NOVO MÉTODO PARA A ESTIMATIVA DAS CONSTANTES
DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS COM O EDTAA NEW METHOD FOR CONSTANT ESTIMATE
STABILITY OF COMPLEX WITH EDTAPEREIRA, Francisco Claudece^(*); LIMA, Francisco José SantosUniversidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Centro de Ciências
Exatas e da Terra, CP 1524, CEP 59072-970, Natal-RN, Brasil, (84) 3342-23-23.

* Autor correspondente
e-mail: claudence@ufrnet.br

Received 17 May 2019; received in revised form 13 October 2019; accepted 19 October 2019

RESUMO

O presente trabalho descreve uma nova metodologia na área de química analítica, que possibilita o cálculo da constante de estabilidade (de equilíbrio ou de formação), dos compostos de coordenação gerados entre todos os cátions metálicos da tabela periódica, excetuando os metais alcalinos (grupo 1), juntamente com o ligante ácido etilenodiamintetraacético. A sistemática é de simples utilização, apresentando baixo custo e permitindo obter, em brevíssimo tempo, o conhecimento da dimensão das constantes de formação condicional, para todos os metais coordenados com o agente complexante, para qualquer valor de pH investigado. Em adição, o método também é extensivo para outros ligantes que apresentem a mesma propriedade química de reação, que o ácido etilenodiamintetraacético realiza com os íons metálicos na mesma proporção estequiométrica de ligação. Para a execução deste estudo foram empregadas soluções do cátion cobre (II), em uma concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e do agente complexante, também apresentando a mesma concentração do metal. O ensaio foi conduzido em um sistema tamponante, constituído de hidróxido de amônia e o sal cloreto de amônio, em um valor de pH constante igual a 10,0. O método permite o seu emprego nos procedimentos experimentais desenvolvidos tanto, em um laboratório químico, quanto em uma sala de aula, utilizada durante a realização das atividades teóricas. O agente quelante apresenta um amplo espectro de aplicação nas indústrias de produtos alimentícios, também na geração de materiais de limpeza em geral, bem como na indústria da fotografia, na produção têxtil, na manufatura do papel e similares, borrachas e afins, polímeros e derivados, dentre outras linhas de produção que destinam seus manufaturados para o consumo humano.

Palavras-chave: *Ácido Etilenodiamintetraacético (EDTA); Complexação; Planilhas; Titulação.*

ABSTRACT

The present work describes a new methodology in analytical chemistry, which makes it possible to calculate the stability constant (equilibrium or formation) of the coordination compounds generated between all metallic cations in the periodic table, except for alkali metals (group 1) together with the ethylene diamine tetraacetic acid binder. The system is simple to use, inexpensive, and allows the knowledge of the size of the conditional formation constants for all metals coordinated with the complexing agent to be investigated at any pH value investigated. In addition, the method is also extensive for other binders having the same chemical reaction property as ethylenediamine tetraacetic acid performs with metal ions in the same stoichiometric bonding ratio. For the execution of this study, solutions of copper (II) cation was employed, at a concentration of $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ and the complexing agent, also presenting the same concentration of metal. The assay was conducted in a buffering system consisting of ammonium hydroxide and ammonium chloride salt at a constant pH of 10.0. The method allows its use in experimental procedures developed both in a chemical laboratory and in a classroom, used during the theoretical activities. The chelating agent has a wide spectrum of application in the food product industries, also in the generation of cleaning materials in general, as well as in the photography industry, textile production, paper manufacture and the like, rubbers and the like, polymers and derivatives, among other production lines intended for its manufacture for human consumption.

Keywords: *Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA); Complexation; Spreadsheets; Titration.*

1. INTRODUÇÃO

O ácido etilenodiamintetracético (EDTA) é uma molécula orgânica que apresenta a capacidade de complexar metais na forma iônica e covalente. É um ácido poliprótico que possui quatro grupamentos de ácido carboxílico, dois centros amina, com um par de elétrons livre em cada átomo de nitrogênio. Sua fórmula molecular é mostrada na Figura 1. É um composto sintetizado em escala industrial, utilizando os reagentes etilenodiamina, formaldeído, e uma fonte segura de cianeto (NaCN). Sua produção mundial supera cifras na ordem de 200.000 toneladas por ano (Sinex, 2018).

Figura 1: Fórmula molecular do EDTA.

Além dos quatro hidrogênios ionizáveis, o EDTA pode adicionar mais dois prótons nas suas respectivas funções amina. A estrutura, completamente protonada é a forma típica encontrada nos livros texto. A propriedade mais inerente do EDTA é a sua capacidade reacional com os metais para formar complexos na proporção de 1:1. Seus grupamentos carboxilatos, previamente desprotonados, ligam-se ao íon metálico em análise. Geralmente, as constantes de equilíbrio de formação dos seus complexos, principalmente para os metais de transição, são elevadíssimas; por conseguinte, todas as suas reações de coordenação são termodinamicamente favoráveis. Quase a totalidade de suas reações são dependentes dos valores de pH do meio reacional. As dimensões das constantes de formação de seus complexos aumentam com a carga do cátion, e com a

diminuição de seu respectivo raio iônico. Considerando a sua particular propriedade, de complexar quase todos os metais da tabela periódica, é usualmente empregado na indústria alimentícia, como agente sequestrante. A prévia reação de complexação de um íon metálico, pode evitar reações secundárias deste íon com outras espécies presentes em uma matriz de interesse. Neste sentido, alguns trabalhos mostram o emprego de complexos de ferro-EDTA, em cereais, a fim de suprir deficiências de ferro. Nesta mesma linha de investigação, há relatos do emprego clínico de EDTA, a fim de remediar os efeitos indesejáveis do saturnismo (contaminação por chumbo). Nestes casos, os pacientes são tratados com doses intravenosas diárias do complexo [Ca-EDTA]. No organismo humano contaminado com Pb^{+2} , há uma permuta entre o Ca^{+2} (no complexo) e o íon Pb^{+2} , para formar outro complexo [Pb-EDTA], o qual apresenta uma constante de estabilidade muito maior que o complexo anterior. Assim, o novo complexo com o chumbo é descartado pelo trato urinário (Sinex, 2018).

