

TROCA IÔNICA ENTRE PECTINATOS DE ALUMÍNIO
SÓLIDOS E ÍONS DE FERRO(II) EM SOLUÇÃO
AQUOSA.

TESE DE MESTRADO
CARLOS RAMON FRANCO

80/94101069

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA *†*

TROCA IÔNICA ENTRE PECTINATOS DE ALUMÍNIO SÓLIDOS E
ÍONS DE FERRO (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA.

TESE DE MESTRADO

nt CARLOS RAMON FRANCO *o cat.*

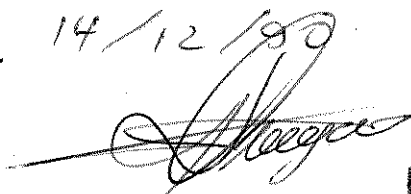
† ORIENTADOR: PROF. DR. AÉCIO PEREIRA CHAGAS

nt COORIENTADOR: PROF. DR. RENATO ATÍLIO JORGE *o cat.*

CAMPINAS - 1990

*Este exemplar corresponde à redação final
da tese defendida por Carlos Ramon Franco
e aprovado pela Comissão Julgadora*

Campinas, 14/12/90



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À Deus,

Pelo amor, vida, saúde e
vontade que me deu, para
completar esta carreira.

À minha avó e minha mãe,
pelo amor e sacrifício
com que me criaram.

O homem que vence é aquele
que enfrenta os obstáculos
e não aquele que os cria.

R.S.

AGRADECIMENTOS

- . Ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, pela sua orientação neste trabalho e pela sua amizade.
- . Ao Prof. Dr. Renato Atílio Jorge, pela sua amizade, pelo fornecimento das substâncias e sugestões para este trabalho.
- . Ao CNPq e à CAPES pelas bolsas recebidas.
- . Ao pessoal técnico do laboratório, Neusa e Clotilde (in memoriam), pelas colaborações.
- . Aos meus irmãos: Júlio, Marta e Marisa, pelo estímulo e apoio que demonstraram em todos os momentos.
- . À Esther, pela paciência e habilidade em decifrar e datilografar esta tese.
- . Ao Sr. J.C. Maidana, pela ajuda oferecida.
- . A "Luz Para o Caminho", por permitirem que a tese fosse datilografada em suas dependências.
- . A todos meus colegas e amigos do laboratório: Aluísio, Edésio, Missao, Lauro, Júnior, Edilson, Edemir, Elsa, Margarida, Rita, Silvana, Sílvia e Wânia, pela amizade e camaradagem.
- . Ao pessoal do I.Q. que direta ou indiretamente me auxiliaram na realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

	Résumé	3 e 4
	Símbolos e abreviações mais utilizados	5
1.	INTRODUÇÃO	6 a 19
1.1	A Composição das pectinas	6
1.2	Estrutura das pectinas	6 a 12
1.3	Propriedades das pectinas	13 a 15
1.3.1	As pectinas como trocadoras de cátions	16
1.3.2	Desesterificação das pectinas	16 e 17
1.4	A interação das pectinas com os íons metálicos	17 e 18
1.5	A importância biológica das pectinas na parede celular dos vegetais	18 e 19
2.	OBJETIVO DO TRABALHO	20
3.	EXPERIMENTAL	21 a 26
3.1	Reagentes	21
3.2	Pectinatos	21
3.3	Experimentos de troca iônica	22 e 23
3.4	Determinação da concentração dos íons	23 a 25
	TABELA A: (Análise das amostras de pectinas e pectinatos de alumínio (PA1))	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27 a 39
4.1	Experimentos preliminares	27 e 28
4.2	Estequiometria	28 a 31
	Gráfico de concentração x tempo de troca	29
	TABELA B: Estequiometria da troca iônica entre	31
	$\text{Al(OH)}_2 \left\{ \text{P} \right\} (\text{s}) + \text{FeOH}^+(\text{aq})$	

4.3	Determinação da constante de equilíbrio estequiométrico K_e	32 a 34
4.3.1	Os coeficientes de atividades médios $\gamma_{\pm}$ em misturas de eletrólitos	34
4.3.2	Os coeficientes de atividades médios $\gamma_{\pm}$ em misturas de eletrólitos	34 a 36
4.3.3	Cálculo dos parâmetros B e C	36 a 37
4.3.4	Cálculo de $\gamma_{\pm}$ na mistura de eletrólitos	37
4.3.5	Fatores que afetam K_e	38 e 39
4.3.6	Comparação da constante de equilíbrio K_e com outras constantes de equilíbrio	39
5.	CONCLUSÕES FINAIS	40
	TABELAS	41 a 49
	Gráfico: $\ln K_e$ x $X(\text{Fe})$	50
6.	DESVIOS	51 e 52
6.1	Desvio padrão nas constantes de equilíbrio estequiométrica (K_e), para a troca iônica	51 e 52
6.2	Desvios nas concentrações do ferro e alumínio em solução aquosa no equilíbrio de troca iônica	52
7.	BIBLIOGRAFIA	53 a 55

RESUMO

Troca iônica entre pectinatos de alumínio sólidos e íons de ferro(II) em solução aquosa.

Tese de Mestrado: Carlos Ramon Franco

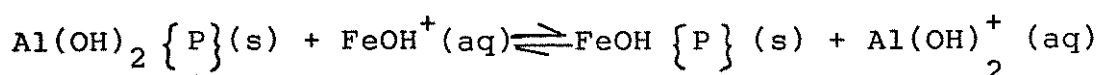
Orientador: Aécio P. Chagas - Coorientador: Renato A. Jorge

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154

13.081 - Campinas, SP - Brasil

Estudou-se o equilíbrio de troca iônica entre pectinatos de alumínio sólido e cloreto de ferro(II) em solução aquosa a 298K, representado pela equação:

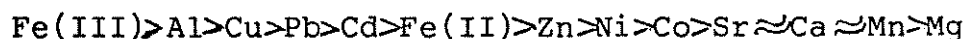


onde:

$\{P\}$ = sítio ativo dos pectinatos, constituído de carboxilas e seu entorno molecular.

Determinou-se o **coeficiente de seletividade** (função da concentração iônica em solução) e a **constante de equilíbrio estequiométrico** (função de atividade iônica em solução) para o equilíbrio acima, utilizando-se pectinas com diferentes relações entre carboxilas metiladas e não metiladas.

Observou-se um efeito cooperativo no processo de troca iônica e com os dados obtidos e com outros existentes na literatura pode-se formular a seguinte ordem de preferência de ligação com as pectinas:



ABSTRACT

Ion exchange of solid aluminum pectinates and iron(II) ions in aqueous solution.

Master Degree Thesis: Carlos Ramon Franco

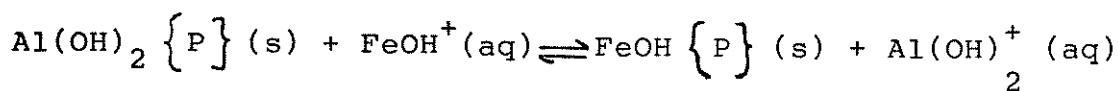
Adviser: Aécio P. Chagas - Coadviser: Renato A. Jorge

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154

13.081 - Campinas, SP - Brasil

The ionic exchange equilibrium of solid aluminum pectinates and iron(II) chloride in aqueous solution was studied at 298 K. The reaction is represented by the equation:



where:

$\{P\}$ is the active site of pectinates, containing carboxyl groups and their molecular environment.

The selectivity coefficient (function of the ionic concentration in solution) and stoichiometric equilibrium constant (function of the ionic activity in solution) were determined to the above equilibria, using pectins with different ratio of methylated and non methylated carboxyl groups.

The observed data showed a cooperative effect in the ionic exchange process and in addition to another cited data in the literature, it was possible to establish the following preference order of bonding pectin:



SÍMBOLOS E ABREVIACÕES MAIS UTILIZADOS

PA1	=	pectinato de alumínio
$a(i)$	=	atividade da espécie i
$x(i)$	=	fração equivalente da espécie i na fase sólida
$g(i)$	=	coeficiente de atividade da espécie hidrolisada na fase sólida
K^θ	=	constante de equilíbrio termodinâmica para a troca iônica em todo o intervalo de fração equivalente
$\gamma_{\pm}(M_i)$	=	coeficiente de atividade médio da espécie M_i na fase aquosa
$\gamma(i)$	=	coeficiente de atividade individual da espécie i na fase aquosa
K	=	constante de equilíbrio estequiométrico para a troca iônica em todo o intervalo de fração equivalente
$z(i)$	=	carga da espécie i
k_c	=	coeficiente de seletividade à uma determinada fração equivalente. Função das concentrações nas fases sólida e líquida.
$m(i)$	=	molalidade da espécie i
$n(i)$	=	quantidade da espécie i
GM	=	grau de metilação

1. INTRODUÇÃO

1.1. A composição das pectinas

As pectinas são uma família de polissacarídeos, no qual o esqueleto polimérico compreende principalmente ácido D-galacturônicos com ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ (1), interrompido periodicamente por ligações 1,2 de L-ramanose, contendo além disto, uma proporção de cadeias ramificadas de açúcares neutros (2), como D-xilose, L-arabinose, D-galactose, D-glucose(3).

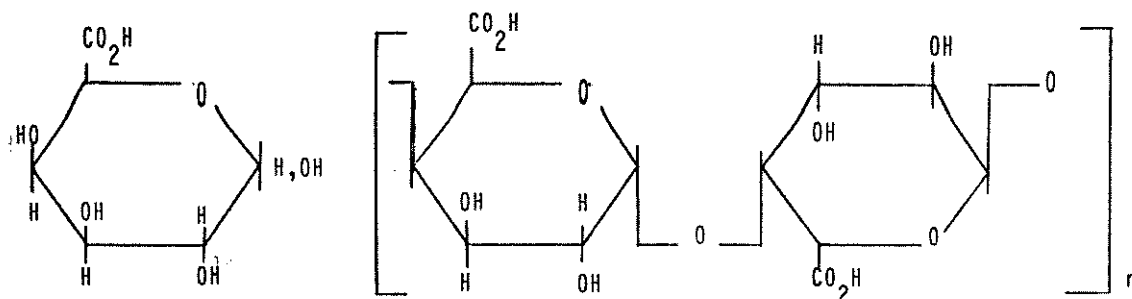


Fig. 1 - Ácido D-galacturônico e poligalacturônico

As pectinas são um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas e são produzidas geralmente durante o período inicial de crescimento destas paredes (1).

Quando numa fração dos monômeros de ácidos D-galacturônicos os grupos carboxílicos estão metil-esterificados denomina-se ácido pectínico, e em caso contrário, ácido péctico ou ácido poli D-galacturônico.

O ácido pectínico pode ter diferentes graus de metilação (GM) de acordo com a fração de grupos carboxílicos metil-esterificados presentes na molécula, sendo GM definido como a relação entre a quantidade de grupos carboxílicos metil-esterificados e a quantidade total de grupos carboxílicos.

1.2. Estrutura das Pectinas

Baseado nos diagramas de difração de Raios-X(1), as fibras policristalinas do pectato de sódio são consideradas como

empacotadas em uma cela unitária ortogonal, com as dimensões: $a=0,84\text{nm}$, $b=1,43\text{nm}$, $c=1,34\text{nm}$, contendo fragmentos trissacarídeos de duas cadeias poligalacturônicas de sentido oposto.

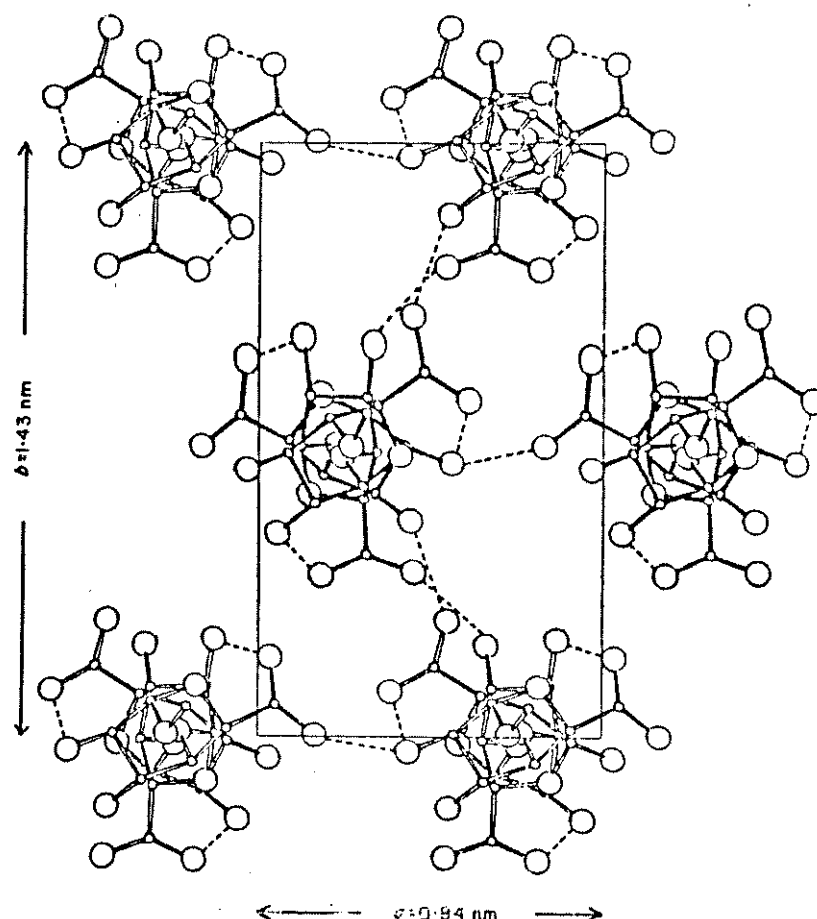


Fig. 2 - Estrutura cristalina do pectato de sódio (vista paralela ao eixo C). As moléculas de água e os íons sódio são omitidos para destacar as ligações intra e intermoleculares de hidrogênio que estão tracejados(1).

