

SCECS - SISTEMA COMPUTACIONAL PARA CÁLCULO E EXIBIÇÃO GRÁFICA DE COMPLEXOS EM SOLUÇÃO

Hélio A. Duarte e Sandra Carvalho

Departamento de Química do ICEX/UFMG

Frederico Ferreira Campos, filho

Departamento da Ciência da Computação do ICEX/UFMG

Eucler B. Paniago

Departamento de Química do ICEB/UFOP

Recebido em 27/12/93; cópia revisada em 14/6/94

The SCECS program is introduced for calculating the equilibrium concentrations of species in multimetal-multiligand systems and exhibiting the corresponding distribution diagram. Calculations are performed using the robust and efficient exponents algorithm, which is based on the Newton-Raphson method incorporating procedures for overcoming some difficulties. In addition, SCECS presents some features such as interactive data input, easy-to-use graphical interface and directory manager that makes it a very user friendly program. Several chemical equilibrium problems are solved in order to demonstrate some of the potentialities of this computer program.

Keywords: computational program; equilibrium concentrations; multimetal-multiligand systems.

1. INTRODUÇÃO

Calcular a concentração de cada uma das espécies em equilíbrio num dado meio contendo um ou mais ácidos e/ou bases é bastante simples desde que sejam conhecidas a concentração analítica ou total de cada um e a atividade hidrogeniônica ou pH da solução, além das constantes de equilíbrio envolvidas. Este cálculo torna-se bem menos simples quando se trata de um sistema envolvendo um íon metálico e um ligante, onde, além do pH da solução e das constantes, estão também envolvidas no equilíbrio as concentrações totais ou analíticas tanto do íon metálico quanto do ligante. O problema torna-se, evidentemente, bem mais complexo num sistema envolvendo mais de um íon metálico e mais de um ligante.

Apesar de sua complexidade, o cálculo das concentrações das espécies presentes em um sistema multimetal/multiligante é realizável desde que se disponha de um computador e de um algoritmo apropriado. Esse cálculo é de grande importância em várias áreas. Entre elas pode-se citar: a química analítica, no desenvolvimento de novos métodos de análise; a química inorgânica, no estudo da formação de complexos metálicos e a bioquímica, no estudo do comportamento de certas espécies em sistemas biológicos. Em geoquímica e química marinha, por exemplo, os pesquisadores estão interessados em conhecer a efetiva composição da água do mar, dos estuários, dos rios, dos lagos, etc, o que somente se consegue com a utilização desses programas.

Algoritmos computacionais para efetuar esses cálculos são conhecidos há bastante tempo. Leggett¹, em 1973, fez uma detalhada revisão dos programas então existentes, baseados no algoritmo originalmente desenvolvido, em 1961, por Tobias², com base no método de Newton-Raphson³. Robertis e colaboradores⁴, em 1986, complementaram essa revisão, analisando o caso de sistemas envolvendo um grande número de íons metálicos e/ou ligantes. Em geral, os algoritmos foram implementados em programas cuja entrada de dados é feita através de arquivos complicados, que exigem a utilização de um editor de textos para sua criação. Resulta que a entrada dos dados torna-se uma tarefa lenta e muitas vezes exasperante para o usuário pouco experiente. Além disso,

devido à própria natureza dos problemas tratados por estes programas, sua utilização gera uma grande quantidade de dados, que podem ser interpretados mais facilmente através de gráficos mostrando, por exemplo, a distribuição das espécies numa escala normal ou logarítmica.

O objetivo deste trabalho é divulgar o programa SCECS (Sistema computacional para Cálculo e Exibição gráfica de Complexos em Solução), que utiliza um algoritmo recentemente desenvolvido⁵. Este programa permite calcular as concentrações das espécies de um sistema ácido-base, metal/ligante ou mesmo multimetal/multiligante, de uma forma rápida e eficiente, dando ao usuário facilidades na entrada de dados (sistema químico, condições iniciais, etc) e na análise de resultados, permitindo, inclusive, que se tenha um gráfico das distribuições das espécies, em função da concentração de qualquer um dos reagentes que participe do equilíbrio, numa escala linear ou logarítmica.