O EDTA é um ligante quelante, largamente utilizado como agente sequestrante em vários processos químicos, com a finalidade de reagir com uma gama de íons metálicos. Os principais usos do EDTA são destacados nas indústrias de limpeza, detergentes domésticos, indústria fotográfica, têxtil, fabricação de papel, herbicidas, na manufatura de couro, borrachas, polímeros, etc. Estima-se que a Europa, somente no ano de 1987, consumiu cerca de 30.000 toneladas desta formulação química. Dados mais recentes, estima que a indústria de produtos domésticos, consome cerca de 200.000 toneladas ao ano. Seu emprego na indústria de celulose consiste em inativar íons metálicos, responsáveis por processos catalíticos, que podem provocar a decomposição do branqueador utilizado na manufatura do papel. Considerando que este setor de produção tem buscado formas distintas de tratamento, a fim de eliminar processos envolvendo a aplicação de cloro, é esperado que o consumo de EDTA e similares, apresente elevado aumento no futuro (Sillanpää e Sihvonen, 1997; Karl e Giger, 1996; Quintana e Reemtsma, 2007; Nowack *et al.* 1996).

Na agricultura, EDTA é usado como ingrediente na fertilização do solo, uma vez que apresenta a capacidade de melhorar a biodisponibilidade de micronutrientes para as plantas (Viipsi *et al.* 2012). Também destaca-se como importante agente empregado na manufatura de matérias de limpeza. Sua

utilização como sequestrante de metais permite a substituição de fosfatos nestes produtos industrializados. Contudo, o EDTA apresenta alta recalcitrância de sua biodegradabilidade ambiental. Em vários países europeus, há legislação vedando o seu uso como princípio ativo de formulações industriais de uso higiênico (Sinex, 2018). É largamente utilizado na indústria farmacêutica, na condição de agente antioxidante e como preservativo de medicamentos, além de apresentar propriedades bactericidas, quando utilizado em preparações oftalmológicas (Belal *et al.* 1998).

O agente orgânico encontra larga aplicação no tratamento de águas de descartes, impregnadas com metais pesados, e na remediação de solos contaminados com estes íons, bem como com espécies radioativas. Todavia, o uso indiscriminado de EDTA, para o tratamento de águas e de solos contaminados com metais pesados, tem apresentado alguns efeitos colaterais, uma vez que os complexos formados apresentam uma fraca biodegradabilidade e, por conseguinte, tem alterado o equilíbrio de sistemas aquáticos. Assim sendo, a contaminação dos corpos d'água por complexos com EDTA, tem apresentado notória preocupação (Wu *et al.* 2011; Yang e Lee, 2005; Yang e Davis, 1999). Em efluentes de tratamento de águas residuais, concentrações de até 18 μM têm sido relatados devido a sua lenta biodegradabilidade. Pós-descarga, sua presença persiste como um dos principais poluentes nos rios, lagos e nos lençóis freáticos (Nowack *et al.* 1996).

Uma vez que o agente quelante apresenta uma alta afinidade para complexar íons divalente, conhecidamente tóxicos, tais como, Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , o emprego de EDTA no tratamento de solos contaminados por estes agentes nocivos, pode aumentar a biodisponibilidade destes metais, devido a formação de compostos de coordenação com alta solubilidade e, portanto, suas remoções de sedimentos adsorvidos (Peraferer *et al.* 2012).

Uma forma de determinar o nível de complexação, de um uma entidade química em uma amostra, é medir a quantidade total do metal e a quantidade de sua forma livre, após a reação de coordenação. A diferença entre estes dois valores é o teor de sua forma complexada. A quantidade de metais livre em um ambiente denota o teor desta espécie, disponível para os micro-organismos e, esta medida, não é tão simples de ser efetuada, uma vez que outras espécies também estão presentes na matriz

submetida à análise (Vega e Weng, 2013).

Os dados sobre a toxicidade de EDTA disponíveis na literatura, são escassos e insuficientes. Devido a sua baixa capacidade de absorção, a toxicidade humana do composto livre é baixíssima. A molécula não apresenta efeitos genotóxicos diretos, nem é uma substância cancerígena. Os seus complexos apresentam uma alta estabilidade e, por isso, são pouco biodegradáveis em um tratamento biológico de águas residuais (Sorvari e Sillanpää, 1996). Embora o EDTA não seja tóxico aos humanos e a biota, a sua persistência no meio ambiente gera grandes preocupações, uma vez que o ligante apresenta a capacidade de gerar complexos solúveis com quase todos os metais da tabela periódica. Sua presença, em locais destinados ao descarte deliberado de metais tóxicos e radioativos, pode provocar a migração destas espécies para outras áreas, promovendo uma disseminação de espécies altamente nocivas aos seres vivos (Willett e Rittmann, 2003). Além do mais, EDTA livre também apresenta forte resistência à sua degradação por ação de bactérias e, por isso, pode acumular-se no solo e em corpos d'água.