As cadeias polissacarídicas tem simetria em parafuso 3_1 e estão ordenadas em retículo que tem simetria de grupo espacial $P2_1(1)$.

Existem três íons sódio em cada unidade assimétrica cristalina que estão coordenadas em forma octaédrica distorcida por átomos de oxigênio das cadeias galacturonas ou das moléculas de água(1). Cada átomo de oxigênio está envolvido em pelo menos uma ligação de hidrogênio(1).

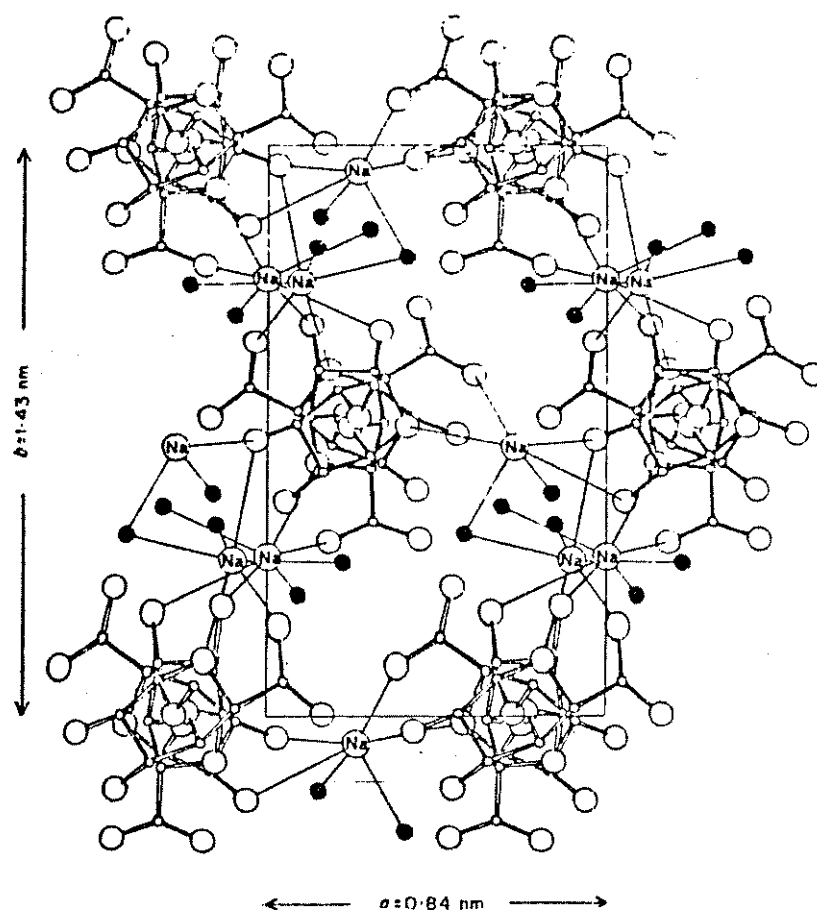


Fig. 3 - Estrutura cristalina do pectato de sódio (vista paralela ao eixo c). Todos os íons sódio e as moléculas de água (círculos escuros) coordenadas a este íon são incluídos. As interações atrativas $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ aparecem como linhas contínuas (1).

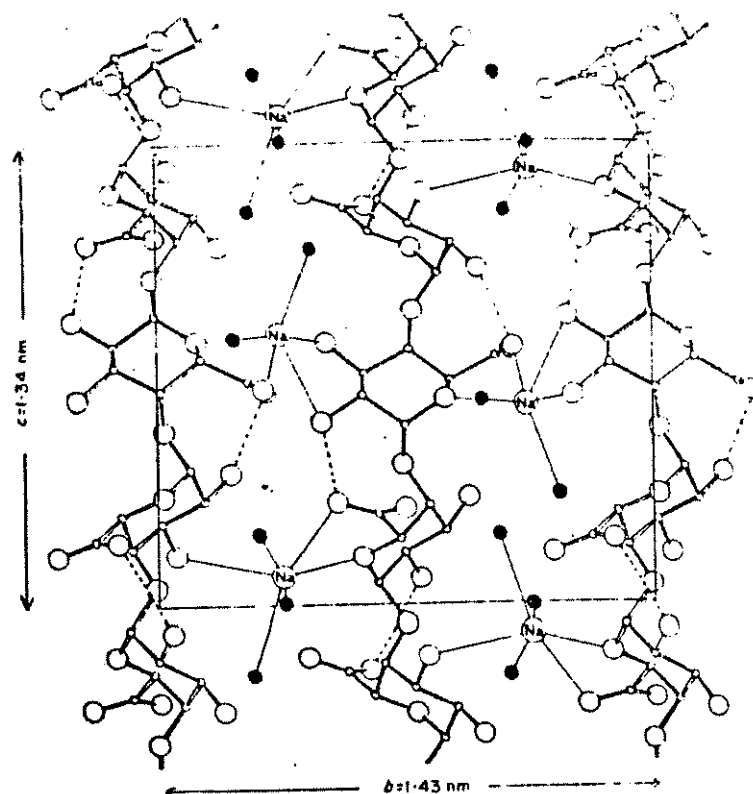


Fig. 4 - A estrutura cristalina do pectato de sódio (vista paralela ao eixo a). As ligações de hidrogênio intermoleculares estão tracejadas (1).

A cadeia polissacarídea de ácido péctico (como o pectato de sódio) conserva a conformação 3_1 e estão empacotadas em células unitárias ortogonais com simetria $P2_1$, só que com dimensões diferentes; $a = 0,99\text{nm}$, $b = 1,23\text{nm}$, $c = 1,33\text{nm}$ (1). No retículo as cadeias de ácido poligalacturônico formam folhas enrugadas nas quais as moléculas alternadas tem sentido oposto (em zigue-zague), e tem ligações de hidrogênio através dos grupos carboxílicos.

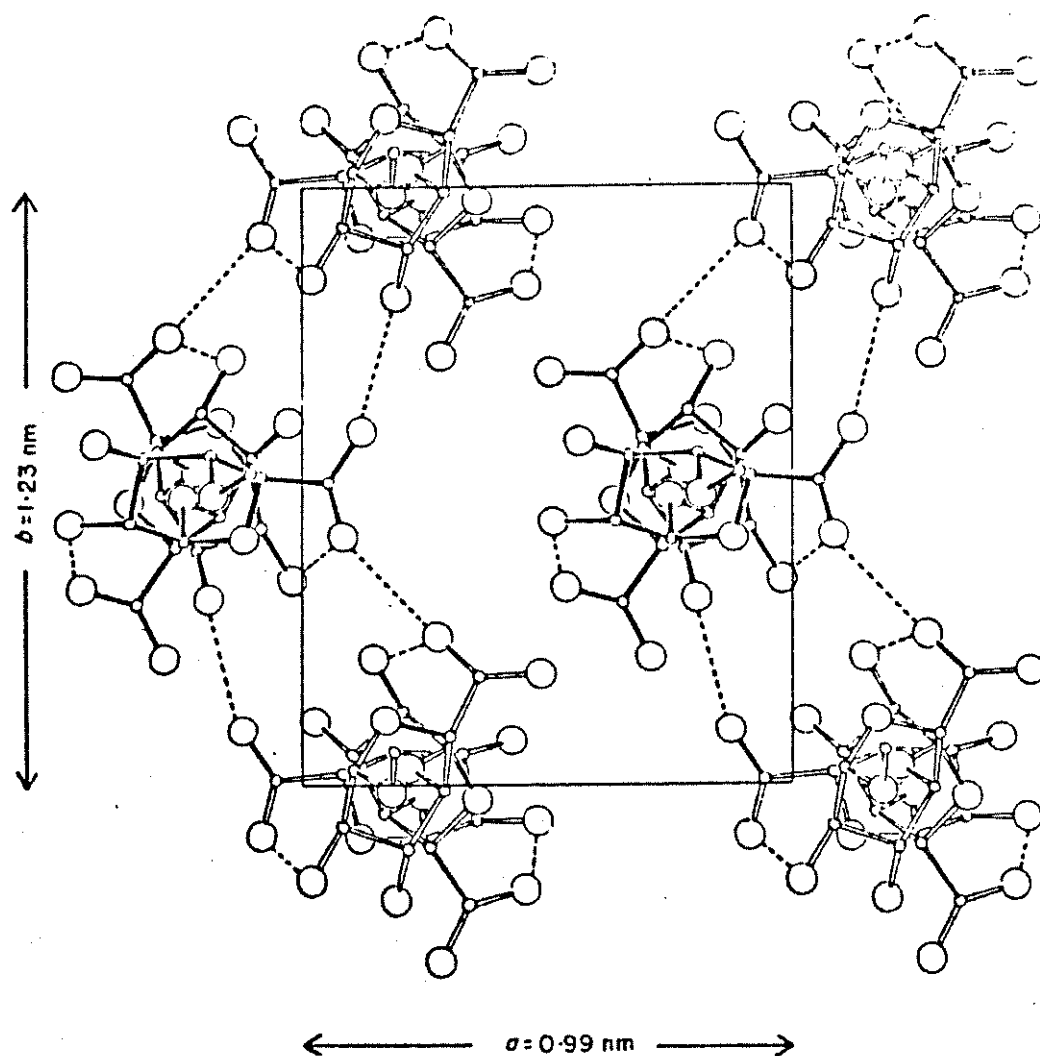


Fig. 5 - Estrutura cristalina do ácido péctico (vista paralela ao eixo c). As ligações de hidrogênio intra e intermolecular estão tracejadas (1).

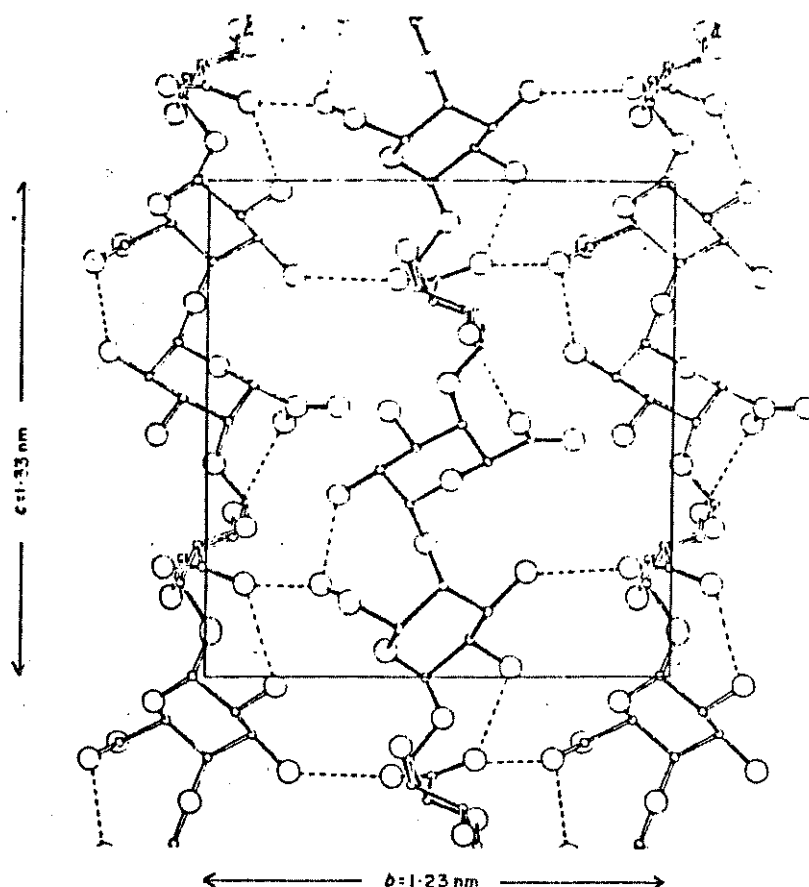


Fig. 6 - Estrutura cristalina do ácido pectico (vista paralela ao eixo a). As ligações de hidrogênio estão tracejadas(1).