Os autores anteriormente citados preocuparam-se em caracterizar a eficiência de seus programas comparando o tempo necessário para o processamento de uma série de diferentes sistemas. Esse parâmetro não possui mais tanta relevância, pois com os equipamentos atualmente disponíveis, os programas tornaram-se mais rápidos. Avaliaram também a confiabilidade de seus programas, o que, necessariamente, continua sendo feito.

2. FUNDAMENTOS DO CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES

Uma reação de complexação típica, em meio aquoso, pode ser representada por:



onde a, b e c representam o número de íons e/ou moléculas de M^{m+} , L^{n-} e H^+ que entram na composição da espécie complexa $M_aL_bH_c^{am+c-bn}$. Este modelo aplica-se mesmo quando a = 0, tratando-se neste caso simplesmente de reação de protonação da base L^{n-} , ou quando b = 0, que corresponde à reação de hidrólise do íon metálico M^{m+} . Quanto ao valor de c, é importante observar que este tanto pode ser positivo, quando o complexo é protonado; igual a zero, quando o equilíbrio não

envolve próton, ou negativo, quando o complexo for hidroxilado. Isto ocorre porque a perda de um próton ou a adição de uma hidroxila são indistinguíveis do ponto de vista do equilíbrio em meio aquoso.

Com base na equação (1) mas omitindo as cargas para simplificação, tem-se a seguinte definição para a constante de formação (ou de estabilidade) da j -ésima espécie complexa $M_a L_b H_c$

$$\beta_j = \frac{[M_a L_b H_c]}{[M]^a [L]^b [H]^c}$$

Conseqüentemente, a concentração desta espécie será dada por:

$$[M_a L_b H_c] = \beta_j [M]^a [L]^b [H]^c \quad (2)$$

2.1 Modelo matemático para o cálculo das concentrações das Espécies

Considerando-se, inicialmente, um sistema constituído de um único íon metálico M e de um único ligante L com a formação de espécies $M_a L_b H_c$, tem-se que a concentração analítica ou total do íon metálico M será dada por:

$$[M]_T = [M] + \sum_{j=1}^m a_j \beta_j [M]^a [L]^b [H]^c \quad (3)$$

Analogamente, a concentração analítica ou total do ligante L será dada por:

$$[L]_T = [L] + \sum_{j=1}^m b_j \beta_j [M]^a [L]^b [H]^c \quad (4)$$

Nestas expressões, m representa o número de espécies complexas e $[M]$ e $[L]$ representam as concentrações de equilíbrio do íon metálico e do ligante livres, respectivamente.

Considerando-se, a seguir, um conjunto de " r " íons metálicos ($M_1, M_2 \dots M_r$) e " s " ligantes ($L_1, L_2 \dots L_s$) com formação de " m " espécies binárias $M_a L_b H_c$, ou seja, envolvendo apenas um único íon metálico (M) e um único ligante (L), tem-se que as concentrações totais de cada íon metálico e de cada ligante continuarão sendo dadas pelas equações (3) e (4), respectivamente. É relevante observar, no entanto, que devem ser levadas em consideração todas as combinações possíveis entre cada íon metálico e cada ligante presentes no meio.

Considerando, finalmente, um conjunto de " r " íons metálicos M e " s " ligantes L e formação, inclusive, de espécies ternárias, ou seja, envolvendo mais de um ligante e um único íon metálico ou um único ligante e mais de um íon metálico, tem-se:

$$[M_i]_T = [M_i] + \sum_{j=1}^m (a_{ij} \beta_j [H]^c) \prod_{k=1}^r [M_k]^{a_{jk}} \prod_{l=1}^s [L]^{b_{jl}} \quad (5)$$

$$1 \leq i \leq r$$

$$[L_i]_T = [L_i] + \sum_{j=1}^m (b_{ij} \beta_j [H]^c) \prod_{k=1}^r [M_k]^{a_{jk}} \prod_{l=1}^s [L]^{b_{jl}} \quad (6)$$

$$1 \leq i \leq s$$

Nas equações (5) e (6), os valores de a_{ij} , b_{ij} , c_j , β_j , $[M_i]_T$, $[L_i]_T$ e $[H]$ são conhecidos. Correspondem, portanto, a um sistema de equações algébricas não-lineares, onde cada incógnita é a concentração livre de cada ligante $[L_i]$ e/ou do íon metálico $[M_i]$. Calcular o valor destas incógnitas constitui,

portanto, a questão fundamental a ser resolvida, porque a concentração da j -ésima espécie complexa é obtida facilmente a partir de uma equação similar à (2), assim que os valores dessas incógnitas sejam determinados.