Considerando que o EDTA também é utilizado para estudar a mobilidade de metais das séries dos lantanídeos e dos actinídeos (terras raras), este ligante passa a ser considerado como resíduo radioativo (Furukawa *et al.* 2007). Uma concentração de 31,4 mM já foi registrada, onde o EDTA foi usado para descontaminar equipamentos radioativos da indústria nuclear. Há registros na literatura, dando conta de que resíduos contendo, tanto agentes como metais radioativos e seus complexos, quando despostos no solo, persistem durante um tempo considerável (Nowack *et al.* 1996).

O EDTA é comercializado nos Estados Unidos desde 1948 e, até os dias atuais, é considerado o agente quelante mais empregado para sequestrar metais. Adicionalmente, o EDTA tem encontrado largo emprego, nos últimos 50 anos, em ações governamentais dos americanos para o controle de quantidades de radionuclídeos e metais pesados, provenientes da fabricação de armas nucleares e nos processos com material radioativo. Com este emprego, uma considerável quantidade de dejetos de EDTA e Me-EDTA, têm sido descartadas no meio ambiente sem qualquer tratamento adequado. Estudos têm apontado que a presença de EDTA livre é um dos maiores constituintes do rio Reno na Europa. Todavia, a maior concentração de EDTA é encontrada em regiões onde armas nucleares

são produzidas (Willett e Rittmann, 2003).

O EDTA apresenta um largo espectro de aplicações baseado na sua habilidade de complexar íons metálicos. Na indústria nuclear encontra emprego como importante agente de descontaminação. Utilizado como ator, na limpeza de águas contendo cátions radioativos, a sua melhor função é a lixiviabilidade de cátions imobilizados, ou que apresentam baixa mobilidade em uma matriz qualquer, possibilitando desta forma, sua fácil biodegradabilidade (Chitra *et al.* 2004).

Alguns estudos de complexação, empregando radionuclídeo, também têm encontrado destaque na literatura. As terras raras (plutônio e tório) foram avaliadas através de seus complexos com EDTA. O Pu^{+4} forma um complexo neutro com o EDTA, em meio ácido, e apresenta logaritmo da constante de formação de 26,44. Em valores de pH mais elevados, complexos hidroxilados podem ser formados, do tipo $[\text{Pu}(\text{OH})\text{Y}]^-$ e $[\text{Pu}(\text{OH})_2\text{Y}]^{2-}$, cujos logaritmos das constantes de formação assumem valores de 21,95 e 15,29; respectivamente. Sob condições de pH neutro, e na presença de excesso do ligante, os autores postularam a existências do $[\text{Pu}(\text{Y})_2]^{4-}$, cujo logaritmo da constante de formação apresentaria o valor de 35,39. De forma análoga, Th^{+4} foi empregado a fim de formar complexos com o EDTA. Os resultados apontam uma ligeira distorção com relação aos dados obtidos com o plutônio. Somente o complexo hidroxilado $[\text{Th}(\text{OH})_2\text{Y}]^{2-}$ apresentou um logaritmo da constante de formação de 39,5. Os demais resultados não apontaram concordância, quando comparado com os resultados obtidos para o outro nuclídeo (Roach, 2008).

Em adição, as constantes de estabilidades dos complexos de EDTA, com os metais Am^{+3} , Cm^{+3} e Eu^{+3} foram determinados a temperatura ambiente, em um intervalo de concentração variando 0,1 a 6,60 mol L^{-1} de NaClO_4 utilizando a técnica de titulação potenciométrica. A formação de somente complexos na proporção de 1:1 $[\text{M-EDTA}]$, onde ($\text{M} = \text{Am}^{+3}$, Cm^{+3} e Eu^{+3}), foi observada sob as condições experimentais empregadas. Constatou-se uma forte dependência, das constantes de dissociação e das constantes de estabilidade, em toda uma ampla faixa de força iônica investigada (Thakur *et al.* 2014; Choppin *et al.* 2007).

Um trabalho de revisão, apresentando as várias técnicas e procedimentos operacionais

para a quantificação de EDTA, nas mais diversificadas matrizes é apresentado por (Sillanpaa e Sihvonen, 1997). O manuscrito é amplo e apresenta uma gama de técnicas e metodologias para o monitoramento direto e indireto do agente quelante. Esta revisão poderá ser de grande valia para investigações de natureza quantitativa desta espécie química.

O presente trabalho tem como finalidade, apresentar uma nova metodologia analítica para estimar as dimensões das constantes de formação condicional dos complexos de EDTA com qualquer íon metálico que apresente a propriedade de formar compostos de coordenação com este agente quelante.

2. DESENVOLVIMENTO

Os recursos utilizados no presente trabalho foram os programas computacionais, EXCEL (pacote de recursos da Microsoft OFFICE 2007) e o programa ORIGIN (versão 6,0; da Microcal software, Inc.). O programa EXCEL permitiu a construção das planilhas eletrônicas, enquanto o ORIGIN foi empregado para gerar os gráficos correspondentes aos dados obtidos nas planilhas do EXCEL.