O ácido pectico e o pectato de cálcio existem em forma de gels em solução. No gel de pectato de cálcio os íons Ca^{2+} estão situados entre as cadeias antiparalelas formando as estruturas denominadas "caixa de ovos", que apresentam um eixo de simetria $2_1(2,4)$. Na formação deste sistema observa-se um efeito cooperativo na ligação do íon Ca^{2+} com a macromolécula. Este tipo de mecanismo ocorre quando a ligação do primeiro cátion com qualquer parte da cadeia causa um alinhamento, facilitando então a ligação do cátion seguinte e assim sucessivamente(5).

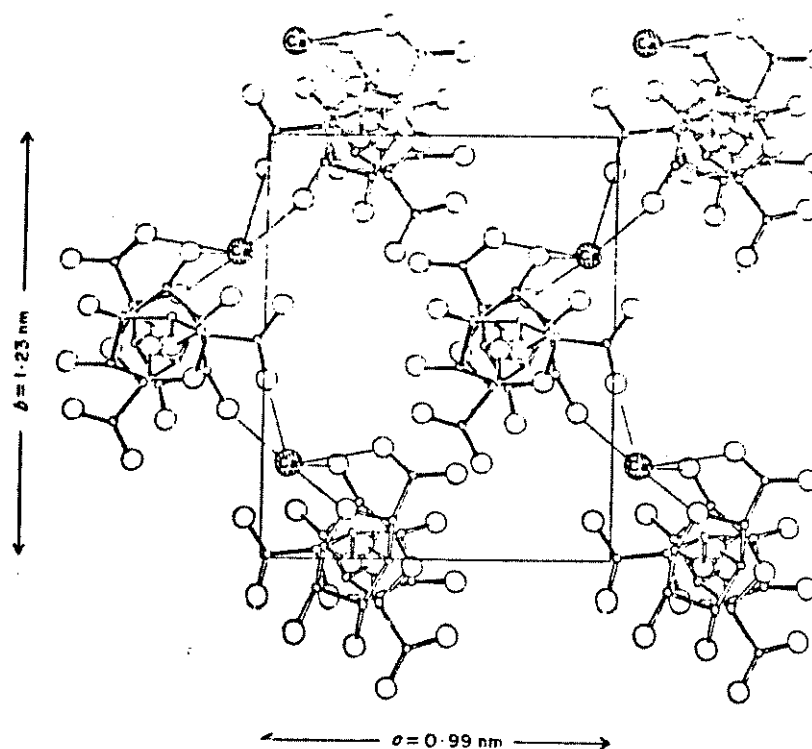


Fig. 7 - Unidade celular do pectato de cálcio (vista paralela à hélice). A coordenação do íon Ca^{2+} com átomos de oxigênio aparecem como linhas contínuas(2).

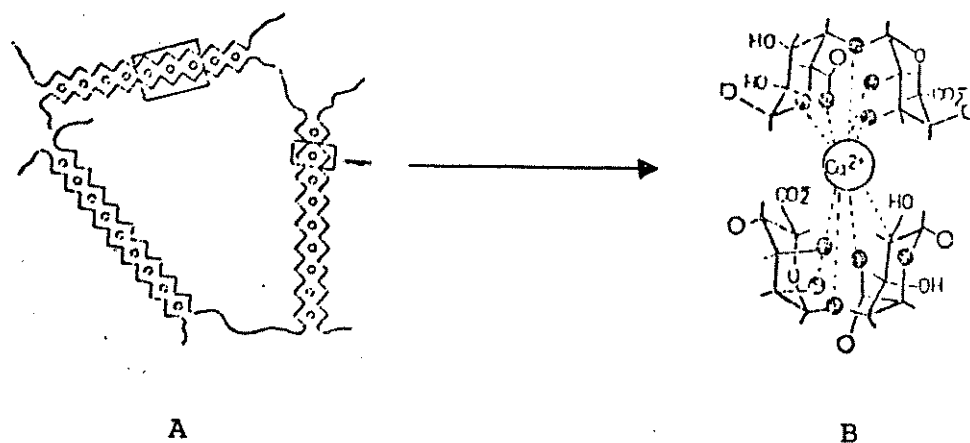


Fig. 8 - Representação esquemática do modelo "caixa de ovos" para a transição sol→gel em alginatos. Em (A) é apresentado as cadeias do polímero (em zigue-zague) com os íons cálcio representados por círculos. Em (B) é mostrada uma possível coordenação do cálcio(7).

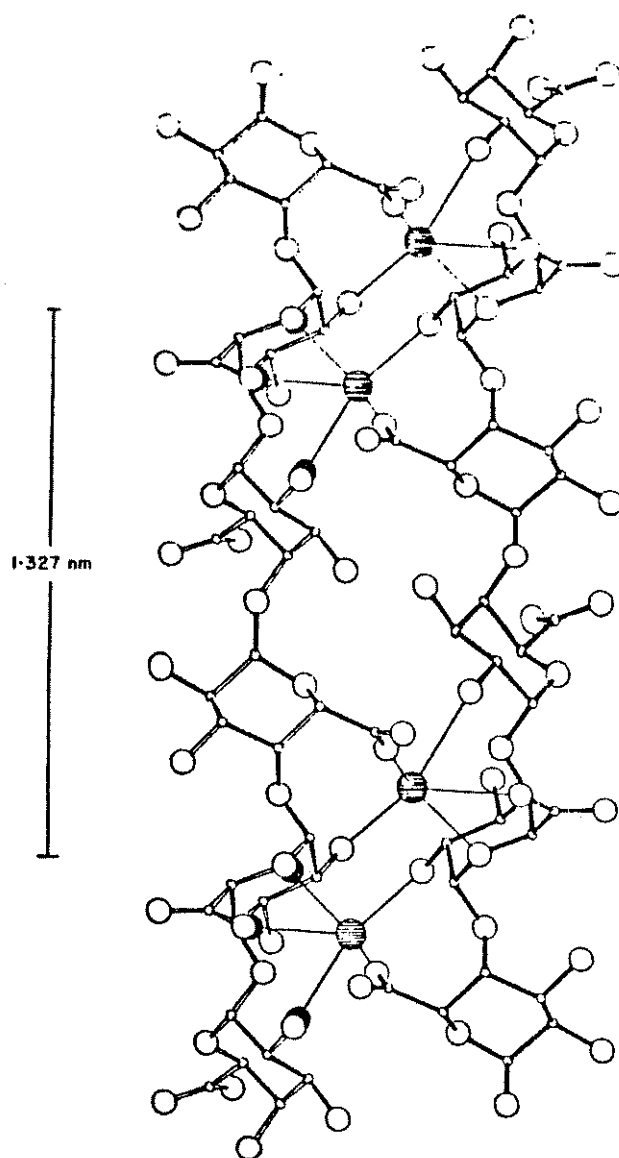


Fig. 9 - A unidade celular do pectato de cálcio (vista ao longo da ligação 100). A coordenação dos íons cálcio (círculos escuros) aos oxigênios do polímero é representada por linhas finas escuras(6).

Estudos através de diálise e dicroísmo circular mostram que no estado final de secagem o gel de pectato de cálcio sofre um reordenamento estrutural (ou fase de transição polimórfica(2)), formando filmes ou capas finas, ou fibras com eixo de simetria 3_1 , como no pectato de sódio e ácido péctico.

1.3 Propriedade das pectinas

Um dos fatores que mais influencia as propriedades de ligação de íons às pectinas é a densidade de carga linear (8), que depende do grau de metilação (GM) das moléculas. Quanto maior é o grau de metilação, menor é a densidade de carga linear e vice-versa. Esta propriedade explica a magnitude da interação em solução aquosa entre os grupos carboxilas ($-\text{COO}^-$) do polieletrólito e os metais (contra-íons). Assim, com a diminuição do grau de metilação, e conseqüentemente o aumento da densidade de carga linear, verifica-se que a constante de estabilidade K , do pectinato de cálcio aumenta fortemente (9). Isto pode ser visto na figura 10, onde se mostra $\log K$ em função de GM (8). Pode-se afirmar também que esta função é de validade geral, independente da origem da pectina (maçã, girassol, beterraba, etc.), do conteúdo de poliurônico, da massa molar e do caráter das unidades de açúcares neutros (D-Gal., L-Ram., D-Glc., D-Xil., L-Ara.), ligados nas moléculas das pectinas (9). Têm-se a mesma situação com o coeficiente de seletividade na troca iônica entre pectinato de cálcio e íons de K^+ (10), em função de GM, conforme mostra a figura 11 (8).

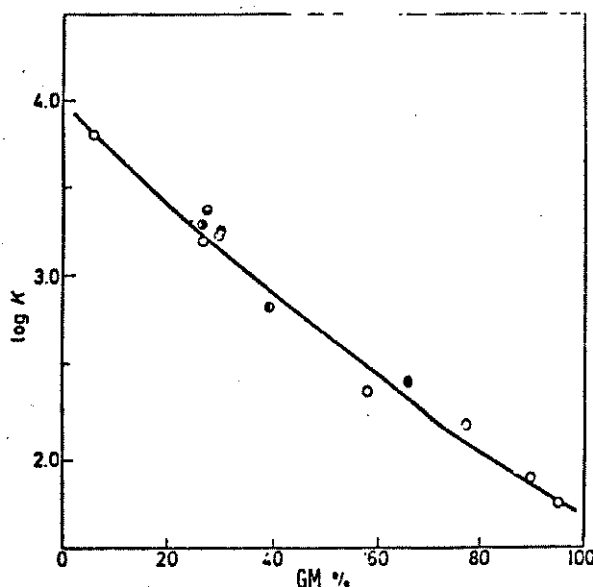


Fig. 10 - Dependência da constante de estabilidade K do pectinato de cálcio sobre o grau de metilação GM (8). Origem da Pectina: ○ maçã, ● maçã silvestre, ● cítricos, ● girassol, ● beterraba.

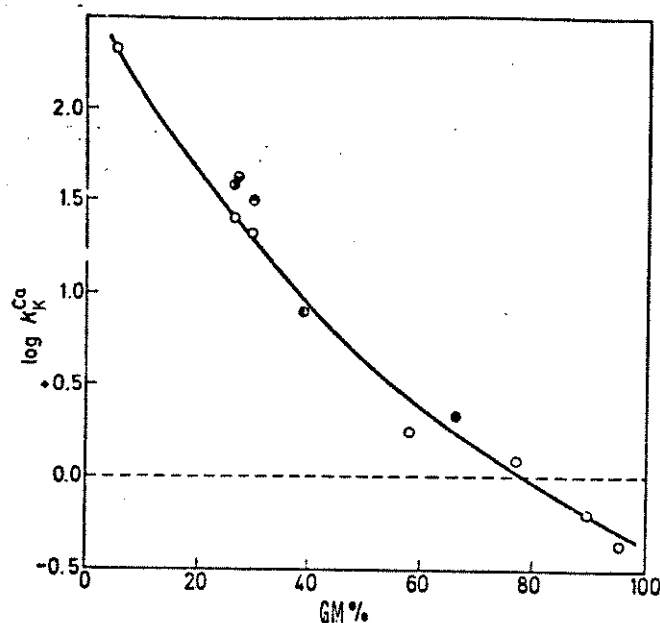


Fig. 11 - Dependência do coeficiente de seletividade k_K^{Ca} da reação de troca $Ca^{2+}-K^+$ na pectina sobre seu grau de metilação GM(8).^k

Origem da pectina: Ver Fig. 10.

$[-COOH] = 4,0$ meq/l, força iônica $I = 0,02$ (KCl)

A alta viscosidade e as propriedades gelificantes das pectinas são bastante exploradas na indústria de alimentos e farmacêutica(1).

São também importantes na formação das placas celulares durante a divisão das células vegetais e conseqüentemente contribuem para a textura de suas paredes e no controle do crescimento das mesmas(11). As paredes celulares das plantas ficam mais firmes quanto maior é o conteúdo de cátions divalentes, e menor o grau de metilação das pectinas(9). Observou-se que em folhas de tabaco as paredes celulares, próximas a um sítio de infecção por vírus do mosaico, continham predominantemente pectato de cálcio, o que inibia a atividade hidrolítica de enzimas pectolíticas(9).

Além da densidade de carga na macromolécula, existem outros fatores que influenciam a interação dos íons metálicos

com os grupos carboxílas das pectinas(8). A quantidade de átomos de oxigênio disponível para a coordenação e o tamanho das "cavidades", são também fatores importantes na interação. Assim Grant e colaboradores(12), no estudo sobre dicroísmo circular da transição sol→gel de poliguluronatos de cálcio, (alginatos) explicam a diferença de seletividade entre o poliguloronato e o pectato em reações de troca iônica, através de um mecanismo de ligação cooperativa que envolve duas ou mais cadeias, ou seja, em termos do modelo da "caixa de ovos". A seletividade da ligação cooperativa é determinada pelo "conforto" com que os cátions ("ovos") de um tamanho particular podem se empacotar dentro da "caixa"(12).

