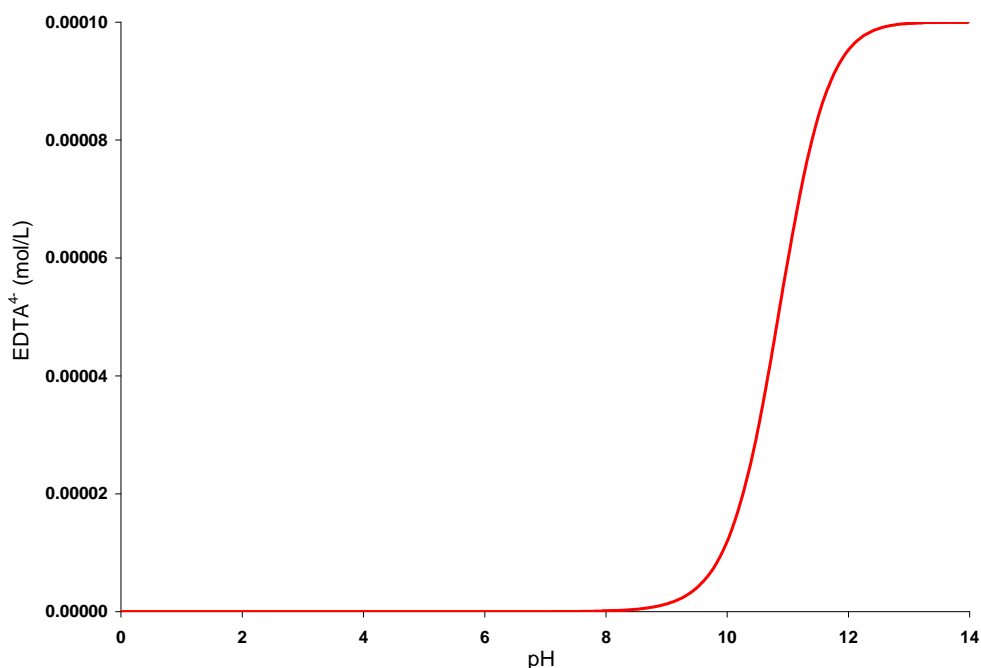
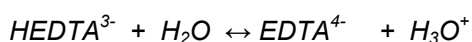
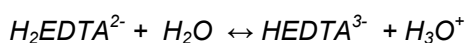
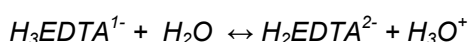
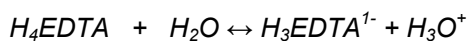


**LISTA DE EXERCÍCIOS 12**

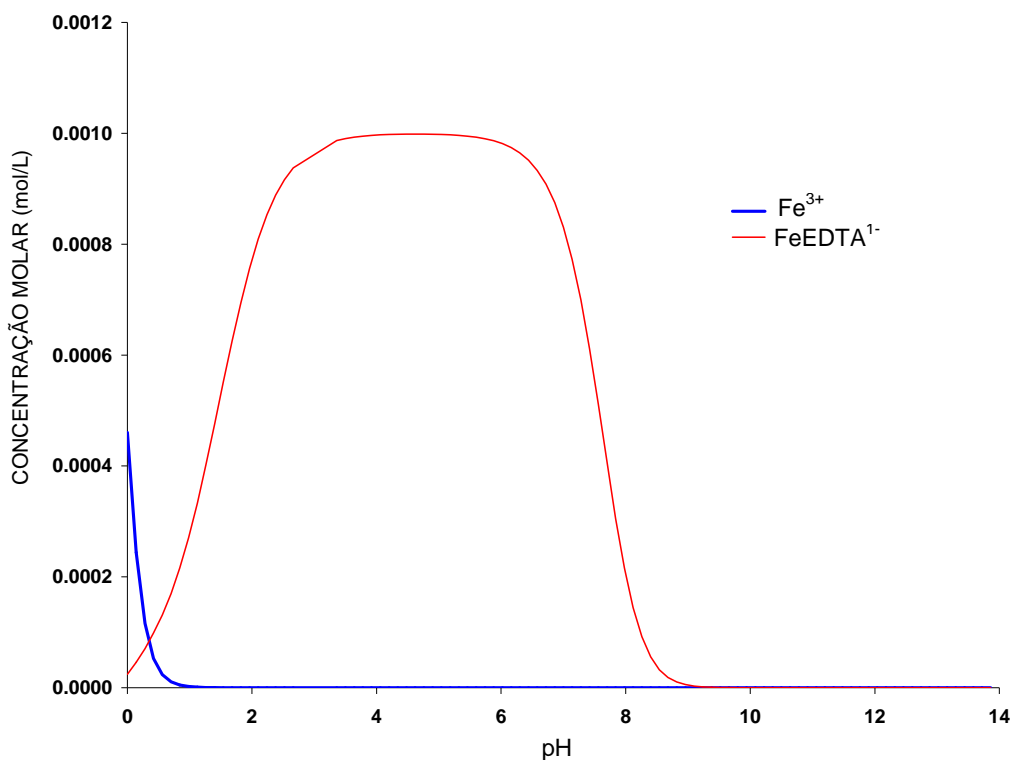
1. A partir de uma solução de  $H_4EDTA$  0,0001 mol/L elabore, com o auxílio dos softwares Visual MINTEQ e Excel, o gráfico que descreve a variação da concentração da espécie de EDTA responsável pela quase totalidade da capacidade de quelação desse composto em função da variação do valor de pH da solução que o contém. Explique esse gráfico.