As planilhas eletrônicas podem ser construídas, através de uma simulação de uma titulação potenciométrica, no qual são estimulados os dados referentes ao consumo de uma solução titulante (solução em uma bureta), contra os valores do co-logaritmo da concentração molar do metal. Com a obtenção destes dois parâmetros (simulados) é possível gerar um gráfico, conhecido como “curva volumétrica”, onde são graficados os valores de pMe^{+n} (eixo das ordenadas) contra os valores de consumo de uma solução titulante (no eixo das abscissas). A correta manipulação dos dados gerados nesta titulação permite a obtenção de vários gráficos e, a sua devida interpretação, possibilita a conclusão de diversas observações. A geração e o emprego de planilhas eletrônicas do EXCEL, como ferramenta analítica de obtenção e interpretação de dados, é bastante documentada na literatura (Harris, 2001; Pereira *et al.* 2016).

Os dados apresentados neste trabalho foram obtidos através de comandos efetuados no programa EXCEL. Estes comandos permitem que sejam calculados os valores de pMe^{+n} e o número de mols ou quantidade de matéria (n), das espécies no meio reacional, através da

simulação de consumo de uma solução do titulante de concentração conhecida. Para a realização desta operação, emprega-se a equação (modificada) da constante de formação condicional (K_{fc}), conforme descrição na literatura (Perin e Dempsey, 1974; Harris, 2001). Com os valores arbitrados do consumo do titulante, contra um volume conhecido de uma solução do titulado, cuja concentração também é conhecida, é possível gerar os parâmetros que permitirão obter os gráficos correspondentes ao experimento planejado. No momento da construção da planilha é necessário arbitrar valores de consumo do titulante. A partir destes valores, e os devidos comandos necessários no programa computacional, o EXCEL efetua os cálculos esperados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme discussão já apresentada, o EDTA é um agente quelante que apresenta a propriedade de formar complexos com praticamente todos os metais da tabela periódica. Em adição, independentemente do estado de oxidação do metal submetido à reação de complexação, a estequiometria do EDTA com este metal, sempre será na proporção de 1:1. Em adição, todos os complexos do EDTA são solúveis e incolores em soluções diluídas em meio aquoso.

O íon metálico escolhido para a realização deste trabalho foi o cobre (Cu^{+2}). Uma alíquota de 50,0 mL da solução de Cu^{+2} , em uma concentração molar de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi empregada. Para a realização da reação de complexação, uma solução de EDTA na mesma concentração do Cu^{+2} foi escolhida para a condução das simulações. O procedimento foi realizado em sistema tamponante ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$) em valor de pH 10,0.

Considerando que a molécula do EDTA (Figura 1), apresenta quatro sítios carboxilatos; estes terminais, após etapa prévia de desprotonação, funcionarão como centros de complexação do metal. Devido a reação de coordenação do metal, ocorrer com mais de um sítio da molécula do ligante, este processo também é chamado de quelação.

O processo de desprotonação do EDTA pode ser representado através da seguinte sequência:

Assim, a fração (α) do EDTA na forma Y^{4-} (αY^{4-}), será:

$$(\alpha\text{Y}^{4-}) = [\text{Y}^{4-}] / \{[\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]\} \quad (\text{Eq. 5}).$$

Esta relação pode ser melhor representada pela expressão:

$$(\alpha\text{Y}^{4-}) = [\text{Y}^{4-}] / [\text{EDTA}] \text{ e, por conseguinte: } [\text{Y}^{4-}] = (\alpha\text{Y}^{4-}) [\text{EDTA}] \quad (\text{Eq. 6}).$$

onde $[\text{EDTA}]$ é a concentração total de todas as formas de EDTA livre na solução. O termo “livre” indica a parcela do EDTA não complexado no meio reacional.

Os valores da fração do EDTA na forma (Y^{4-}) é função direta dos valores do pH do meio reacional. Estes valores de (αY^{4-}), com a sua correspondente relação com o pH, pode ser facilmente encontrado nos livros texto (Harris, 2001; Skoog *et al.* 1997).

3.1. Complexos de EDTA

A constante de formação (K_f) de qualquer metal com o EDTA é a própria constante de equilíbrio (K_{eq}) para a reação de complexação. Seja a expressão genérica:

$$K_f = [\text{MY}^{(n-4)}] / [\text{M}^{+n}] [\text{Y}^{4-}] \quad (\text{Eq. 8}).$$

Os valores da constante de formação (K_f) dos complexos com EDTA são elevadíssimas. Os mesmos podem facilmente ser consultados

nos livros textos (Harris, 2001; Skoog *et al.* 1997).

3.1.1. Constante de Formação Condicional (KFC)

A equação 8 descreve a reação de qualquer íon metálico com a espécie (Y^{4-}). Contudo, em valores de pH abaixo de 10,0 outras espécies do EDTA encontram-se no meio reacional, como (H_3Y^-), (HY^{3-}), etc. Desta forma, a constante de formação assume a expressão:

$$K_f = [MY^{(n-4)}] / [M^{+n}] [Y^{4-}] \quad (\text{Eq. 8})$$

e

$$[Y^{4-}] = (\alpha Y^{4-}) [EDTA] \quad (\text{Eq. 6}).$$

$K_f = [MY^{(n-4)}] / [M^{+n}] (\alpha Y^{4-}) [EDTA]$. Sendo que: $K_f(\alpha Y^{4-}) = K_{fc}$ = constante de formação condicional ou constante de formação efetiva.

$$K_{fc} = [MY^{(n-4)}] / [M^{+n}] [EDTA] \quad (\text{Eq. 9}).$$

Desta forma, todos os cálculos que envolvem o uso da K_{fc} será precedido de uma consulta nos livros textos sobre os valores da constante de formação (K_f) do complexo, bem como o valor da fração do EDTA na forma Y^{4-} (αY^{4-}) em relação ao valor de pH do sistema tamponante no qual será conduzida a reação (Perin e Dempsey, 1974; Harris, 2001; Skoog *et al.* 1997).