Comparando as conformações das cadeias de poliguloronato e poligalacturonato, o primeiro tem quatro átomos de oxigênio para a coordenação e distribuídos de forma mais ampla que o segundo, que tem três átomos de oxigênio para a coordenação. Conseqüentemente os poliguluronatos formam complexos mais fortes com cátions metálicos que os poligalacturonatos, e preferencialmente com íon Sr^{2+} (cátion maior) que com o íon Ca^{2+} , num processo de troca iônica. Os poligalacturonatos não revelam seletividade de troca para estes íons(8,12).

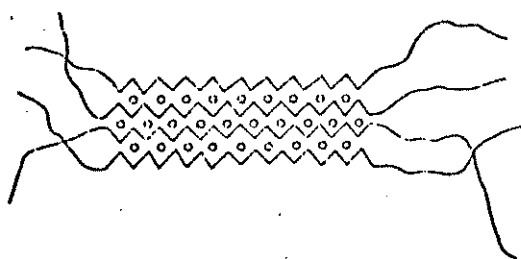


Fig. 12 - Representação esquemática do modelo "caixa de ovo" para um mecanismo de ligação cooperativa envolvendo duas ou mais cadeias em poliguluronato de cálcio(12).

1.3.1. As pectinas como trocadoras de cátions

As pectinas são trocadoras naturais de cátions de notáveis propriedades, sendo de especial interesse em medicina como substâncias profiláticas(13) e como drogas contra a intoxicação por estrôncio radioativo e metais pesados(8), sendo o chumbo um dos principais exemplos(14).

O ácido péctico é utilizado como trocador de íons em Química Analítica(15) e para eliminar traços de cátions metálicos de águas residuais(15).

1.3.2 Desesterificação das pectinas

Como foi anteriormente mencionado, os grupos carboxílicos das pectinas podem estar ou não esterificados, principalmente com grupos metila. As pectinas naturais podem ser esterificadas em laboratório em uma solução metanólica contendo ácido sulfúrico (2N) a 0°C (16,17).

Uma vez esterificada, sua desesterificação pode ser controlada, resultando então em pectinas com diferentes GM. Este processo poder ser levado a cabo em duas maneiras:

- 1- por hidrólise alcalina
- 2- por hidrólise enzimática

No primeiro caso os grupos metílicos das pectinas são removidos em forma aleatória, tendo-se pectinas com uma distribuição aproximadamente estatística de grupos carboxilas livres(4,18).

No método enzimático, através de pectinaestearase, a remoção começa adjacente a um grupo carboxila livre e prossegue ao longo da cadeia produzindo blocos de grupos carboxilas livres(4,18). Partindo de uma amostra de pectina com alto grau de metilação, a hidrólise enzimática produzirá pectina com blocos alternados de resíduos esterificados e grupos carboxilas

livres.

Uma amostra de pectina desesterificada nas duas maneiras produzirá pectinas com diferentes propriedades. Assim, a constante de estabilidade do pectinato de cálcio preparado por desesterificação enzimática é 7 a 9 vez maior do que aquela preparada por desterificação alcalina(18).

1.4 A interação das pectinas com os íons metálicos

Estudos de interação entre ácido poligalacturônico e íons Cu^{2+} , VO^{4+} e Mn^{2+} pelo métodos de ressonância eletrônica de spin, espectroscopia eletrônica e vibracional, apresentam como resultado que em gels totalmente hidratados os íons Cu^{2+} e VO^{4+} formam complexos carboxilatos de esfera interna, enquanto que Mn^{2+} mantém sua esfera de hidratação interna(19).

Através da espectroscopia Mossbauer e dos métodos já mencionados acima, a interação entre gels de ácido poligalacturônico e o íon Fe^{2+} mostrou que este íon forma complexos de esfera externa, enquanto que o íon Fe^{3+} forma complexos de esfera interna com os grupos carboxílicos da macromolécula(20,21).

A troca iônica entre pectato de potássio com alto índice de ligações cruzadas (as macromoléculas são unidas por pontes de metileno), e íons Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} deram às seguintes ordem de seletividade(15):

$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Sr} \approx \text{Ca} > \text{Mg}$. Por outro lado, a constante de estabilidade entre íons divalentes Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} com os grupos carboxilas das pectinas apresentam a seguinte ordem(22)
 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$.

Estudos de troca iônica realizados neste laboratório envolvendo pectinato de alumínio e íons Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} , em solução aquosa a 25°C (16,17) apresentam a seguinte sequência de estabilidade:

$\text{Fe} \succ \text{Al} \succ \text{Cu} \succ \text{Zn} \succ \text{Ca} \approx \text{Mn}$, com pectinas de diferentes GM.

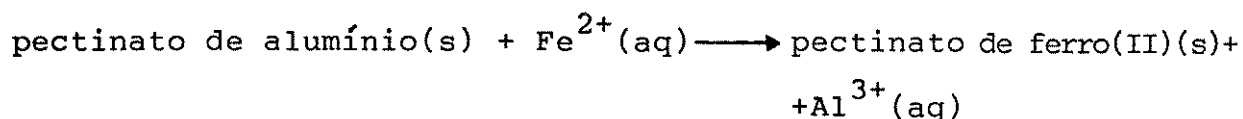
1.5 A importância biológica das pectinas na parede celular dos vegetais.

Como componente das paredes celulares das plantas, as pectinas provêem mais de 90% da capacidade de troca iônica de suas raízes, no sistema solo-planta(20), sendo portanto muito importante na absorção e distribuição de íons nutrientes no vegetal. Estes nutrientes são absorvidos através de forças eletrostáticas, armazenados para evitar o esgotamento, mantendo suas mobilidades, o que é essencial para o transporte dentro das células da raiz e posterior distribuição através da planta(21).

Certos íons metálicos, a partir de certos valores de concentração, têm-se mostrado tóxico às plantas. Importante neste aspecto é o íon Al^{3+} , que em solos laterizados e ácidos, como o dos cerrados, provoca este efeito. Isto é particularmente marcante uma vez que cerca de 25% do território brasileiro é constituído de cerrados(24). No Brasil, o ferro não apresenta estas características do alumínio (apreciável concentração na fase aquosa do solo a pH baixo), freqüentes nas savanas africanas. De uma maneira geral pode se dizer que o ferro é menos tóxico às plantas que o alumínio, em condições semelhantes. Isto levou Chaney, Brown e Tiffin a proporem que o íon Fe^{3+} , no sistema solo-planta seja reduzido a íon Fe^{2+} e deslocado, ou deslocado e logo reduzido, ou ambas as coisas no mesmo tempo, para logo ser absorvido pelas raízes e ser distribuído através da planta(23), conforme mostra o esquema da figura 13. A nosso ver esta situação não aconteceria com o íon Al^{3+} , que não seria reduzido nessas condições e, como tem alta afinidade com a pectina, ficaria acumulado e imobilizado na raiz da planta (o que geralmente se constata nas plantas intoxicadas(24)).

2. OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo foi determinar a constante de equilíbrio estequiométrica K_e , para o processo de troca iônica:



através de experimentos em solução aquosa diluída a 25°C. Com isto espera-se contribuir para estender um trabalho já iniciado neste laboratório(16,17), referente a estudos deste sistema, importante para se compreender os processos de nutrição vegetal. Ao longo do trabalho várias dificuldades tiveram que ser contornadas demandando um longo tempo e algumas das quais serão também relatadas.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados no trabalho experimental foram de pureza analítica (Merk ou Carlo Erba).

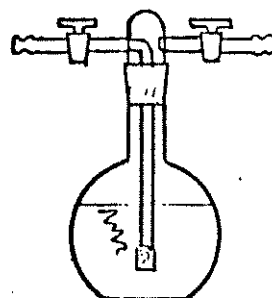
3.2 Pectinatos e Água

Foram utilizados pectinatos de alumínio preparados anteriormente no laboratório, com diferente grau de metilação dos grupos carboxílicos. As propriedades dos pectinatos de alumínio (16,17) são apresentados na tabela A, no final desta seção.

Durante todas as experiências utilizou-se água bidestilada, devido à baixa concentração dos íons nas soluções utilizadas ($10^{-3} - 10^{-4}$)M*, evitando-se dessa forma elementos metálicos indesejáveis na água.

Devido à facilidade de oxidação do ferro(II)(aq.) pelo oxigênio do ar ou dissolvido, a água bidestilada utilizada para preparação das soluções deste íon e as soluções para a troca iônica, foi degasada por aquecimento até seu ponto de ebulição por aproximadamente quinze minutos. Posteriormente borbulhou-se nitrogênio mantendo-se a atmosfera deste gás no recipiente. O recipiente de vidro utilizado no processo de degasagem e borbulhamento é apresentado na figura 14. O borbulhamento de nitrogênio foi feito também em todas as amostras antes de começar a troca iônica.

Fig. 14

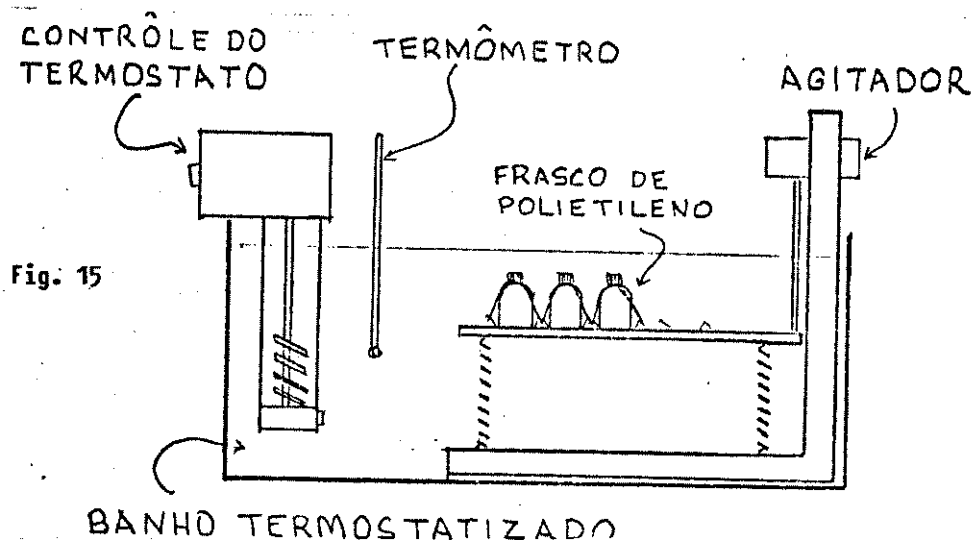


*Ao longo do texto M = mol. dm⁻³

3.3 Experimentos de troca iônica

A troca iônica entre os pectinatos de alumínio e o íon metálico em solução foram feitos em frascos de polietileno de 30 cm³ de capacidade, hermeticamente fechados. O volume de solução em todos os frascos foi de $(25,0 \pm 0,1) \text{ cm}^3$ (ver 3.5 a e b).

Todos os frascos contendo as soluções foram colocados em um agitador mecânico e presos através de ganchos de aço e de elástico, ficando todo o sistema imerso em um banho de água termostatizado a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. (figura 15).



Para cada amostra de pectinato de alumínio (amostra 1 a 4), preparou-se seis a oito soluções de cloreto de ferro(II) com diferentes concentrações iniciais, perfazendo um total de 24 a 32 frascos na plataforma do agitador.

Todas as amostras foram agitadas por um período de tempo suficiente para o sistema alcançar o equilíbrio. Deixou-se decantar por alguns minutos, e posteriormente foram retiradas alíquotas conhecidas das soluções sobrenadantes com pipetas calibradas a recipientes adequados, para em seguida determinar a concentração dos íons, ferro(II) ou alumínio.

Foram realizados experimentos preliminares para se determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio.

Numa amostra a concentração de ferro foi determinado de tempos em tempos, até se notar que não houve mais variação significativa.

As análises dos íons metálicos em solução aquosa foram efetuadas em duplicata, perfazendo um total de aproximadamente 128 análises, (3.5, c).

3.4 Determinação da concentração dos íons

A determinação da concentração dos íons metálicos em equilíbrio foi feita de acordo com os procedimentos que se seguem:

O íon ferro(II) foi determinado espectrofotometricamente pelo método da 1,10 fenantrolina (25). Utilizou-se um espectrofotometro B 380 Micronal, no comprimento de onda de 510 nm., e cubetas de 1 cm de comprimento.

A equação da curva padrão (lei de Lambert-Beer), pode ser representada como:

$$\text{Abs} = A \times c/M + B$$

onde:

Abs = absorvância, A e B são constantes. Através do método dos mínimos quadrados (regressão linear) obteve-se:

$$\text{Abs} = 11236,36 \times c/M + 2,20 \times 10^{-3}, \text{ coeficiente de correlação} = 0,9996; \text{ obtido com 10 pontos.}$$

As alíquotas de $(0,075 \pm 0,002) \text{ cm}^3$, retiradas dos frascos após o processo de troca iônica, foram transferidos a balões volumétricos de 25 cm^3 , também calibrados, adicionando-se as seguintes soluções e na mesma ordem em cada balão:

- a) 2 cm^3 de solução redutora de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de concentração.
- b) 5 cm^3 de solução de 1,10 fenantrolina a 0,1% de concentração (m/v).

c) $2,5 \text{ cm}^3$ de solução tampão de acetato (acetato de amônio + ácido acético) de aproximadamente 25% de concentração (m/v).

