para os sistemas binários em estudo na proporção 1:5, estas apresentam boa concordância.



Figura 6.20 - Curvas de titulação experimental e calculada para o sistema binário Al:Met concentrada.



Figura 6.21 - Curvas de titulação experimental e calculada para o sistema binário Al:Cis concentrada.



Figura 6.22 - Curvas de titulação experimental e calculada para o sistema binário Al:Hcis concentrada.



Figura 6.23 - Curvas de titulação experimental e calculada para o sistema binário Al:Pen concentrada.

Nas figuras 6.24, 6.25, 6.26 e 6.27 se encontram as curvas de titulação experimental e simulada para os sistemas binários em estudo na proporção 1:1, estas apresentam boa concordância.

Percebem-se pequenas diferenças entre a concordância das curvas teóricas e experimentais nos sistemas das figuras 6.24, 6.25, 6.26 e 6.27 acima de pH 5,00 que são acarretadas pela elevação do pH em que ocorre maior influência da hidrólise do íon metálico, que por ser o Al(III) é consideravelmente intensa.



Figura 6.24 - Curvas de titulação experimental e calculada para o sistema binário Al:Met.



Figura 6.25 - Curvas de titulação experimental e calculada para o sistema binário Al:Cis.



Figura 6.26 - Curvas de titulação experimental e calculada para o sistema binário Al:Hcis.



Figura 6.27 - Curvas de titulação experimental e calculada para o sistema binário Al:Pen.