Da expressão anterior é possível a dedução da relação:

$$pM^{+n} = \log K_{fc} + \log \{ [ligante] / [complexo] \} \quad (\text{Eq. 10}).$$

onde os termos entre cochetes denotam concentração molar (mol L^{-1}) do ligante (EDTA) e do complexo (metal-EDTA) (Perin e Dempsey, 1974).

Considerando que as reações de formação de complexos entre EDTA e íons metálicos sempre ocorre na proporção de 1:1 e, considerando também que a co-existência simultânea entre o excesso de EDTA e seu

complexo formado, ambos encontrando-se no mesmo ambiente reacional; no caso de uma titulação, este ambiente é o matraz; pode-se resumir a Equação 10, a expressão:

$$pM^{+n} = \log K_{fc} + \log \{ n(\text{ligante}) / n(\text{complexo}) \} \quad (\text{Eq. 11}).$$

onde n = número de mols das espécies. Desta forma, quando o número de mols do EDTA e sua forma complexada forem iguais, o co-logaritmo da concentração do metal (pM^{+n}) será o valor do logaritmo da constante de formação condicional (K_{fc}) do complexo e, como $K_{fc} = K_f (\alpha Y^{4-})$, para um dado valor de pH de um sistema tampão. Assim, é possível estimar o valor da constante de equilíbrio (K_{eq}) ou constante de formação do complexo (K_f).

O presente trabalho foi simulado a partir da escolha da tomada de uma alíquota de 50,0 mL de uma solução de íons Cu^{+2} na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em um sistema tamponante constituído de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$, pH 10,0. O titulante escolhido foi uma solução de EDTA na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Os dados desta titulação potenciométrica são apresentados na Tabela 1. A equação química representativa deste processo é mostrada na Equação 12.

Considerando que o processo reacional do metal com o EDTA ocorre na proporção de 1:1 e, uma vez que as concentrações do íon metálico e do agente complexante são as mesmas, o volume de equivalência ou volume estequiométrico (VE) será de 50,0 mL (coluna A16) da Tabela 1. Neste volume todo o metal deixará de existir na forma livre e passará a sua forma complexada $\{[\text{Cu-EDTA}]\}$.

Na presente tabela a coluna "A" representa os volumes escolhidos de EDTA que foram permitidos escoar da bureta. Na coluna "B" são apresentados os números de mols (n) do EDTA. Estes valores podem ser calculados através da multiplicação dos volumes de EDTA que fluíram da bureta (em L) pela sua concentração ($1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Estes valores crescem linearmente até o volume estequiométrico (volume reacional entre o íon metálico e o complexante). Todas as quantidades de matéria (n) de EDTA, após o

volume de equivalência (coluna B17 a B49), denotam o excesso do EDTA no meio reacional. A coluna "C" expressa o número de mols do Cu^{+2} livre. A medida que o EDTA flui da bureta a concentração do Cu^{+2} livre diminui e vai a zero no volume de equivalência (C16). A coluna "D" apresenta os dados do número de mols (n) do complexo [Cu-EDTA]. O mesmo começa a ser formado a partir da primeira adição do complexante (D2) e segue aumentando até o limite de sua formação (D16). A partir deste ponto se mantém constante ao longo do experimento. A coluna "E" mostra os dados sobre as concentrações molares do Cu^{+2} . Os valores apresentam o mesmo comportamento da coluna "C" até o valor do volume de equivalência. A partir deste ponto os valores calculados denotam as concentrações molares do íon metálico que se desprende do complexo e retorna a sua condição inicial (coluna E16 a E49). Na coluna "F" é possível observar os valores da concentração molar do complexo [Cu-EDTA]. Os valores compreendidos entre (F1 a F16) apresentam uma relação linear de crescimento, representando a formação do complexo até o volume de equivalência. Após este volume, os valores tendem a diminuir, a medida que aumenta o volume do meio reacional, devido a efeitos de diluição da concentração molar do complexo (coluna F16 a F49). Na coluna "G" são encontrados os valores da função co-logarítmica da concentração molar dos íons cobre (pCu^{+2}) extraídos da coluna "E". Na coluna "H" são reportados os excessos do EDTA a partir do fim da reação química (H17 a H49).

3.1.1.1. Construção da Curva Volumétrica Representativa para o Ensaio

Uma vez apresentado os valores e a metodologia de obtenção dos dados mostrados na Tabela 1, é possível a criação de gráficos que permitem uma avaliação mais criteriosa sobre o sistema escolhido para ser investigado. Por exemplo, o uso dos dados da coluna "A", volume do EDTA (mL) empregados na composição do eixo "x", juntamente com os valores da coluna "G" (função co-logaritmo da molaridade do $\text{Cu}^{+2} = \text{pCu}^{+2}$) na construção do eixo "y" obtém-se o gráfico chamado de curva volumétrica para a titulação de 50,0 mL de Cu^{+2} , na concentração de $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, em meio tampão pH 10,0, com o titulante EDTA na concentração equimolar. O gráfico resultante é mostrado na Figura 2.

Figura 2: Curva volumétrica teórica da titulação de 50,0 mL de Cu^{+2} $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, em meio $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$, pH 10,0 com EDTA equimolar.