Após este processo, todas as soluções foram diluídas com água bidestilada e degasada ao volume mencionado deixando-se nestas condições durante 10 minutos. Ao mesmo tempo, preparou-se uma solução contendo os reagentes a, b e c, sem a solução de troca (branco), deixando o mesmo período de tempo que as outras soluções.

A seguir foram determinadas as concentrações de ferro(II) através das leituras de absorvância e da equação acima.

O íon alumínio foi determinado por titulação espectrofotométrica utilizando-se o método de "titulação do excesso de EDTA com solução padrão de zinco" (26), e xilenol orange como indicador.

As titulações foram feitas no comprimento de onda de 440 nm em cubetas de aproximadamente 3,5 cm de diâmetro, no mesmo espectrofotômetro.

Para o íon alumínio as alíquotas de $(1,30 \pm 0,01) \text{ cm}^3$ foram transferidas a recipientes de 100 cm^3 , seguindo-se posteriormente o seguinte esquema e ordem de trabalho:

a) Acidificou-se todas as soluções com uma gota de ácido clorídrico concentrado.

b) Oxidou-se o ferro(II) a ferro (III), adicionando-se um excesso de água oxigenada 30% v/v (aproximadamente $1,5 \text{ cm}^3$), deixando-o reagir durante aproximadamente 30 minutos aquecendo-se logo as soluções até seu ponto de ebulição para eliminar o excesso de água oxigenada.

c) Adicionou-se uma quantidade conhecida, em excesso, de EDTA de concentração 0,01M e 10 cm^3 de solução tampão de acetato de concentração 1M e de pH = 5.

d) Titulou-se o excesso de EDTA em todas as soluções espectrofotometricamente com a solução de zinco padrão, utili-

zando-se xilenol orange como indicador. Com este procedimento determinou-se a concentração total dos íons em solução:

$$c(\text{Al} + \text{Fe(III)}).$$

Subtraindo-se desta concentração total de íons, a concentração do íons ferro(II): $c(\text{Fe(II)})$, determinada pelo método descrito anteriormente, determina-se então a concentração do íon alumínio: $c(\text{Al}) = c(\text{Al} + \text{Fe(III)}) - c(\text{Fe(II)})$.

3.5 Observações adicionais

a) Não foram utilizados frascos de vidro devido a adsorção dos íons alumínio em suas paredes, alterando a concentração da solução (16,17).

b) A solução adicionada foi de cloreto de ferro(II) de várias concentrações (aproximadamente de $4,72 \times 10^{-3}\text{M}$ a $23,52 \times 10^{-3}\text{M}$) diluída de uma solução original de $1,0 \times 10^{-1}\text{M}$.

c) Foram medidos o pH das soluções antes e depois do equilíbrio de troca iônica, sendo a faixa de variação de 4,0 a 4,2 unidades.

TABELA A - Análise das amostras de pectina e pectinato de alumínio (PAI)

Amostra	$\frac{n(-COOH) \cdot 10^3}{g \text{ pectina}}$	$\frac{n(-COO^-) \cdot 10^3}{g \text{ PAI}}$	$\frac{n(Al) \cdot 10^3}{g \text{ PAI}}$	$\frac{n(OH) \cdot 10^3}{g \text{ PAI}}$	$\frac{n(Al)}{n(COOH)}$		$\frac{n(OH)}{n(Al)}$		%GM
					n(Al)	n(COOH)	n(OH)	n(Al)	
1	(1,151±0,008)	(1,077±0,008)	(0,98±0,03)	(1,78±0,01)	(0,91±0,03)		(1,82±0,06)	(1,9±0,1)	(72,7±0,3)
2	(1,535±0,006)	(1,406±0,006)	(1,40±0,01)	(2,90±0,04)	(0,99±0,01)		(2,07±0,04)	(2,07±0,04)	(63,8±0,3)
3	(2,124±0,003)	(1,884±0,003)	(1,564±0,005)	(2,73±0,02)	(0,83±0,03)		(1,75±0,02)	(1,95±0,04)	(49,8±0,5)
4	(2,52±0,02)	(2,19±0,02)	(1,922±0,005)	(3,52±0,03)	(0,878±0,008)		(1,83±0,02)	(1,97±0,04)	(40,6±0,3)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Experimentos preliminares

Vários experimentos foram feitos antes de efetuar a troca iônica, a fim de controlar os diversos parâmetros que poderiam influir nos resultados do trabalho.

Preparou-se uma solução de ferro(II), utilizando-se o sal de Mohr ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com água bidestilada não degasada. Transferiu-se aproximadamente 25 cm^3 desta solução a um frasco de polietileno, e sem borbulhar nitrogênio dentro, foi fechado hermeticamente, colocado no agitador dentro do sistema de água termostatizado (v. figura 15 no item 3.3), e agitado durante uma hora. A seguir foram retiradas alíquotas desta solução para determinar a concentração do íon Fe(II), utilizando-se o método de titulação com dicromato de potássio visual. Verificou-se que a concentração deste íon diminuiu aproximadamente em 10% com relação à concentração inicial, devido à oxidação a íon ferro(III), pelo oxigênio do ar ou dissolvido na água.

Estudou-se a possibilidade de eliminar este problema utilizando-se água bidestilada degasada e com atmosfera de nitrogênio dentro do frasco de polietileno contendo as soluções, antes de tapar e agitar. Nestas condições foi repetido o experimento anterior verificando-se que depois de uma hora de agitação, a concentração do íon ferro(II), não se alterou.

Baseado neste resultado, todos os experimentos foram feitos nestas condições, como já foi descrito no item 3.2.

Ao se tentar determinar a estequiometria da troca iônica utilizando-se o sal de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obteve-se resultados inconsistentes, o que acabou por determinar a substituição deste sal por outro mais adequado. A inconsistência nos

resultados possivelmente se deve à competição do íon amônio com o íon ferro(II), durante o processo de troca iônica. Devido a esta dificuldade, foi escolhido o cloreto de ferro(II).

Para verificar se o íon cloreto interage durante a troca, foi feito um teste utilizando cloreto de potássio de $5 \times 10^{-2} \text{M}$ de concentração em solução com o pectinato de alumínio. A porcentagem média do íon alumínio trocado em duas determinações foi de 1,3%.

Outro experimento preliminar foi para se determinar o tempo em que o processo de troca iônica atinge o equilíbrio, medindo-se a concentração do íon ferro(II) de tempos em tempos num frasco como descrito nos itens 3.3 e 3.4, até se notar que não houve mais variação significativa da mesma.

Os resultados encontrados foram:

$\bar{c}(\text{Fe}) \times 10^2/\text{M}$	1,40	1,31	1,30	1,31	1,31	1,31	1,30
t/min.	0	10	20	30	40	50	60

Estes dados estão representados no gráfico concentração = $f(t)$ (p.29). Resultados similares foram obtidos para outras amostras.

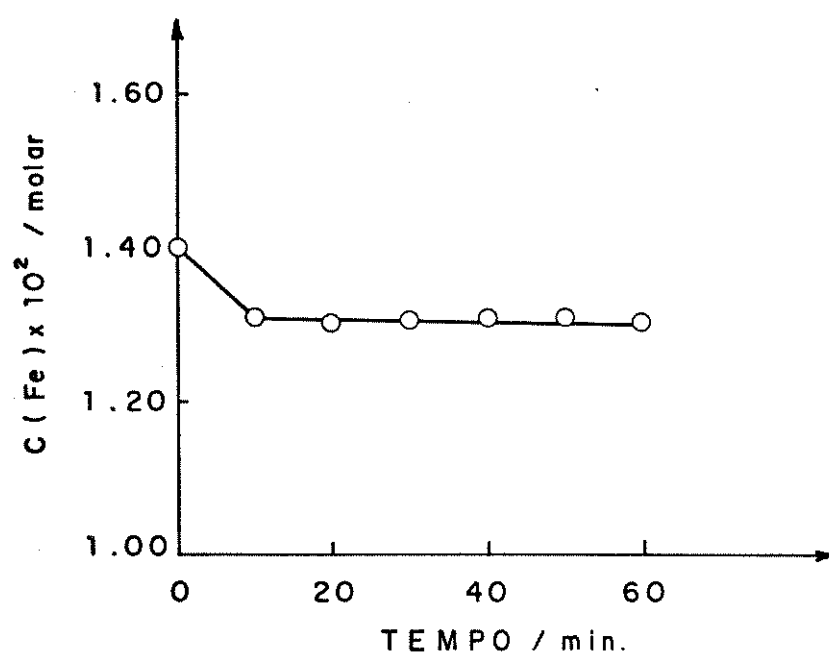
Examinando estes resultados pode-se perceber que o tempo em que o sistema considerado atinge o equilíbrio é de aproximadamente 10 minutos à temperatura de 25°C .

Um experimento de troca iônica foi realizado num frasco de vidro fechado fora do termostato, durante um tempo de aproximadamente 30 minutos, observando-se o sólido durante este tempo por meio de uma lupa. Constatou-se assim que não havia alteração visível do volume do mesmo.

4.2 Estequiometria

O objetivo desta seção é determinar quanto dos íons ferro (II), substitue os íons de alumínio no pectinato durante o processo de troca iônica. Se existe igualdade (no equilíbrio),

CONCENTRAÇÃO x TEMPO DE TROCA



entre a quantidade total dos íons metálicos na fase sólida e a quantidade de íons de alumínio inicial, conhecido através da pesagem do pectinato de alumínio, indicam uma estequiometria 1:1. Em caso contrário indica outra estequiometria determinada facilmente pelos resultados.

Os resultados da tabela B apresenta uma estequiometria igual a 1:1 em todas as trocas iônicas do pectinato de alumínio com diferente grau de metilação e os íons de ferro(II), sendo a espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (16,17) substituída por íons metálicos na forma FeOH^+ , espécie mais estável na forma hidrolizada do íon ferro(II) (27).

TABELA B - Estequiometria da troca iônica entre $\text{Al(OH)}_2\{\text{P}\}(\text{s}) + \text{Fe(OH)}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{c(Fe)}1,40 \times 10^2/\text{Molar}$

Amostra	m PAI mg	$\frac{n(\text{Al}) \cdot 10^5}{\text{mol}}$	$\frac{n'(\text{Al}) \cdot 10^5}{\text{mol}}$	% Al trocado	$\frac{n(\text{Fe}) \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{n'(\text{Fe}) \cdot 10^4}{\text{mol}}$	$\frac{n''(\text{Fe}) \cdot 10^5}{\text{mol}}$	% Fe trocado	$\frac{n''(\text{Fe})}{n'(\text{Al})}$
1	50,57	4,96	2,00	40,32	3,50	3,30	2,00	40,32	$1,00 \pm 0,05$
2	50,03	7,00	1,20	17,14	3,50	3,38	1,20	17,14	$1,00 \pm 0,05$
3	50,64	7,92	2,20	27,78	3,50	3,30	2,00	25,25	$0,91 \pm 0,05$
4	51,76	9,95	2,00	20,10	3,50	3,28	2,20	22,11	$1,10 \pm 0,05$

$n(\text{Al})$ = moles de alumínio no pectinato

$n'(\text{Al})$ = moles de alumínio na solução

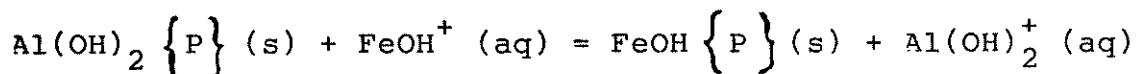
$n(\text{Fe})$ = moles de ferro iniciais na solução

$n'(\text{Fe})$ = moles de ferro depois da troca iônica

$n''(\text{Fe})$ = moles de ferro trocado ou moles de ferro no sólido

4.3 Determinação da constante de equilíbrio estequiométrico K_e

O equilíbrio da troca iônica entre as espécies consideradas na fase aquosa, em vista do comportamento dos íons ferro (II) e alumínio em solução aquosa (item 4.1), e dos resultados do item 3.4, pode ser representado pela equação química:



Eq. 4.3.1

onde $\{P\}$ é o sítio ativo de pectinatos constituídos por carboxilas e seu entorno molecular.

A constante de equilíbrio termodinâmico nesta equação pode ser definida como (28):

$$K^\Theta = \frac{a_A (x_B \cdot g_B)}{a_B (x_A \cdot g_A)} = K_G \frac{g_B}{g_A} \quad \text{Eq. 4.3.2}$$

onde: $A = \text{Al(OH)}_2^+$ e $B = \text{FeOH}^+$,

a_i são atividades dos íons na solução

x_i são frações equivalentes das espécies na fase sólida.

g_i são coeficientes de atividades das espécies i hidrolizadas na fase sólida.