O ácido etilenodiamintotetracético ( $H_4EDTA$ ) é um ácido fraco tetraprótico; dentre os ânions derivados da ionização do  $H_4EDTA$ , o íon  $EDTA^{4-}$  é o que apresenta a maior capacidade de quelação, sendo responsável pela quase totalidade do efeito quelante do referido ácido. De acordo com o gráfico, pode-se observar que a concentração da espécie  $EDTA^{4-}$  é muito pequena até o valor de pH igual a 8,0; a partir desse valor a concentração de  $EDTA^{4-}$  passa a aumentar até corresponder à concentração inicial de  $H_4EDTA$  (0,0001 mol/L), o que ocorre em valor de pH igual a 12,0. Esse processo ocorre devido à desprotonação progressiva do  $H_4EDTA$  favorecida pelo aumento da concentração de hidroxilas ( $OH^-$ ) no meio, o que promove o deslocamento dos equilíbrios de ionização no sentido da ionização das moléculas de acordo com as seguintes equações representativas:



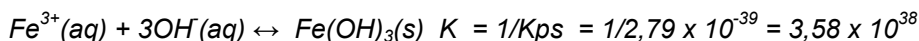
2. Elabore, com o uso dos softwares Visual MINTEQ e Excel, o gráfico que descreve as variações das concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{FeEDTA}^{1-}$  em função do valor de pH das solução que os contém. Para tanto, considere uma solução de  $\text{FeCl}_3$  0,001 mol/L +  $\text{H}_4\text{EDTA}$  0,001 mol/L. Explique o gráfico obtido. Observação: Considere a competição entre os equilíbrios de quelação do  $\text{Fe}^{3+}$  pelo  $\text{EDTA}^{4-}$  e o equilíbrio de solubilidade do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 2,79 \times 10^{-39}$ ).



O quelato  $\text{FeEDTA}^{1-}$  apresenta uma elevada constante de formação ( $K_f = 1,0 \times 10^{25}$ ); por essa razão o cátion  $\text{Fe}^{3+}$  é quelatado de forma significativa formando o quelato  $\text{FeEDTA}^{1-}$  mesmo em baixo valor de pH, condição em que há menor disponibilidade da espécie  $\text{EDTA}^{4-}$ ; à medida que o valor de pH aumenta há o aumento na disponibilidade de  $\text{EDTA}^{4-}$  e por conseqüência a forma livre do íon  $\text{Fe}^{3+}$  tem sua concentração diminuída devido ao progressivo aumento na sua quelação pelo  $\text{EDTA}^{4-}$ . Após a formação do quelato  $\text{FeEDTA}^{1-}$  atingir o seu máximo (pH = 5,0), há progressiva diminuição na concentração do mesmo haja vista que em valores elevados de pH o equilíbrio de precipitação  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K_{ps} = 2,79 \times 10^{-39}$ ) passa a competir com o equilíbrio de quelação. Os equilíbrios envolvidos podem ser representados pelas seguintes equações:



A precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  corresponde ao processo inverso da solubilização, assim tem-se que:



Então, podem ser considerados os seguintes equilíbrios que competem pelo  $Fe^{3+}$  livre:



O valor da constante de precipitação é maior que o de formação do quelato; desse modo, quando a concentração de  $OH^-$  passa a ser suficiente, o equilíbrio de precipitação passa a preponderar e a concentração de  $FeEDTA^{1-}$  passa a diminuir até tornar-se nula quando todo o  $Fe$  livre precipitar como  $Fe(OH)_3$ . O aumento de  $OH^-$  consome  $Fe^{3+}$  livre e isso desloca o equilíbrio de quelação no sentido da decomposição do  $FeEDTA^{1-}$ .

3. Calcule com o uso do Visual MINTEQ (**View species distribution**) quais são as percentagens do quelato  $CaEDTA^{2-}$  nas seguintes soluções: **a.**  $Ca(NO_3)_2$  0,001 mol/L +  $NaH_2EDTA$  0,001 mol/L; **b.**  $Ca(NO_3)_2$  0,001 mol/L +  $NaH_2EDTA$  0,001 mol/L +  $HCl$  0,1 mol/L; **c.**  $Ca(NO_3)_2$  0,001 mol/L +  $NaH_2EDTA$  0,001 mol/L +  $NaOH$  0,1 mol/L Explique as diferenças encontradas.

As percentagens obtidas foram: **a.** 14,24%; **b.** 0% e **c.** 99,95%. A percentagem do quelato  $CaEDTA^{2-}$  é nula no item **b** devido ao meio encontrar-se muito ácido. Tal condição, que resulta em baixíssima disponibilidade de  $EDTA^{4-}$ , associada a não tão elevada constante de formação do  $CaEDTA^{2-}$  ( $K_f = 2,75 \times 10^{12}$ ) faz com que não haja formação de  $CaEDTA^{2-}$ ; nos itens **a** e **c** são observados maiores valores de pH e portanto maiores disponibilidades de  $EDTA^{4-}$  favorecendo a formação do  $CaEDTA^{2-}$  que é máxima em meio fortemente alcalino.

4. Utilizando o Visual MINTEQ (**View species distribution**) apresente a ordem crescente de abundância dos quelatos  $CaEDTA^{2-}$ ,  $ZnEDTA^{2-}$  e  $PbEDTA^{2-}$  na seguinte solução aquosa:  $CaCl_2$  0,01 mol/L +  $ZnCl_2$  0,01 mol/L +  $PbCl_2$  0,01 mol/L +  $Na_2H_2EDTA$  0,05 mol/L. Explique o resultado encontrado baseando-se nos valores das constantes de formação ( $K_f$ ) dos quelatos supracitados.

A especiação forneceu o seguinte resultado:  $CaEDTA^{2-}$  (0,965%) <  $ZnEDTA^{2-}$  (24,775%) <  $PbEDTA^{2-}$  (54,356%). Considerando-se que a formação dos quelatos ocorreu em uma condição de igualdade quanto às concentrações dos metais  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  (0,01 mol/L) e quanto à concentração da fonte de ligante ( $Na_2H_2EDTA$  0,05 mol/L) essa sequência crescente de quelação foi observada em concordância com a ordem crescente de constantes de formação dos quelatos ( $CaEDTA^{2-}$   $K_f = 2,75 \times 10^{12}$ ;  $ZnEDTA^{2-}$   $K_f = 1,0 \times 10^{18}$  e  $PbEDTA^{2-}$   $K_f = 5,13 \times 10^{19}$ ).

5. Efetue a especiação das seguintes soluções com o software Visual MINTEQ:

a.  $Ca(NO_3)_2$  0,01 mol/L +  $Mg(NO_3)_2$  0,01 mol/L +  $Na_2H_2EDTA$  0,01 mol/L

b.  $Ca(NO_3)_2$  0,01 mol/L +  $Mg(NO_3)_2$  0,01 mol/L +  $KOH$  0,085 mol/L +  $Na_2H_2EDTA$  0,01 mol/L

Para cada solução anote o valor de pH, calcule as percentagens de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $CaEDTA^{2-}$  e  $MgEDTA^{2-}$  em relação às concentrações iniciais de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  (0,01 mol/L) e explique as diferenças encontradas.