2.2 Método numérico para a resolução do problema

A partir de (5) e (6) pode-se definir

$$f_i([X]) = \sum_{j=1}^m (d_{ji} \beta_j [H]^c) \prod_{k=1}^{r+s} [X_k]^{d_{jk}} [X_i] - [X_i]_T = 0 \quad (7)$$

$$1 \leq i \leq r + s$$

onde

$[X_i]$ é a concentração livre do i -ésimo reagente (ligante e/ou íon metálico),

$[X_i]_T$ é a concentração total ou analítica do i -ésimo reagente, $[H]$ é a concentração ou atividade do íon H^+ ,

b_j é a constante de formação da j -ésima espécie, tal como definido em (1) e (2),

d_{ji} é o coeficiente estequiométrico do i -ésimo reagente na j -ésima espécie (a_{ji} para metais e b_{ji} para ligantes)

c_j é o número de prótons (ou de hidroxilas) correspondente à j -ésima espécie.

O problema consiste em encontrar os valores das $r + s$ incógnitas $[X_i]$ que satisfaçam simultaneamente as $r + s$ equações algébricas não-lineares $f_i([X]) = 0$ e pode ser definido como o seguinte problema de mínimos quadrados.

$$\text{minimizar } F([X]) = \sum_{i=1}^{r+s} f_i^2([X]) \quad (8)$$

sujeito a $[X_i] > 0$.

Como, em geral, se deseja levar em consideração diferentes valores seja de $[M]_T$, de $[L]_T$ ou de concentração hidrogeniônica ou pH, é muito importante que se tenha um método rápido e eficiente para este cálculo.

2.2.1. Métodos clássicos

Os métodos de otimização usuais apresentam algumas dificuldades para resolver o problema descrito, ou seja, encontrar os valores das incógnitas que satisfaçam a expressão algébrica não-linear $f_i([X]) = 0$. Nesta categoria situa-se o método de Newton-Raphson por ser um caso particular do Gauss-Newton. As principais dificuldades a serem contornadas são:

- o vetor solução pode possuir valores muito pequenos;
- a restrição $[X_i] > 0$, tem que ser ativada para evitar que o método de Newton-Raphson convirja para concentrações negativas;
- é comum a ocorrência de "underflow" e "overflow" durante os cálculos, porque os valores das variáveis podem tornar-se muito pequenos e/ou muito grandes;
- O método de Newton-Raphson pode convergir erráticamente levando $F([X])$ a decrescer não monotonicamente;
- a matriz Jacobiana de derivadas parciais pode ser singular ou indefinida para $[X]$ longe da solução.

2.2.2. Método dos expoentes

A fim de superar as dificuldades relacionadas nos itens anteriores, foi desenvolvido um novo algoritmo, denominado Método dos Expoentes⁵, o qual foi implementado no programa SCECS versão 3.0. Este algoritmo permite o estudo de um sistema químico de forma rápida e eficiente mesmo em sistemas envolvendo muitos ligantes e muitos metais. Esse método apresenta as seguintes características:

a) Transformação de variáveis

Faz-se, de início, uma transformação de variáveis para evitar valores muito pequenos (dificuldade a) e a utilização de métodos com funções de penalidade, contornando-se, dessa forma, a dificuldade b.

b) Fator de escala

Evita-se a ocorrência de "underflow" e "overflow" (dificuldade c) pelo simples uso de um parâmetro que permite que todos os cálculos sejam feitos dentro dos limites de precisão da máquina utilizada.

c) Iteração com o passo restrito

Um sério problema que surge durante a minimização de $F([X])$ é a ocorrência de "overshift", isto é, o incremento calculado é demasiadamente grande levando $F([X])$ a decrescer não-monotonicamente (dificuldade d). Para evitar este problema, é usado o método do passo restrito.

d) Solução do sistema linear

Quando o valor da estimativa inicial é pobre, a matriz Jacobiana pode tornar-se singular (dificuldade e). Dessa forma não é possível resolver o sistema linear (para se obter o incremento) por métodos de eliminação ou fatorização. Para contornar este problema, o sistema é resolvido utilizando os autovalores e os autovetores da matriz Jacobiana enquanto ele estiver mal-condicionado.