Os valores K^Θ ou K_G , não são possíveis de serem calculados pela equação 4.3.2, devido à impossibilidade de se obter a relação entre os coeficientes de atividades médios das espécies hidrolizadas T :

$$T = \frac{\sum_{\pm}^2 \text{Al(OH)}_2 \text{Cl}}{\sum_{\pm}^2 \text{FeOHCl}} \quad \text{Eq. 4.3.3}$$

Conseqüentemente foram utilizados os coeficientes de atividades médios estequiométricos dos cloretos metálicos e as concentrações estequiométricas dos íons metálicos na solução:

$$C(\text{Fe}) = \sum \text{FeOH}^+ \text{ e } C(\text{Al}) = \sum \text{Al(OH)}_2^+$$

para determinar a constante de equilíbrio estequiométrico

K_e :

$$K_e = \frac{c_A^{X_B}}{c_B^{X_A}} T_e \frac{g_B}{g_A} = K \frac{g_B}{g_A} \quad \text{eq. 4.3.4}$$

O termo:

$$T_e = \frac{\gamma_{\pm Al}^2}{\gamma_{\pm Fe}^2} \quad \text{eq. 4.3.5}$$

é a relação estequiométrica dos coeficientes de atividades médios na mistura de eletrólitos e foi obtido utilizando-se a teoria de Brønsted da interação específica dos íons(29), revisado por Harned e Robinson(30).

Aplicando-se a equação de Gibbs-Duhem para todas as espécies na fase sólida (inclusive a água), e assumindo que a atividade de água seja a mesma na fase sólida e na líquida, da equação 4.3.4, têm-se que:

$$\ln K_e = \int_0^1 \ln K \, dX(\text{Fe})$$

quando $\ln K$ é uma função linear de $X(\text{Fe})$ (vide item 4.3.5 e gráficos p.50), a integração de $\ln K$ se reduz a uma interpolação de K a $X(\text{Fe}) = 0,5$ (valor médio da função).

Então $\ln K_e = \ln K$ quando $X(\text{Fe}) = 0,5$

Define-se k_c (coeficiente de seletividade) (9,31) como:

$$k_c = \frac{c_A^{X_B}}{c_B^{X_A}} \quad \text{eq. 4.3.6}$$

Pelos argumentos apresentados anteriormente:

$\ln k_x = \int_0^1 \ln k_c \, dX(\text{Fe})$, e $\ln k_x = \ln k_c$ quando $X(\text{Fe}) = 0,5$.

Interessa o valor de k_x para comparar com a constante de equilíbrio estequiométrico K_e .

Na seção 5 são apresentadas as tabelas de dados referentes a K_e , K , concentrações, etc. e os gráficos de $\ln K$ em função de

X(Fe) para todas as amostras.

Todas as retas foram calculadas utilizando-se o método dos mínimos quadrados (regressão linear).

4.3.1 Os coeficientes de atividades médios em solução aquosa

Como foi visto no item anterior, é necessário se conhecer os coeficientes de atividade médios $\gamma_{\pm}$ para o cálculo de K_e . Para eletrólitos puros existem na literatura valores de $\gamma_{\pm}$ obtidos experimentalmente, como no caso do cloreto de ferro(II), porém no caso do cloreto de alumínio, infelizmente não há, só sendo possível obtê-lo através de cálculos. Por outro lado, no presente caso, necessita-se de $\gamma_{\pm}$ para uma mistura de eletrólitos em solução aquosa e para obtê-los utilizou-se da Teoria de Debye-Hückel e do princípio da Interação Específica de Brønsted. A seguir serão vistas as etapas para se calcular $\gamma_{\pm}(\text{FeCl}_2)$, e $\gamma_{\pm}(\text{AlCl}_3)$, ambas misturadas em água.

4.3.2 Os coeficientes de atividades em misturas de eletrólitos

Para se obter $\gamma_{\pm}$ numa mistura de eletrólitos foram utilizados os seguintes princípios (29);

1) Todas as interações eletrostáticas de longa distância entre íons da mesma carga, e de cargas opostas são consideradas para se calcular $\gamma_{\pm}$, o que é feito através do modelo de Debye e Hückel (32), que permite chegar à expressão:

$$\ln \gamma_{\pm(AB)}_{DH} = \frac{-A |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}}{1 + \beta d I^{\frac{1}{2}}} \quad \text{eq. 4.3.7}$$

em que $A = (2\pi N_A f)^{\frac{1}{2}} (e^2 / 4\pi \epsilon kT)^{3/2}$

$$\beta = 2(2\pi N_A f)^{\frac{1}{2}} (e^2 / 4\pi \epsilon kT)^{\frac{1}{2}}$$

$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ = força iônica, e N_A = constante de Avogadro, f = densidade do solvente, e = carga elementar, ϵ = constante dielétrica do solvente, k = constante de Boltzmann, T = temperatura, z_i = carga estequiométrica do íon i , c_i = concentração do

íon i, d = diâmetro efetivo do íon (para uma espécie AB, d seria a distância mínima de aproximação, do íon A e do íon B).

2) O princípio da interação específica dos íons estabelecido por Brønsted em 1922(29) que considera as interações de curta distância entre íons de cargas diferentes, sendo a interação entre íons da mesma carga desprezíveis. Isto se traduz na adição do termo $C(A\nu_+ B\nu_-)$ $c(A\nu_+ B\nu_-)$ à equação de Debye-Huckel e à utilização da equação:

$$\ln \gamma_{\pm}(A\nu_+ B\nu_-) = - \frac{A|Z_+ Z_-| T^{\frac{1}{2}}}{1 + \beta d I^{\frac{1}{2}}} + \frac{\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \sum_B C(A\nu_+ B'\nu'_-) c(B') +$$

$$+ \frac{\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \sum_A C(A'\nu'_+ B\nu_-) c(A') \quad \text{eq. 4.3.8}$$

para o cálculo do coeficiente de atividade médio de um eletrólito $A\nu_+ B\nu_-$ numa mistura de eletrólitos $A\nu_+ B\nu_-$, $A\nu'_+ B'\nu'_-$, em solução.

A equação:

$$\ln \gamma_{\pm}(AB) = - \ln \gamma_{\pm}(AB)_{DH} + C(AB)c(AB) \quad \text{eq. 4.3.9}$$

é uma modificação feita por Guggenheim da equação de Brønsted (29), sendo omitido por simplificação, os índices estequiométricos ν_+ e ν_- . O coeficiente $C(AB)$, é independente da concentração na faixa utilizada. Note que o primeiro termo do 2º membro é dado pela equação 4.3.7.

3) Em misturas dos eletrólitos i e j deve ser satisfeita a relação termodinâmica (29):

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial m_j} = - \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial m_i} \quad \text{eq. 4.3.10}$$

O que no caso só é possível se o termo β_d , da equação 4.3.9 for o mesmo para as espécies i e j. Nesta equação o termo $\beta_d = B$ e o termo C são geralmente obtidos empiricamente, a partir de $\ln \gamma_{\pm}$ e I, sendo então possível satisfazer a condição da equação 4.3.10 utilizando-se um mesmo valor de B para os diferentes eletrólitos.

4.3.3 Cálculos dos parâmetros B e C.

Para o cloreto de ferro(II) em água a 298K, existe na literatura equação que relaciona $\ln \gamma_{\pm}(\text{FeCl}_2)$, com I(33,34):

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{FeCl}_2) = \frac{-2,3525 I^{\frac{1}{2}}}{1+1,4546 I^{\frac{1}{2}}} + 0,4201m + 4,413 \times 10^{-2}m \quad \text{eq. 4.3.11}$$

sendo m a molalidade do FeCl_2 , compreendida na faixa de 0,01 a 2 mol/kg. Para a faixa de concentração de interesse neste trabalho ($<0,05M$), esta equação pode ser simplificada para:

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{FeCl}_2) = \frac{-2,3525 I^{\frac{1}{2}}}{1+1,4546 I^{\frac{1}{2}}} + 0,4201 c(\text{FeCl}_2) \quad \text{eq. 4.3.12}$$

sem nenhuma perda significativa.

Para o cloreto de alumínio não se dispõe deste tipo de dado na literatura e procedeu-se então da seguinte maneira:

1) O coeficiente de atividade do cloreto de alumínio em solução aquosa é dado pela expressão:

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{AlCl}_3) = \frac{\ln \gamma_{+}(\text{Al}^{3+}) + 3 \ln \gamma_{-}(\text{Cl}^{-})}{4} \quad \text{eq. 4.3.13}$$

4

2) Os coeficientes de atividade das espécies iônicas individuais, $\gamma_{+}(\text{Al}^{3+})$ e $\gamma_{-}(\text{Cl}^{-})$, foram calculadas utilizando-se a equação 4.3.7 com valores de $d = 9$ e $3\text{\AA}$ para o Al^{3+} e Cl^{-} , respectivamente, valores estes tabelados por Kielland(36). Estes

valores de γ_+ e γ_- foram substituídos na equação 4.3.13, obtendo-se assim $\ln \gamma_{\pm}(\text{AlCl}_3)$ na faixa de 3×10^{-4} a $1,8 \times 10^{-2} \text{M}$.

3) Com estes valores de $\ln \gamma_{\pm}(\text{AlCl}_3)$, e um valor de $B = 1,455 \text{ mol}^{1/2} \text{ dm}^{3/2}$ (o mesmo que o do FeCl_2 a fim de satisfazer a equação 4.3.10), na equação 4.3.9 obteve-se então $C(\text{AlCl}_3) = 7,79 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Este parâmetro foi obtido através de um ajuste onde se calculava $\ln \gamma_{\pm}(\text{AlCl}_3)$, através da equação 4.3.9 com um valor arbitrário de $C(\text{AlCl}_3)$, comparando-se então com $\ln \gamma_{\pm}(\text{AlCl}_3)$ já calculado, até que as diferenças fossem as menores possíveis. Então:

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{AlCl}_3) = \frac{-3,529 I^{1/2}}{1 + 1,455 I^{1/2}} + 7,79 c(\text{AlCl}_3) \quad \text{eq. 4.3.14}$$

válida para $3,4 \times 10^{-4} \text{M}$ a $1,8 \times 10^{-2} \text{M}$

4.3.4 Cálculo de $\gamma_{\pm}$ na mistura de eletrólitos.

Ao se aplicar a equação 4.3.8 no sistema de interesse, ou seja, uma solução aquosa diluída de $\text{FeCl}_2(\text{A})$, e $\text{AlCl}_3(\text{B})$, obteve-se:

$$\begin{aligned} 3 \ln \gamma_{\pm}(\text{A}) &= 3 \ln \gamma_{\pm}(\text{A})_{\text{DH}} + 3C(\text{A})c(\text{A}) + 2C(\text{B})c(\text{B}) + C(\text{A})c(\text{B}) \\ 4 \ln \gamma_{\pm}(\text{B}) &= 4 \ln \gamma_{\pm}(\text{B})_{\text{DH}} + 4C(\text{B})c(\text{B}) + 3C(\text{A})c(\text{A}) + C(\text{B})c(\text{A}) \end{aligned} \quad \text{eq. 4.3.15}$$

O primeiro termo das duas equações corresponde ao primeiro termo da equação 4.3.9. Aplicando-se a equação 4.3.15, obtem-se então $\ln \gamma_{\pm}(\text{FeCl}_2)$ e $\ln \gamma_{\pm}(\text{AlCl}_3)$, respectivamente, numa mistura desses eletrólitos aquosos a 298K, válida na mesma faixa das equações. Os resultados estão nas tabelas 1 a 8.

4.3.5 Fatores que afetam K_e

Considerando que a interação principal acontece entre os grupos carboxilas e os íons metálicos, outros efeitos como o grau de metilação das pectinas (ou densidade de carga), a proximidade dos sítios, as ligações multisítios, o pH, a adsorção de água pelo sólido, o efeito cooperativo e as interações na solução, poderiam afetar o valor de K_e . Nota-se no entanto que para este sistema, os valores de K_e não dependem virtualmente do grau de metilação das pectinas (ou da densidade de carga), como poderá se notar observando os resultados da tabela C. A proximidade de sítios é considerada neste caso desprezível, pois se assim fosse a variação do valor de K_e com o grau de metilação seria significativa, o que não ocorre. Assim também as ligações multisítios não foram consideradas, pois a estequiometria da troca iônica apresenta uma relação 1:1, implicando que cada espécie está ligada a um sítio específico.

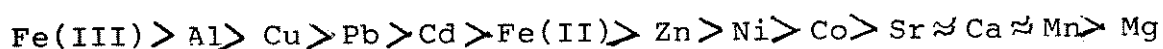
Em todos os experimentos de troca iônica realizados, o pH das soluções em equilíbrio variou pouco (de 4,0 a 4,2 unidades), em todos os intervalos de concentração dos íons, não afetando significativamente o valor de K_e . No caso de absorção de água pelo sólido, esta foi considerada também desprezível, pois o volume do sólido praticamente não se modifica com a troca iônica, conforme se constatou visualmente.