Os resultados foram:

Item	a.	b.
pH	3,20	12,50
% $Ca^{2+}$ livre	76,71	0,02
% $Mg^{2+}$ livre	98,45	0,00
% $CaEDTA^{2-}$	9,80	99,97
% $MgEDTA^{2-}$	0,18	0,02

No item **a.** a totalidade do  $\text{Ca}^{2+}$  e do  $\text{Mg}^{2+}$  encontram-se em solução e passíveis de quelação pelo  $\text{EDTA}^{4-}$ ; todavia, no valor de pH da solução (3,20) a disponibilidade de  $\text{EDTA}^{4-}$  é muito baixa e assim tanto o  $\text{Ca}^{2+}$  quanto o  $\text{Mg}^{2+}$  encontram-se em suas maiores proporções como formas livres; como a constante de formação do  $\text{CaEDTA}^{2-}$  ( $K_f = 2,75 \times 10^{12}$ ) é maior que a do  $\text{MgEDTA}^{2-}$  ( $K_f = 3,80 \times 10^{10}$ ) há maior formação de  $\text{CaEDTA}^{2-}$  mesmo em baixo valor de pH.

No item **b.** o elevado valor de pH: (i) promove a precipitação do  $\text{Mg}^{2+}$  como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sem que haja precipitação de  $\text{Ca}^{2+}$  e (ii) faz com que haja predominância da espécie  $\text{EDTA}^{4-}$  (vide exercício 1). Por essa razão praticamente a totalidade do  $\text{Ca}^{2+}$  encontra-se quelatado como  $\text{CaEDTA}^{2-}$ , não há  $\text{Mg}^{2+}$  livre em solução e pouquíssimo  $\text{Mg}^{2+}$  quelatado pelo  $\text{EDTA}^{4-}$  formando  $\text{MgEDTA}^{2-}$ .

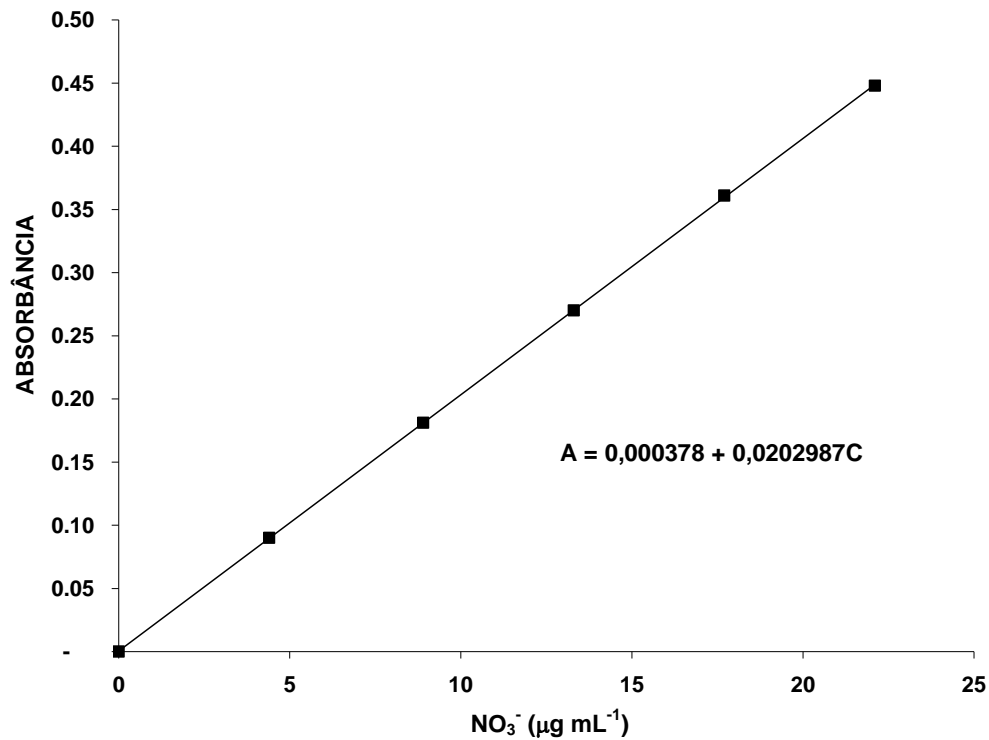
6. 500 mg de feijão foram digeridos com ácido clorídrico (HCl) à quente e após a solubilização, o material foi filtrado e recebido em balão volumétrico de 500 mL cujo volume foi completado com água destilada. 10 mL dessa solução foram titulados com solução de EDTA 0,01 mol/L em presença de solução tampão pH 10, KCN e trietanolamina de modo a serem quantificados conjuntamente os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Nessa etapa foram consumidos 10 mL da solução de EDTA. Em uma segunda etapa, 10 mL da “solução de feijão” foram titulados a pH 12,5, também em presença de KCN e trietanolamina, para a quantificação de  $\text{Ca}^{2+}$ , sendo consumidos 5 mL do titulante. Calcule as percentagens em massa de cálcio e de magnésio no feijão analisado.