3. O PROGRAMA SCECS

Devido ao grande número de funções diferenciadas que o programa SCECS executa, ele é dividido em quatro grandes módulos, cada um com funções específicas a serem ativadas pelo usuário (veja figura 1).

Neste sistema, toda entrada de dados é feita por um único procedimento, através do qual os dados fornecidos são convertidos pelo programa, de imediato, em números inteiros, reais ou nomes de arquivos. Isto torna o sistema imune aos erros ocasionados por dados incorretos. São realizados testes de consistência no dado que está sendo lido e, caso haja erro, uma mensagem é exibida na última linha do vídeo.

As opções oferecidas nos vários módulos facilitam a utilização dos recursos do programa. A comunicação interativa facilita a escolha das opções pelo usuário e, a qualquer instante, ele pode solicitar ajuda sobre como proceder em um dado módulo.

3.1. Principais opções do programa SCECS

O programa interage com o usuário através de menus. Dependendo da opção escolhida pelo usuário, novas opções são oferecidas. No módulo principal as opções são:

Ler dados:

Através desta opção é feita toda a entrada dos dados que serão utilizados pelo programa no cálculo das concentrações.

Uma vez definido o sistema químico que pretende estudar, o usuário encontrará facilidades para fornecer os seus dados ao programa, gravar esses dados em um arquivo, recuperá-los desse arquivo ou de outro anteriormente gravado ou ainda alterá-los em qualquer momento.

Calcular concentrações das espécies:

Quando o usuário escolhe esta opção, aparecem na tela o número de pontos já calculados e o pH em que o cálculo está sendo realizado. Se tiver sido feita a opção por um pH fixo, pode-se variar a concentração de um dos reagentes. Neste caso

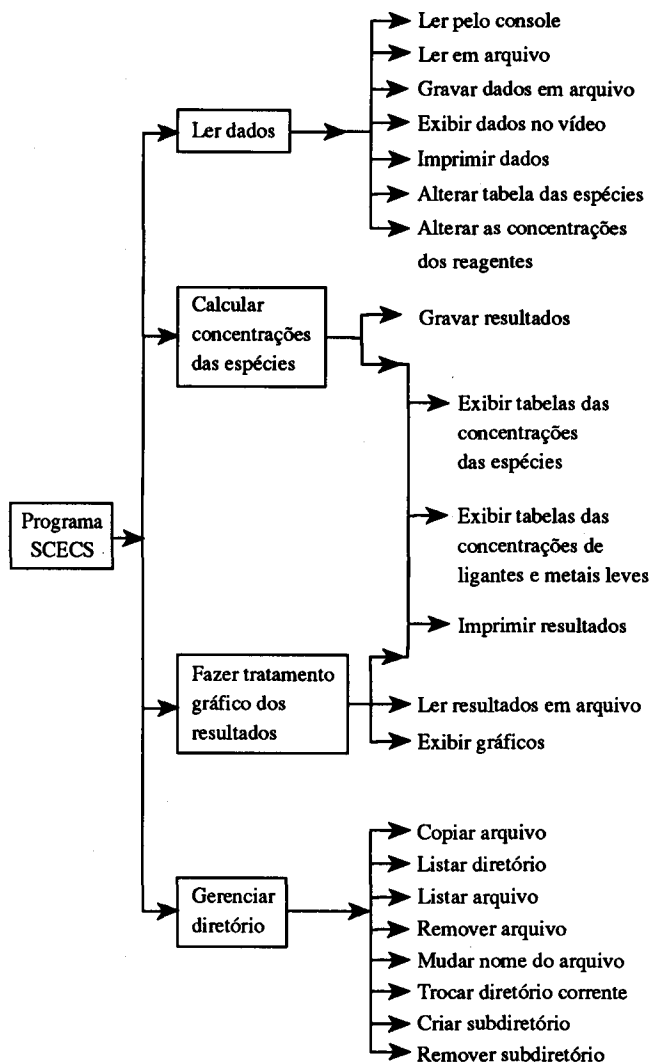


Figura 1. Modelo Hierárquico do SCECS.