Entretanto é necessário considerar o efeito cooperativo neste sistema, ou seja, o aumento de $\ln K$ com o aumento de $X(\text{Fe})$. Esta interação é observada principalmente entre as reações de macromoléculas e ligantes em solução, onde cada constante de associação subsequente é sempre maior do que a anterior (5). O efeito cooperativo foi também observado com os outros íons estudados anteriormente (16,17).

A interação interiônica na solução pode afetar o equilíbrio, por isso calculou-se T_e . Como as soluções utilizadas foram bastante diluídas, foi possível uma avaliação razoável dos efeitos na mistura de eletrólitos pelo método da interação específica dos íons. Desta forma K_e teve uma correção devido a este efeito.

4.3.6 Comparação da constante de equilíbrio K_e , com outras constantes de equilíbrio.

Comparando-se o valor médio de $K_e (4,5 \times 10^{-2})$, obtido na troca iônica das 4 amostras, com valores de K_e da literatura (16,17), e coeficientes de seletividade K_K^{Me} , para reações de troca de íons K^+ por cátions Me^{2+} bivalentes em ácido pécico de ligações cruzadas (15), foi estabelecida uma ordem de preferência na ligação dos íons com os grupos carboxilas da pectina, e a esta seqüência foi acrescentado o íon Fe(II), ficando então:



Segundo Chaney, Brown e Tiffin (23) (ver introdução), o íon Fe(III), seria menos tóxico às plantas, por ele poder ser reduzido a íon Fe(II) e ser então deslocado, (ou ser deslocado e depois reduzido ou ainda as duas etapas simultaneamente). Os resultados obtidos neste trabalho servem de evidência a esta hipótese, pois se no sistema solo-planta houver condições cinéticas e termodinâmicas para a redução do íon Fe(III) a íon Fe(II), este elemento poderá ser removido dos sítios pectínicos com maior facilidade que o íon alumínio, não ficando portanto imobilizado e se acumulando nos tecidos radiculares.

5. CONCLUSÕES FINAIS

Considerando-se os resultados obtidos anteriormente e os deste trabalho, pode-se traçar um rápido panorama destes processos de troca iônica envolvendo a pectina e os íons metálicos considerados:

1) Os únicos sítios ativos nos pectinatos são os grupos carboxilas ($-\text{COO}^-$) (8,16,17,19).

2) O alumínio está ligado à parte ativa dos pectinatos na forma $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (16,17).

3) Baseado na estequiometria da troca iônica pode-se afirmar que a espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ é substituída pela espécie FeOH^+ durante este processo, pois esta é uma forma presente na região de pH em que se trabalhou ($\text{pH} \approx 4$) (27).

4) Em todas as amostras de pectinatos estudadas neste laboratório, constatou-se um efeito cooperativo (aumento de K_e com $X(\text{Fe})$). É relatado um efeito contrário no coeficiente de seletividade do pectato de potássio com ligações cruzadas e os íons de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Co^{2+} (15).

5) Os cálculos mostraram que: os coeficientes de atividades médios $\gamma_{\pm}$ dos eletrólitos na mistura diminuem com o aumento da concentração das espécies iônicas $\text{Fe}(\text{II})$ e alumínio, e também com o aumento da força iônica da solução.

6) Pode-se especular que na troca iônica o pectinato não perde sua estrutura cristalina e molecular, baseando-se na estequiometria, e por não se observar alteração visível do volume do sólido.

7) Pode-se especular também, baseando-se na hipótese de Chaney, Brown e Tiffin, que na toxidez do alumínio às plantas, um fator importante é sua grande afinidade pela pectina e a impossibilidade do mesmo sofrer óxido-redução, o que eventualmente facilitaria sua remoção como no caso do ferro.

TABELA C - Constantes de equilíbrio para a troca iônica entre pectinatos de alumínio(PAl) e cloreto de ferro(II).

Amostra	$K_x \cdot 10^2$	$K_e \cdot 10^2$ (a)	% G.M.
1	$6,4 \pm 1,2$	$4,6 \pm 0,8$	$72,7 \pm 0,3$
2	$6,4 \pm 1,0$	$4,4 \pm 0,7$	$63,8 \pm 0,3$
3	$7,1 \pm 2,0$	$4,8 \pm 0,8$	$49,8 \pm 0,5$
4	$6,1 \pm 0,7$	$4,1 \pm 0,7$	$40,6 \pm 0,3$

(a) obtido considerando-se os coeficientes de atividades na mistura de eletrólitos.

TABELA Nº 1 - Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e cloreto de ferro(II)
0,98x10⁻³ moles Al/g PAI (amostra 1)

m PAI mg	$\frac{C(Fe) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	X(Fe)	X(Al)	$k_c \cdot 10^2$	$\gamma_{\pm}(Fe)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	$K \cdot 10^2$
53,75	7,60	0,40	0,19	0,81	1,23	0,7443	0,6739	1,01
51,58	10,32	0,68	0,34	0,66	3,39	0,7164	0,6166	2,51
50,60	13,00	1,00	0,50	0,50	7,69	0,6933	0,5896	5,56
50,18	15,92	1,08	0,55	0,45	8,29	0,6759	0,5702	5,90
50,64	18,80	1,20	0,60	0,40	9,57	0,6599	0,5526	6,50
50,79	21,12	1,40	0,70	0,30	15,47	0,6490	0,5410	10,75

TABELA Nº 2 - Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAL) e cloreto de ferro(II)

1,40x10⁻³ moles Al/g PAL (amostra 2)

m PAL mg	C(Fe).10 ³		C(Al).10 ³	X(Fe)	X(Al)	k _c .10 ²	Y [±] (Fe)	Y [±] (Al)	K.10 ²
	molar	molar							
50,55	4,72	0,28	0,10	0,90	0,66	0,7838	0,6992	0,53	
50,41	7,60	0,40	0,14	0,86	0,86	0,7443	0,6500	0,66	
50,46	10,52	0,48	0,17	0,83	0,93	0,7167	0,6159	0,69	
50,72	16,00	1,00	0,35	0,65	3,37	0,6757	0,5700	2,40	
50,39	21,40	1,12	0,40	0,60	3,49	0,6489	0,5411	2,43	
50,24	23,52	1,48	0,53	0,47	7,10	0,6390	0,5306	4,90	

TABELA Nº 3 - Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAL) e cloreto de ferro(II)

1,564x10⁻³ moles Al/g PAL (amostra 3)

$\frac{m \text{ PAL}}{\text{mg}}$	$\frac{C(\text{Fe}) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	$\frac{C(\text{Al}) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	X(Fe)	X(Al)	kc.10 ²	$\gamma_{\pm}(\text{Fe})$	$\gamma_{\pm}(\text{Al})$	K.10 ²
53,17	7,72	0,28	0,08	0,92	0,32	0,7450	0,6511	0,24
48,38	10,56	0,44	0,15	0,85	0,74	0,7134	0,6171	0,55
48,72	13,36	0,64	0,21	0,79	1,27	0,6940	0,5908	0,92
51,64	19,04	0,96	0,30	0,70	2,16	0,6599	0,5529	1,52
51,18	21,60	1,40	0,44	0,56	5,09	0,6467	0,5386	3,53
54,37	28,12	1,88	0,55	0,45	8,17	0,6257	0,5131	4,19

TABELA Nº 4 - Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAL) e cloreto de ferro(II)

1,922 x 10⁻³ moles Al/g PAL (amostra 4)

m PAL mg	$\frac{C(Fe) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	X(Fe)	X(Al)	kc.10 ²	$\gamma_{\pm}(Fe)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	K.10 ²
50,94	7,32	0,68	0,17	0,83	1,90	0,7746	0,6898	1,51
50,71	13,08	0,92	0,24	0,76	2,22	0,6940	0,5905	1,61
50,26	21,20	1,32	0,34	0,66	3,21	0,6487	0,5407	2,23
50,04	22,65	1,48	0,39	0,61	4,18	0,6426	0,5343	2,89
50,35	30,60	1,92	0,50	0,50	6,27	0,6143	0,5059	4,25

TABELA Nº 5 - Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e cloreto de ferro(II)
0,98x10⁻³ moles Al/g PAI (amostra 1)

$\frac{C(Fe) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	$I \cdot 10^2$	$I^{\frac{1}{2}} \cdot 10^1$	$\gamma_{\pm}(Fe)$	$\gamma_{\pm}^2(Fe)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	$\gamma_{\pm}^2(Al)$	$k_c \cdot 10^2$	$K \cdot 10^2$
7,60	0,40	2,46	1,57	0,7443	0,5539	0,6739	0,4541	1,23	1,0084
10,32	0,68	3,40	1,84	0,7164	0,5132	0,6166	0,3802	3,39	2,5115
13,00	1,00	4,35	2,09	0,6933	0,4807	0,5896	0,3476	7,69	5,5607
15,92	1,08	5,26	2,29	0,6759	0,4569	0,5702	0,3251	8,29	5,8986
18,80	1,20	6,18	2,49	0,6599	0,4354	0,5526	0,3053	9,27	6,5001
21,12	1,40	6,97	2,64	0,6490	0,4211	0,5410	0,2926	15,47	10,7493

TABELA Nº 6 - Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAL) e cloreto de ferro(II)
 $1,40 \times 10^{-3}$ moles Al/g PAL (amostra 2)