Em conformidade com a equação 12, o volume de equivalência é de 50,0 mL de EDTA. A escolha de se trabalhar com o excesso do titulante, no dobro do volume de equivalência, foi para monitorar os valores representativos do resíduo do Cu^{+2} que se dissocia da forma complexada {[Cu-EDTA]} e retorna a sua condição livre, de acordo com a equação que representa o equilíbrio na equação 12. Estes valores são mostrados na coluna "E" na Tabela 1 para as quantidades compreendidas entre (E17 a E49). De forma extensiva, os valores da função co-logaritmo desta concentração molar ($\text{p}[\text{Cu}^{+2}] = -\log[\text{Cu}^{+2}]$) são apresentados na coluna "G", no intervalo entre G17 a G49.

O gráfico apresenta apenas um evento químico, conforme discussão prévia. É notório que o agente complexante (EDTA) realize somente uma reação de coordenação na proporção de 1:1 com qualquer íon metálico passível de complexação com o agente quelante. Desta forma, a curva volumétrica mostrada na Figura 2, apresenta apenas uma elevação. Na curva também é possível constatar que o ponto de equivalência corresponde a 50,00 mL. O grande excesso, na adição do EDTA após este ponto (adição do dobro do volume de equivalência), é somente para gerar os dados que são destacados no presente texto, como aqueles mostrados na coluna "B" da Tabela 1, para os valores estabelecidos entre (B17 a B49). Esta faixa de valores denota as quantidades de matéria (número de mols) excedente do agente complexante que passa a sobrar no meio reacional. Na mesma linha de raciocínio, as quantidades de matéria (número de mols) do complexo Cu-EDTA são mostradas na coluna

“D”. Para a mesma região em estudo (região de excesso do ligante), estes valores estão compreendidos no intervalo entre D17 a D49. Estes valores são indiferentes frente às posteriores adições do ligante.

Assim, tomando os valores do pCu^{+2} , no intervalo entre G17 a G49 (coluna “G” da Tabela 1) como componentes do eixo “x” no sistema cartesiano, contra os valores no número de mols do complexo (D17 a D49) da referida tabela, como integrantes do eixo “y” do mesmo gráfico, juntamente com os valores compreendidos entre B17 a B49 (coluna “B” da mesma tabela), no mesmo eixo “y”, é possível a geração do gráfico mostrado na Figura 3.

Figura 3: Gráfico do número de mol do EDTA e do complexo Cu-EDTA contra a função pCu^{+2} , para a região de excesso de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, na titulação de 50,0 mL de $Cu^{+2} 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em meio tamponado pH 10,0.

A referida figura foi construída através do emprego dos dados gerados na simulação de uma titulação de complexação do cátion cobre II e o ligante EDTA, ambas soluções em uma concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Porém os pares ordenados utilizados nesta figura são aqueles que reportam a consumação total da referida reação entre as duas espécies, onde o número de mols (n) do complexo [Cu-EDTA] não sofre nenhuma alteração, ou seja, estes valores são constantes (curva pontilhada na figura). Por outro lado, após a completa reação entre os dois reagentes, adições posteriores do titulante (EDTA), promovem um aumento em sua concentração (e no seu número de mols), no meio racional, uma vez que não há mais íons do metal capaz de participar do processo reacional. Neste caso, a concentração do EDTA livre tende

a aumentar e, o gráfico dos pares ordenados deste comportamento, gera uma curva ascendente (curva cheia na figura 3). A ascensão desta curva intercepta a curva da função constante (curva pontilhada na figura 3) em um único ponto. Este ponto é o par ordenado (18,34; $5,0 \times 10^{-4}$). O valor referente ao eixo “y” denota a igualdade existencial no valor do número de mols (n) das duas espécies, ou seja, o complexo [Cu-EDTA] e o excesso do ligante (EDTA). O valor atribuído ao eixo “x” representa a função cologarítmo da concentração do Cu^{+2} livre, ou seja, a pequena quantidade do metal que consegue si dissociar do complexo e retornar a sua condição iônica (metal livre). Este mesmo valor corresponde ao logaritmo da constante de formação condicional ($\log K_{fc}$), de acordo com a equação 11. Aplicando a relação exponencial neste valor, chega-se a própria constante de formação condicional (K_{fc}). Sabendo-se que K_{fc} é a multiplicação entre a constante de equilíbrio do complexo ($K_{eq.}$), pela fração do EDTA no valor de pH do sistema tampão empregado na titulação, é possível calcular o valor puro da constante de equilíbrio para o complexo metal-EDTA. No presente caso, a constante de equilíbrio ou de formação para o complexo [Cu-EDTA] é $6,30 \times 10^{18}$ (Harris, 2001; Skoog *et al.* 1997).

4. CONCLUSÕES

A metodologia proposta apresenta um novo sistema de tratamento de dados que pode ser empregado para estimar as constantes de estabilidade (de equilíbrio ou de formação) de qualquer complexo formado entre o EDTA e os metais que são capazes de reagir com o ligante a fim de formar compostos de coordenação. O método é de simples utilização e fácil manuseio dos parâmetros gerados em uma titulação. Em adição, o mesmo pode ser aplicado para qualquer outro processo de complexação onde, o ligante empregado apresenta a mesma propriedade que o EDTA oferece aos metais, ou seja, a interação de 1:1 entre o agente complexante e o metal em uso.