é mostrada a concentração deste reagente que corresponde ao cálculo que está sendo feito. Aparecem também os resultados do último ponto calculado e o número de iterações já realizadas.

Fazer tratamento gráfico dos resultados:

Esta opção é utilizada para dar uma interpretação gráfica dos resultados, para isto há necessidade que estes resultados sejam recém-calculados, isto é, estejam na memória, ou então deverá o usuário optar por ler estes resultados em arquivo.

Gerenciar diretório:

Durante a execução de um programa que utiliza arquivos, pode ocorrer a necessidade de utilizar recursos que são disponíveis a nível de sistema operacional. Por este motivo, nesta opção o SCECS tem à disposição do usuário as seguintes facilidades: listar diretório, copiar, listar, remover e mudar nome de arquivos, criar e remover subdiretórios e mudar diretório corrente.

4. O DESEMPENHO DO MÉTODO DOS EXPOENTES

A confiabilidade e o desempenho do método dos expoentes foram exaustivamente testados⁴. Para tanto, foram utilizados os 6 sistemas químicos propostos por Leggett¹ para fazer uma análise comparativa de uma série de programas,

bem como os 4 sistemas propostos por Robertis e colaboradores⁴ para demonstrar a eficiência de seu próprio programa e, ainda, um sistema constituído de 2 íons metálicos, um ligante e 35 espécies escolhido por Stefano⁶ para comparar o desempenho, ou seja o tempo de execução de uma série de programas.

Além de processar estes sistemas na forma em que foram propostos, estes foram ainda acumulados para constituir um sistema único e, a seguir, processados todos simultaneamente. O método teve um bom desempenho em todas essas situações. Estes testes foram realizados com um programa escrito em Fortran 77, operando numa estação de trabalho IBM RS6000-550.

A mesma confiabilidade pode ser obtida no programa SCECS escrito em Turbo Pascal, para utilização em microcomputadores de uso pessoal, ficando limitada neste caso apenas a dimensão do sistema que pode ser analisado, em termos do número de íons metálicos, de ligantes e/ou de espécies consideradas.

5. EXEMPLOS DE UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA SCECS

A utilização de programas, como o SCECS, permite hoje analisar em detalhes e sem quaisquer aproximações o equilíbrio químico em uma dada solução, uma vez conhecidas as constantes de interação entre todos os reagentes dissolvidos no meio. Isto permite avaliar a importância de espécies que normalmente ocorrem em concentrações muito pequenas, mas que podem ser relevantes em um processo catalítico, por exemplo. Os exemplos relacionados a seguir de forma alguma esgotam as potencialidades do algoritmo desenvolvido e do programa SCECS, servem apenas para dar uma pequena amostra de suas potencialidades.

5.1 A protonação do EDTA

Comumente se diz que o EDTA é um ácido tetraprótico, sendo o sal dissódico o produto normalmente comercializado. Na realidade, o ácido pode ainda ser duplamente protonado, o que significa que o equilíbrio ácido-base nesse caso envolve um total de seis desprotonações^{7,8}. Em termos da entrada de dados no programa SCECS, para representar o equilíbrio de formação dessas seis espécies a partir do EDTA totalmente desprotonado, elas serão definidas conforme mostra a tabela 1.

A figura 2 mostra a distribuição percentual dessas 6 espécies, bem como do ligante EDTA⁴⁻, em função do pH do meio.

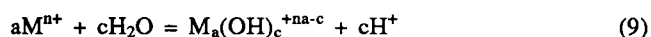
Tabela 1. Espécies protonadas de EDTA.

nº	Espécies	L	M	H	Logβ*
1	[H ₁ EDTA] ³⁻	1	0	1	10,17
2	[H ₂ EDTA] ²⁻	1	0	2	16,28
3	[H ₃ EDTA] ⁻	1	0	3	18,96
4	[H ₄ EDTA]	1	0	4	20,96
5	[H ₅ EDTA] ⁺	1	0	5	22,46
6	[H ₆ EDTA] ²⁺	1	0	6	22,46

* Conforme a referência 8, pag. 204.