De acordo com o enunciado no pH 10 são complexados conjuntamente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ; em pH 12,5 complexa-se apenas o  $\text{Ca}^{2+}$ . Assim no primeiro caso os 10 mL  $\times$  0,01 mol/L = 0,1 mmols de EDTA gastos na titulação correspondem ao total de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ; no segundo caso os 5 mL  $\times$  0,01 mol/L = 0,05 mmols correspondem apenas ao  $\text{Mg}^{2+}$ ; então na alíquota titulada há 0,1 mmols ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) - 0,05 mmols ( $\text{Mg}^{2+}$ ) = 0,05 mmols  $\text{Ca}^{2+}$ . Como tanto o  $\text{Ca}^{2+}$  quanto o  $\text{Mg}^{2+}$  são provenientes da alíquota de 10 mL; as concentrações molares desses íons na solução contida no balão de 500 mL serão iguais a 0,05 mmol / 10 mL = 0,005 mol/L para ambos. Em termos de mmols no balão de 500 mL teremos 500 mL  $\times$  0,005 mol/L = 2,5 mmol de  $\text{Ca}^{2+}$  e 2,5 mmol de  $\text{Mg}^{2+}$  e ambos estavam contidos em 500 mg de feijão. Em termos de massas teremos: 2,5 mmol mol  $\text{Ca}^{2+} \times 40 \text{ mg mmol}^{-1} = 100 \text{ mg de } \text{Ca}^{2+}$  em 500 mg ou 20 mg em 100 mg = 20% (m/m); para o magnésio teremos 2,5 mmol  $\text{Mg}^{2+} \times 24 \text{ mg mmol}^{-1} = 60 \text{ mg de } \text{Mg}^{2+}$  em 500 mg de feijão = 12 mg / 100 mg = 12 % (m/m).

7. A concentração de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) de soluções aquosas pode ser determinada por meio de espectrofotometria de absorção molecular. Medidas de absorbância foram efetuadas ao comprimento de onda de 410 nm em seis soluções aquosas preparadas em laboratório e cujas concentrações de  $\text{NO}_3^-$  eram exatamente conhecidas (QUADRO ABAIXO). Uma amostra de água foi analisada da seguinte forma: uma alíquota de 10 mL foi transferida para balão volumétrico de 50 mL ao qual foram também adicionados os reagentes necessários para a formação da cor amarela da solução de leitura; em seguida a absorbância **A** medida para a solução de leitura foi igual a **0,2500**. Utilizando o software Excel, elabore a curva de calibração que relaciona os valores de absorbância (A) aos de concentração de nitrato (C), ajuste a equação que relaciona A e C ( $A = a + bc$ ) e calcule a concentração de nitrato ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) na amostra analisada.

Curva de calibração

$(\text{NO}_3^-) (\mu\text{g mL}^{-1})$	Absorbância medida
0,0	0,0000
4,4	0,0900
8,9	0,1810
13,3	0,2700
17,7	0,3610
22,1	0,4480



Substituindo na equação da reta de calibração o valor de absorvância  $A$  medido para a solução de leitura encontra-se  $12,3 \mu\text{g mL}^{-1} \text{NO}_2^-$ ; esse valor corresponde à concentração de nitrito na solução contida no balão de 50 mL; a fonte de nitrito foram os 10 mL que foram transferidos para o balão, então a concentração de nitrito de balão está 5 vezes diluída em relação à amostra de água. Logo, a concentração de nitrito na água será igual a  $12,3 \mu\text{g/mL} \times 5 = 61,5 \mu\text{g/mL}$ .