5. REFERÊNCIAS:

1. Belal, F.; Aly, F. A.; Walash, M. I.; Kenawy, I. M.; Osman, A. M.; Il Farmaco, **1998**, 53, 365.

2. Chitra, S.; Paramasivan, K.; Sinha, P. K.; Lal, K. B.; Journal of Cleaner Production, **2004**, 12, 429.
3. Choppin, G. R.; Thakur, P.; Mathur, J. N.; Inorganica Chimica Acta, **2007**, 360, 1859.
4. Furukawa, K.; Takahashi, Y.; Sato, H.; Geochimica et Cosmochimica Acta, **2007**, 71, 4416.
5. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª edição, LTC editora, Rio de Janeiro, **2001**, cap. 13.
6. Karl, F. G.; Giger, W.; War. Res., **1996**, 30, 1, 122.
7. Nowack, B.; Luzenkirchen, J.; Behra, P.; Sigg, L.; Environ. Sci. Technol., **1996**, 30, 2397.
8. Peraferrer, C.; Martínez, M.; Poch, J.; Villaescusa, I.; Arch. Environ. Contam. Toxicol., **2012**, 63, 484.
9. Pereira, F. C.; Lima, F. J. S.; Silva, A. O.; Revista Virtual de Química, **2016**, 8, 6, 1889.
10. Perin, D. D., Dempsey, B., *Buffers for pH and Metal Ion Control*. Chapman and Hall, New York, **1974**, cap. 7.
11. Quintana, J. B.; Reemtsma, T.; Journal of Chromatography A, **2007**, 1145, 110.
12. Roach, M. J. K.; Science of the Total Environment, **2008**, 396, 1.
13. Sillanpaa, M.; Sihvonen, M. L.; Talanta, **1997**, n. 44, p. 1487.
14. Sinex, S. A.; *EDTA – A Molecule With a Complex Story*, disponível em: <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edta.htm>, acessado em abril de **2019**.
15. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.: *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7ª ed., Harcourt College Publishers, USA, **1997**.
16. Sorvari, J.; Sillanpaa, M.; Chemosphere, **1996**, 33, 6, 1119.
17. Thakur, P.; Xiong, Y.; Borkowski, M.; Choppin, G. R.; Geochimica et Cosmochimica Acta, **2014**, 133, 299.
18. Vega, F. A.; Weng, L.; Water Research, **2013**, 47, 363.
19. Viipsi, K.; Sjöberg, S.; Shchukarev, A.; Tönsuaadu, K.; Applied Geochemistry, **2012**, 27, 15.
20. Willett, A. I.; Rittmann, B. E.; Biodegradation, **2003**, 14, 105.
21. Wu, P.; Zhou, J.; Wang, X.; Dai, Y.; Dang, Z.; Zhu, N.; Li, P.; Wu, J.; Desalination, **2011**, 277, 288.
22. Yang, J. K.; Davis, A. P.; Journal of Colloid and Interface Science, **1999**, 216, 77.
23. Yang, J. K.; Lee, S. M.; Journal of Colloid and Interface Science, **2005**, 282, 5.

Tabela 1: Dados obtidos de uma titulação simulada de 50,0 mL de Cu^{+2} $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em meio tampão pH 10,0.

	A	B	C	D	E	F	G	H
	EDTA (mL)	n (EDTA) (mol)	n (Cu^{+2}) (mol)	n ([Cu-EDTA]) (mol)	[Cu^{+2}] (mol L ⁻¹)	[Cu-EDTA] (mol L ⁻¹)	pCu ⁺²	[EDTA] (mol L ⁻¹)
1	0,00	0,00	$5,0 \times 10^{-4}$	0,00	$1,00 \times 10^{-2}$	0,00	2,00	
2	2,00	$2,00 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-5}$	$9,23 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-4}$	2,03	
3	5,00	$5,00 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$8,18 \times 10^{-3}$	$9,09 \times 10^{-4}$	2,09	
4	10,00	$1,00 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$6,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	2,18	
5	15,00	$1,50 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$5,38 \times 10^{-3}$	$2,31 \times 10^{-3}$	2,27	
6	20,00	$2,00 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$4,29 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-3}$	2,37	
7	25,00	$2,50 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	2,48	
8	30,00	$3,00 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-3}$	2,60	
9	35,00	$3,50 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,50 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-3}$	$4,12 \times 10^{-3}$	2,75	
10	40,00	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$4,44 \times 10^{-3}$	2,95	
11	45,00	$4,50 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$4,50 \times 10^{-4}$	$5,26 \times 10^{-4}$	$4,74 \times 10^{-3}$	3,28	
12	48,00	$4,80 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$4,80 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-4}$	$4,89 \times 10^{-3}$	3,69	
13	49,00	$4,90 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,90 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-4}$	$4,95 \times 10^{-3}$	4,00	
14	49,50	$4,95 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$4,95 \times 10^{-4}$	$5,03 \times 10^{-5}$	$4,97 \times 10^{-3}$	4,30	
15	49,90	$4,99 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$4,99 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$4,99 \times 10^{-3}$	5,00	
16	50,00	$5,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,76 \times 10^{-11}$	$5,00 \times 10^{-3}$	10,32	0,00
17	50,05	$5,00 \times 10^{-7}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,54 \times 10^{-16}$	$4,99 \times 10^{-3}$	15,34	$5,00 \times 10^{-6}$
18	50,50	$5,00 \times 10^{-6}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,54 \times 10^{-17}$	$4,97 \times 10^{-3}$	16,34	$4,98 \times 10^{-5}$
19	51,00	$1,00 \times 10^{-5}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,27 \times 10^{-17}$	$4,95 \times 10^{-3}$	16,64	$9,90 \times 10^{-5}$
20	52,00	$2,00 \times 10^{-5}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-17}$	$4,90 \times 10^{-3}$	16,95	$1,96 \times 10^{-4}$
21	55,00	$5,00 \times 10^{-5}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,54 \times 10^{-18}$	$4,76 \times 10^{-3}$	17,34	$4,76 \times 10^{-4}$
22	60,00	$1,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,27 \times 10^{-18}$	$4,54 \times 10^{-3}$	17,64	$9,09 \times 10^{-4}$
23	65,00	$1,50 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-18}$	$4,35 \times 10^{-3}$	17,82	$1,30 \times 10^{-3}$
24	70,00	$2,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-18}$	$4,17 \times 10^{-3}$	17,95	$1,67 \times 10^{-3}$
25	75,00	$2,50 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$9,07 \times 10^{-19}$	$4,00 \times 10^{-3}$	18,04	$2,00 \times 10^{-3}$
26	80,00	$3,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$7,56 \times 10^{-19}$	$3,85 \times 10^{-3}$	18,12	$2,31 \times 10^{-3}$
27	85,00	$3,50 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$6,48 \times 10^{-19}$	$3,70 \times 10^{-3}$	18,19	$2,59 \times 10^{-3}$
28	88,00	$3,80 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,97 \times 10^{-19}$	$3,62 \times 10^{-3}$	18,22	$2,75 \times 10^{-3}$
29	90,00	$4,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,67 \times 10^{-19}$	$3,57 \times 10^{-3}$	18,25	$2,86 \times 10^{-3}$
30	91,00	$4,10 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,53 \times 10^{-19}$	$3,55 \times 10^{-3}$	18,26	$2,91 \times 10^{-3}$