5.2 A hidrólise de íons metálicos

A hidrólise de um íon metálico, conforme a notação genérica adotada, corresponde a uma reação do tipo:



Para o caso mais simples, onde a = c = 1, tem-se como um exemplo:

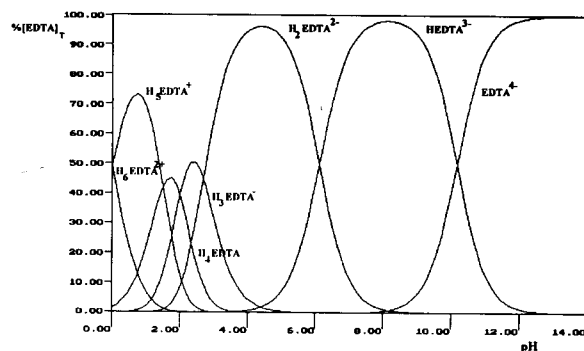
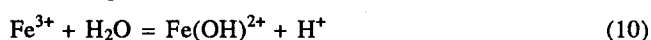
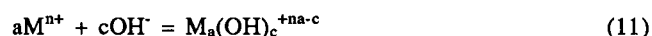


Figura 2. Distribuição de espécies numa solução de EDTA, em função do pH do meio.

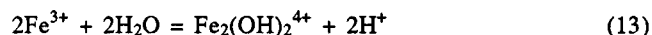
Em geral, são conhecidas as constantes de formação das espécies hidroxiladas solúveis em meio aquoso, a partir da reação:



Por exemplo, a formação de Fe₂(OH)₂⁴⁺ corresponde a:



O valor da constante de equilíbrio dessa reação, conforme a referência 7, é 1,25.10²⁵. No entanto, para adequar-se à notação adotada, a reação deve ser reescrita como:



para a qual a constante de equilíbrio é igual a 1,25.10²⁵ x (10⁻¹⁴)².

Como exemplo da hidrólise de um íon metálico, será analisado o sistema envolvendo os equilíbrios de hidrólise do íon Al³⁺, o qual foi utilizado por Robertis e colaboradores⁴ para testar os seus programas ES4EC1 e ES4EC2. Aquele sistema é interessante por ser constituído de uma série de espécies mono e polinucleares, cujas constantes possuem valores muito pequenos. Ele não converge facilmente, por isso não pode ser processado pelos programas que não possuem um algoritmo robusto para resolver o sistema de equações não lineares. Utilizando os dados desses autores, o sistema é representado, conforme mostra a tabela 2.

A formação de espécies poliméricas neste sistema evidentemente será uma função do pH do meio e da concentração do íon Al³⁺. Numa solução 1.10⁻⁵ mol L⁻¹ desse íon praticamente apenas espécies monoméricas são observadas. No entanto, numa solução 1.10⁻⁴ mol L⁻¹ desse íon já se observa uma concentração expressiva da espécie 9, conforme mostra a figura 3.

Já numa solução relativamente concentrada (0,001 mol L⁻¹) é possível caracterizar a presença das demais espécies polinucleares, conforme mostra a figura 4.

Tabela 2. Espécies Hidroxiladas de Al³⁺.

nº	Espécies	L1	M1	H	Logβ
1	Al(OH) ²⁺	0	1	-1	-4,4
2	Al(OH) ₂ ⁺	0	1	-2	-9,3
3	Al(OH) ₃	0	1	-3	-15,0
4	Al(OH) ₄ ⁺	0	1	-4	-23,0
5	Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	0	2	-2	-7,7
6	Al ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	0	3	-4	-13,9
7	Al ₄ (OH) ₈ ⁴⁺	0	4	-8	-28,2
8	Al ₇ (OH) ₁₆ ⁵⁺	0	7	-16	-54,7
9	Al ₁₃ (OH) ₃₂ ⁷⁺	0	13	-32	-100

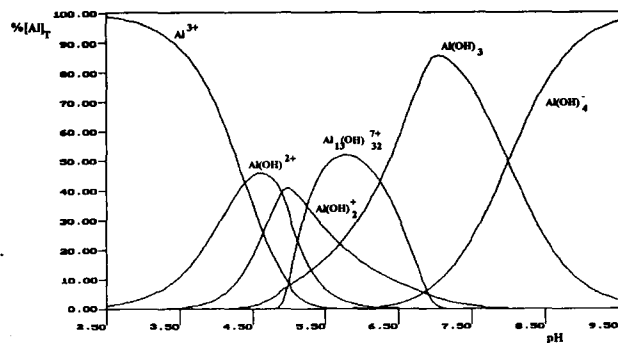


Figura 3. Espécies resultantes da hidrólise do íon Al^{3+} numa solução 10^{-4} L^{-1} .

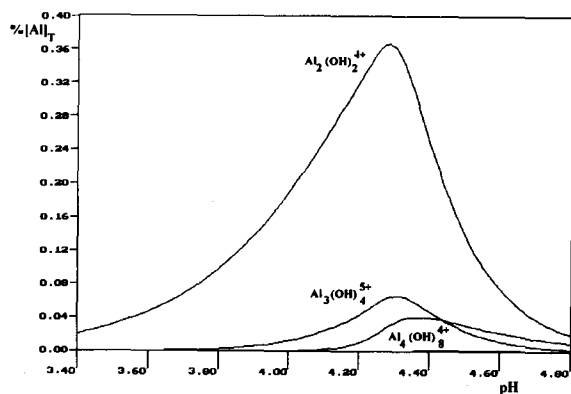


Figura 4. Espécies polinucleares presentes numa solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Al^{3+} .

5.3 A complexação do Al^{3+} pelo EDTA

Para esta análise, precisam ser considerados simultaneamente: a) a protonação do EDTA^{4-} , b) a hidrólise do íon Al^{3+} e c) a complexação do Al^{3+} pelo EDTA^{4-} com formação das espécies AlHEDTA , AlEDTA^- e Al(OH)EDTA^{2-} . Para se fazer isto, devem ser agrupados os dados da tabela 1, os da tabela 2 e os dados correspondentes à formação destas três espécies. O sistema a ser analisado será constituído por 18 espécies complexas, as quais, conforme a metodologia utilizada, serão representadas como mostrado na tabela 3.

Na figura 5 estão representadas as principais espécies envolvendo o íon Al^{3+} , que estariam presentes num sistema contendo $[\text{Al}^{3+}] = [\text{EDTA}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se, neste

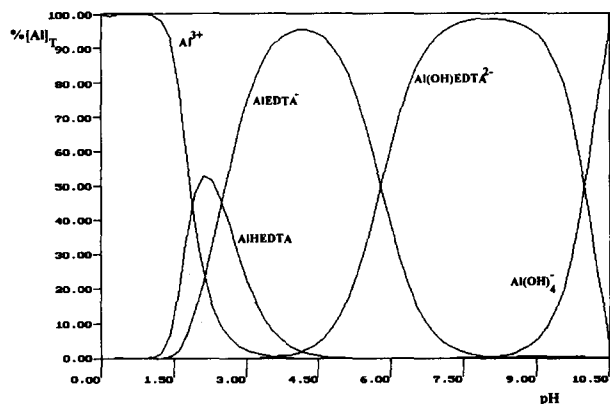


Figura 5. Principais espécies de Al^{3+} presentes num meio contendo $[\text{Al}^{3+}] = [\text{EDTA}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 3. Espécies complexas contendo Al^{3+} e/ou EDTA.