31	92,00	$4,20 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,40 \times 10^{-19}$	$3,52 \times 10^{-3}$	18,27	$2,96 \times 10^{-3}$
32	93,00	$4,30 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,27 \times 10^{-19}$	$3,49 \times 10^{-3}$	18,28	$3,01 \times 10^{-3}$
33	94,00	$4,40 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,15 \times 10^{-19}$	$3,47 \times 10^{-3}$	18,29	$3,06 \times 10^{-3}$
34	95,00	$4,50 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,04 \times 10^{-19}$	$3,45 \times 10^{-3}$	18,30	$3,10 \times 10^{-3}$
35	96,00	$4,60 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,93 \times 10^{-19}$	$3,42 \times 10^{-3}$	18,31	$3,15 \times 10^{-3}$
36	97,00	$4,70 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,82 \times 10^{-19}$	$3,40 \times 10^{-3}$	18,32	$3,20 \times 10^{-3}$
37	98,00	$4,80 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,72 \times 10^{-19}$	$3,38 \times 10^{-3}$	18,33	$3,24 \times 10^{-3}$
38	99,00	$4,90 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,63 \times 10^{-19}$	$3,36 \times 10^{-3}$	18,33	$3,29 \times 10^{-3}$
39	100,00	$5,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,54 \times 10^{-19}$	$3,33 \times 10^{-3}$	18,34	$3,33 \times 10^{-3}$
40	105,00	$5,50 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-19}$	$3,23 \times 10^{-3}$	18,38	$3,55 \times 10^{-3}$
41	110,00	$6,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$3,78 \times 10^{-19}$	$3,12 \times 10^{-3}$	18,42	$3,75 \times 10^{-3}$
42	115,00	$6,50 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$3,49 \times 10^{-19}$	$3,03 \times 10^{-3}$	18,46	$3,94 \times 10^{-3}$
43	120,00	$7,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$3,24 \times 10^{-19}$	$2,94 \times 10^{-3}$	18,49	$4,12 \times 10^{-3}$
44	125,00	$7,50 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$3,02 \times 10^{-19}$	$2,86 \times 10^{-3}$	18,52	$4,29 \times 10^{-3}$
45	130,00	$8,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,83 \times 10^{-19}$	$2,78 \times 10^{-3}$	18,55	$4,44 \times 10^{-3}$
46	135,00	$8,50 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^{-19}$	$2,70 \times 10^{-3}$	18,57	$4,59 \times 10^{-3}$
47	140,00	$9,00 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,52 \times 10^{-19}$	$2,63 \times 10^{-3}$	18,60	$4,74 \times 10^{-3}$
48	145,00	$9,50 \times 10^{-4}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,39 \times 10^{-19}$	$2,56 \times 10^{-3}$	18,62	$4,87 \times 10^{-3}$
49	150,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,0	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,27 \times 10^{-19}$	$2,50 \times 10^{-3}$	18,64	$5,00 \times 10^{-3}$

OBSERVAÇÕES:

- 1) Constante de formação do complexo Cu-EDTA: $K [\text{Cu-EDTA}] = 6,30 \times 10^{18}$.
- 2) Constante de formação condicional do complexo Cu-EDTA: $K_{fc} [\text{Cu-EDTA}] = 2,21 \times 10^{18}$.
- 3) Alíquota de Cu^{+2} de concentração molar de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 50,00 \text{ mL}$.
- 4) Concentração molar do EDTA = $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- 5) Número de mols (n) do $\text{Cu}^{+2} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
- 6) Logaritmo da constante de formação condicional do complexo $\{(\log K_{fc}) [\text{Cu-EDTA}]\} = 18,34$.
- 7) Fração do EDTA na forma Y^{-4} em valor de pH 10,0 ($\alpha_{\text{Y}^{-4}} = 0,35$).