n^2	Espécie	L	M	H	$\text{Log}\beta$
1	$[\text{H}_1\text{EDTA}]^{3-}$	1	0	1	10,17
2	$[\text{H}_2\text{EDTA}]^{2-}$	1	0	2	16,28
3	$[\text{H}_3\text{EDTA}]^-$	1	0	3	18,96
4	$[\text{H}_4\text{EDTA}]$	1	0	4	20,96
5	$[\text{H}_5\text{EDTA}]^+$	1	0	5	22,46
6	$[\text{H}_6\text{EDTA}]^{2+}$	1	0	6	22,46
7	Al(OH)^{2+}	0	1	-1	-4,4
8	Al(OH)_2^+	0	1	-2	-9,3
9	Al(OH)_3	0	1	-3	-15,0
10	Al(OH)_4^-	0	1	-4	-23,0
11	$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$	0	2	-2	-7,7
12	$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$	0	3	-4	-13,9
13	$\text{Al}_4(\text{OH})_8^{4+}$	0	4	-8	-28,2
14	$2\text{Al}_7(\text{OH})_{16}^{5+}$	0	7	-16	-54,7
15	$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$	0	13	-32	-100
16	AlHEDTA	1	1	1	19,0*
17	AlEDTA^-	1	1	0	16,5*
18	Al(OH)EDTA^{2-}	1	1	-1	10,7*

* Conforme a ref. 8, pag. 208.

caso, que o sistema simplificou-se bastante. Há que se ressaltar, no entanto, o aparecimento de pequena proporção (0,15%) da espécie Al(OH)^{2+} em pH 2 e de uma proporção ainda menor (0,03%) da espécie Al(OH)_3 em pH 11,5 (não mostradas na figura) e a total predominância da espécie Al(OH)_4^- , acima de pH 11.

5.4 A complexação simultânea dos íons Al^{3+} e Fe^{3+} pelo EDTA

Para analisar este sistema, além das 18 espécies consideradas no item 5.3 (tabela 3), deverão ser incluídas também as 3 espécies resultantes da hidrólise do íon Fe^{3+} (Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$), bem como as 5 espécies resultantes da interação entre Fe^{3+} e EDTA. Tem-se então um sistema com 2 íons metálicos, 1 ligante e 26 espécies complexas ao todo. As espécies envolvendo esse segundo íon metálico (o Fe^{3+}) serão representadas conforme mostra a tabela 4.

Tabela 4. Espécies hidroxiladas de Fe^{3+} e as resultantes da coordenação desse íon por EDTA.

n^2	Espécies	L	M	H	$\text{Log}\beta$
1	Fe(OH)^{2+}	0	1	-1	-3,0*
2	Fe(OH)_2^+	0	1	-2	-6,3*
3	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	0	2	-2	-2,9*
4	FeHEDTA^-	1	1	1	26,4**
5	FeEDTA^-	1	1	0	25,1**
6	Fe(OH)EDTA^{2-}	1	1	-1	17,6**
7	$\text{Fe(OH)}_2\text{EDTA}^{3-}$	1	1	-2	8,2**
8	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{EDTA})_2^{4-}$	2	2	-2	38,0**

*Conforme a referência 9, pag. 298, **Conforme a referência 8, pag. 207.

A figura 6 mostra a distribuição percentual das espécies de Al^{3+} e Fe^{3+} num sistema contendo $[\text{Al}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{EDTA}] = 0,002 \text{ mol L}^{-1}$, em função do pH do meio. Pode-se observar nesta figura que apenas a formação da espécie Al(OH)_4^- compete com o EDTA nessas condições.

- Solving the algebraic Non-Linear Systems that Arise in Chemical Equilibrium Problems", Oxford University Computing Laboratory - Numerical Analysis Group, Report Number 93/04 (May, 1993)
6. Stefano, C. de; Princi, P.; Regano, C.; Sammartano, S.; *Comput. Chem.*, (1988), 12, 305.
 7. Harris, D. C. ; "Quantitative Chemical Analysis", 2^a ed., W. H. Freeman and Company, N. York, 1987, pag. 276
 8. Martell, A. E.; Smith, R. M.; "Critical stability constants", Vol. 1: Amino Acids, Plenum Press, New York; (1974).
 9. Ringbon, A.; "Complexation in Analytical Chemistry", Interscience Publishers; (1968). pag. 155.
 10. Laitinen, H. A.; Harris, W. E. ; "Chemical Analysis", 2a ed., McGraw-Hill, New York; (1975).
 11. Sillén, L. G., Martell, A. E., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special Publication no. 25, The Chemical Society, Londres, 1987.