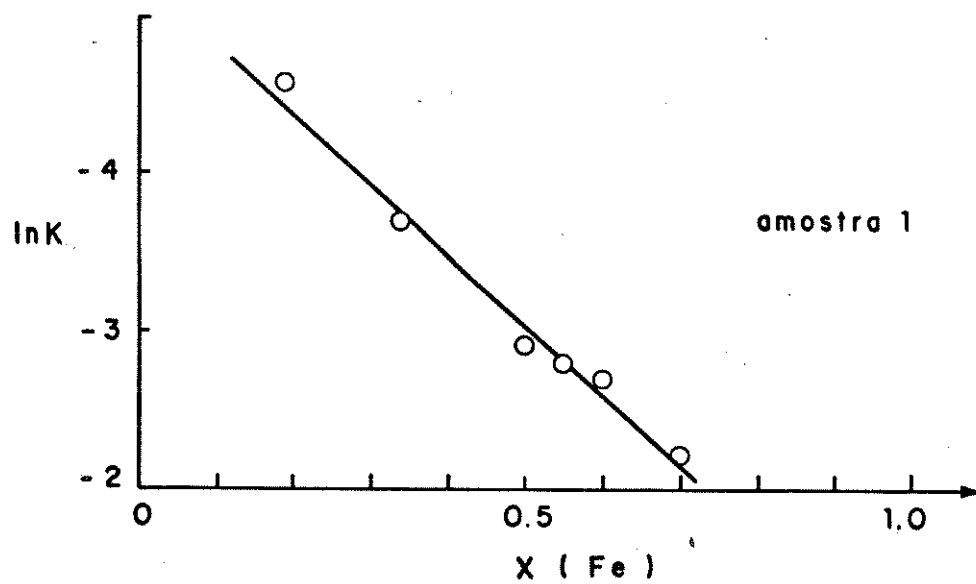
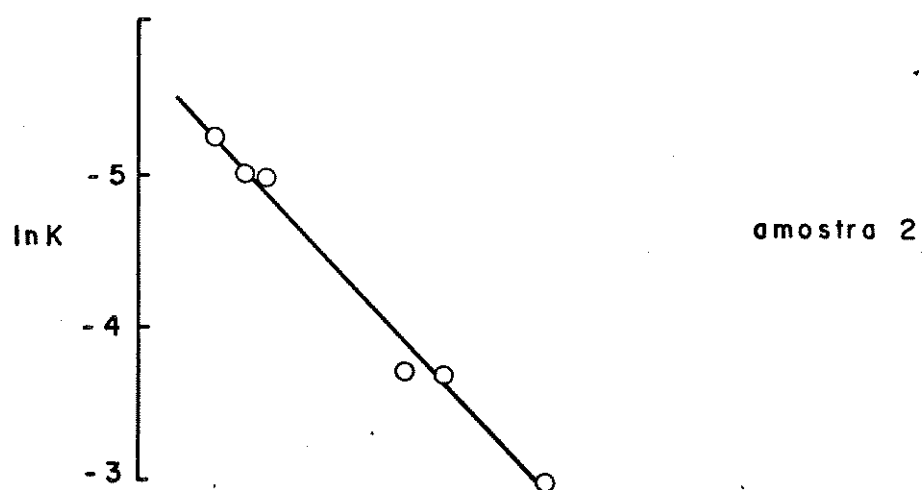
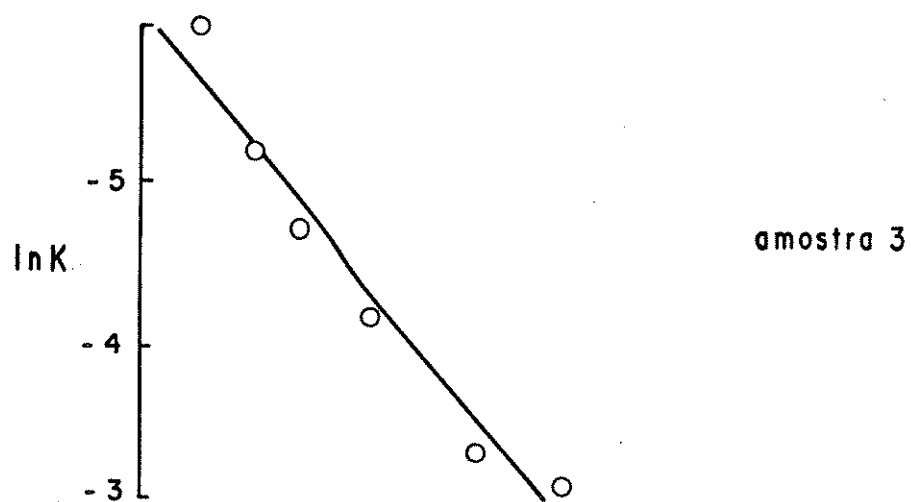
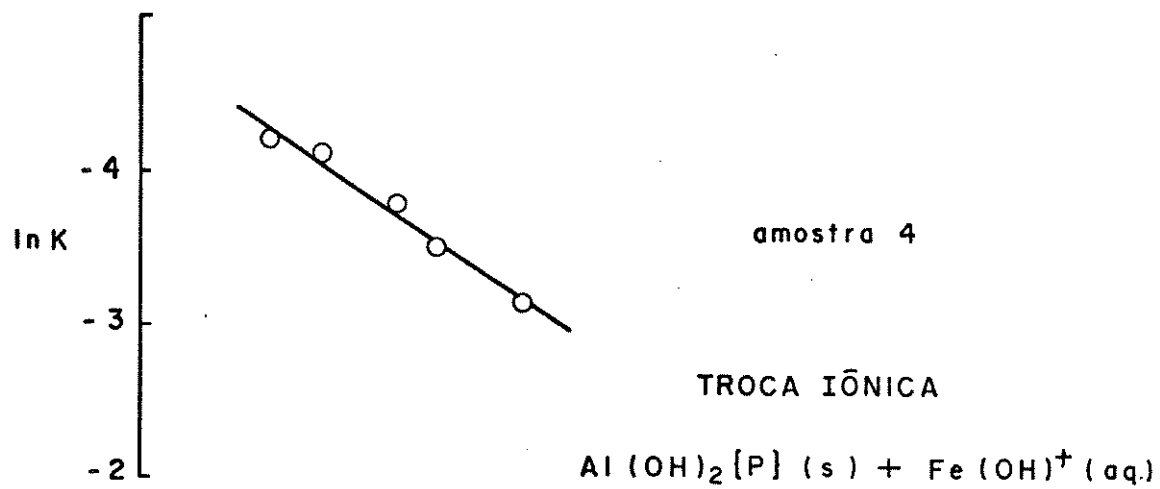
$\frac{C(Fe) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^3}{\text{molar}}$	$I \cdot 10^2$	$I^{\frac{1}{2}} \cdot 10^1$	$\chi_{\pm}(Fe)$	$\chi_{\pm}^2(Fe)$	$\chi_{\pm}(Al)$	$\chi_{\pm}^2(Al)$	$k_c \cdot 10^2$	$K \cdot 10^2$
4,72	0,28	1,54	1,24	0,7838	0,6143	0,6992	0,4889	0,66	0,5253
7,60	0,40	2,46	1,57	0,7443	0,5539	0,6500	0,4226	0,86	0,6561
10,52	0,48	3,37	1,84	0,7167	0,5137	0,6159	0,3793	0,93	0,6866
16,00	1,00	5,25	2,29	0,6757	0,4565	0,5700	0,3249	3,37	2,3985
21,40	1,12	6,92	2,63	0,6489	0,4210	0,5411	0,2928	3,49	2,4273
23,52	1,48	7,72	2,78	0,6390	0,4083	0,5306	0,2815	7,10	4,8950

TABELA Nº 7 à Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAL) e cloreto de ferro(II)
1,564x10⁻³ moles AL/PAL (amostra 3)

$\frac{C(Fe) \cdot 10^{-3}}{\text{molar}}$	$C(Al) \cdot 10^3$	$I \cdot 10^2$	$I^{\frac{1}{2}} \cdot 10^1$	$\gamma_{\pm}(Fe)$	$\gamma_{\pm}^2(Fe)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	$\gamma_{\pm}^2(Al)$	$k_c \cdot 10^2$	$K \cdot 10^2$
	molar								
7,72	0,28	2,45	1,56	0,7450	0,5550	0,6511	0,4240	0,32	0,24
10,56	0,44	3,37	1,83	0,7134	0,5090	0,6171	0,3808	0,74	0,55
13,36	0,64	4,30	2,07	0,6940	0,4817	0,5908	0,3491	1,27	0,92
19,04	0,96	6,14	2,48	0,6599	0,4355	0,5529	0,3057	2,16	1,52
21,60	1,40	7,11	2,67	0,6467	0,4182	0,5386	0,2900	5,09	3,53
28,12	1,88	9,28	3,05	0,6257	0,3915	0,5131	0,2633	8,17	5,49

TABELA Nº 8 - Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAL) e cloreto de ferro(II)
1,922 x 10⁻³ moles Al/g PAL (amostra 4)

$\frac{C((Fe)).10^{-3}}{\text{molar}}$	$\frac{C(Al).10^3}{\text{molar}}$	$I.10^2$	$I^{\frac{1}{2}}.10^1$	$\gamma_{\pm}(Fe)$	$\gamma_{\pm}^2(Fe)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	$\gamma_{\pm}^2(Al)$	$k_c.10^2$	$K.10^2$
7,32	0,68	1,77	1,33	0,7746	0,5999	0,6898	0,4758	1,90	1,5070
13,08	0,92	4,34	2,08	0,6940	0,4817	0,5905	0,3487	2,22	1,6071
21,20	1,32	6,95	2,64	0,6487	0,4208	0,5407	0,2924	3,21	2,2305
22,65	1,48	7,46	2,73	0,6426	0,4129	0,5343	0,2855	4,18	2,8903
30,60	1,92	10,04	3,17	0,6143	0,3773	0,5059	0,2559	6,27	4,2526



6. DESVIOS

6.1. Desvio padrão nas constantes de equilíbrio estequiométrico (K), para a troca iônica.

Os valores de K foram calculados através do método de mínimos quadrados aplicado na relação linear geral.

$$y = mx + c \quad \text{eq. 6.1}$$

Assumindo que os erros de n pares de medições (x_1, y_1) , $(x_2, y_2) \dots (x_n, y_n)$, se encontram nos valores de y, pode-se calcular os desvios padrões do coeficiente angular (Δm) e do coeficiente linear (Δc) (35).

$$(\Delta m)^2 = \frac{1}{D} \frac{\sum d_i^2}{n-2} \quad \text{eq. 6.2}$$

$$D = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{eq. 6.3}$$

$$d_i = y_i - mx_i - c \quad \text{eq. 6.4}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i \quad \text{eq. 6.5}$$

$$(\Delta c)^2 = \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{D} \right) \frac{\sum d_i^2}{n-2} \quad \text{eq. 6.6}$$

Diferenciando-se a equação 6.1 e igualando-se $\partial y = \Delta y$, temos:

$$\Delta y = x \Delta m + m \Delta x \quad \text{eq. 6.7}$$

e para $\Delta x = 0$:

$$\Delta y = x \Delta m \quad \text{eq. 6.8}$$

Quando $x = 0,5$, pode-se calcular $\ln K$ de troca iônica da espécie considerada.

$$\Delta \ln K = x \Delta_m \quad \text{eq. 6.9}$$

$$\Delta \ln K = \frac{1}{K} \Delta_K \quad \text{eq. 6.10}$$

$$\Delta K = K x \Delta_m \quad \text{eq. 6.11}$$

6.2 Desvios nas condições do ferro e alumínio em solução aquosa no equilíbrio de troca iônica

A equação da curva padrão apresentada na seção 3.4, pode ser reescrita sob a forma:

$Abs = (11236,36 \pm 36)c + (2,2 \pm 2,2) \times 10^{-3}$, sendo os desvios calculados pelas expressões (6.2) a (6.6). Admitindo-se um desvio de 0,1% na obtenção das concentrações dos dados para a equação acima, tem-se então um desvio de 0,6% em Abs, na região de erro mínimo (aproximadamente 0,43 unidades de Abs)(37).

Conseqüentemente, utilizando as equações de propagação de erros(35), o desvio na concentração de Ferro(II) é de 0,6% e de Alumínio também 0,6%.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Walkinshaw, M.D.; Arnott, S.; *J.Mol. Biol.* (1981) 153, 1.055.
2. Morris, E.R.; Powell, D.A.; Gidley, M.J.; Rees, D.A.; *J. Mol. Biol.* (1982) 155, 507.
3. Zitko, V.; Rosik, J.; Kubala, J.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* (1965) 30, 3902.
4. Powell, D.A.; Morris, E.R.; Gidley, M.J.; Rees, D.A.; *J. Mol. Biol.* (1982) 155, 517.
5. Van Holde, K.E.; "Bioquímica Física"; Ed. E. Blücher, São Paulo (1975).
6. Walkinshaw, M.D.; Arnott, S.; *J. Mol. Biol.* (1981) 153, 1.075.
7. Morris, E.R.; Rees, D.A.; Thom, D.; Welsh, J.; *J. Supr. Struct.* (1977) 6, 259.
8. Kohn, R.; *Pure App. Chem.* (1975) 42, 371
9. Kohn, R.; Furda, I.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* (1967) 32, 4470.
10. Kohn, R.; Lucknár, O.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* (1975) 40, 959.
11. Rees, D.A.; Wight, A.W.; *J.Chem. Soc.* (1971) B, 1366.
12. Grant, G.T.; Morris, E.R.; Rees, D.A.; Smith, P.J.C.; Thom, D.; *FEBS Letters* (1973) 32, 195.
13. Kertesz, Z.I.; "The Pectic Substances", Interscience Publishers, New York (1951).
14. Malovíková, A.; Kohn, R.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* (1979) 44, 2915.
15. Kohn, R. Rexová-Benková, L.; Luknár, O.; Kuniak, L.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* (1976) 41, 1879.

16. Jorge, R.A.; Tese de Doutorado, (1985), Inst. de Química - Univ. Est. de Campinas.
17. Jorge, R.A.; Chagas, A.P.; J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (1988) 84, 1065.
18. Kohn, R.; Furda, I.; Kopec, Z.; Coll. Czech Chem. Commun. (1968) 33, 264.
19. Deiana, S.; Erre, L.; Micera, G.; Pin, P.; Gessa, C.; Inorg. Chim. Acta (1980) 46, 249.
20. Lakatos, B.; Korecz, L.; Meisel, J.; Geoderma (1977) 19, 149.
21. Micera, G.; Deiana, S.; Gessa, C.; Petrera, M.; Inorg. Chim. Acta (1981) 56, 109.
22. Jellinek, H.H.; Chen, A.P.; J. Polymer Sci-A1, (1972) 10, 287.
23. Chaney, R.L.; Brown, J.C.; Tiffin, L.O.; Plant Physiol. (1972) 50, 208.
24. Goodland, R.; Ferri, M.G.; "Ecologia do Cerrado"; EDUSP, São Paulo (1979).
25. Schilt, A.A.; "Analytical Applications of 1,10 Phenantroline And Related Compounds", Pergamon Press, Great Britain (1969).
26. Schwarzenbach, G.; Flaschka, H.; "Complexometric Titrations" (2th. Ed.) Methuen, London (1969).
27. Baes Jr., C.F.; Mesmer, R.E.; "The hydrolysis of cations", Interscience, N. York (1969) p. 227.
28. Barrer, R.M.; Klinowski, J.; J. Chem. Soc. Faraday Trans.1 (1988) 84, 1065.
29. Lewis, G.N.; Randall, M.; "Thermodynamics" (Revised By K. S. Pitzer and L. Brewer; 2th. Ed.) Mc Graw-Hill Book, N. York (1961) p. 344.
30. Harned, H.S.; Robinson, R.A.; "Equilibrium Properties of

- Electrolyte Solutions", The Inter. Encyclopedia of Phys. Chem., And Chem Phys., Vol. 2, Topic 15, Pergamon Press (1968) p. 11.
31. Reichenberg, D., "Ion Exchange" (J.A. Marinsky, Ed.) M. Dekker, N. York (1965) p. 227.
 32. Mcglashan, M.L.; "Chemical Thermodynamics", Academic Press, London (1979).
 33. Goldberg, R.N.; Nutall, R.L.; Stuples, B.R.; J. Phys. Chem. Ref. Data (1979) 8, 923.
 34. Latimer, W.M.; "The oxidation States of the Elements And Their Potentials In Aqueous Solutions" (2th. Ed.) Prentice Hall, N. York (1952).
 35. Squires, G.L. "Practical Physics", Mcgraw-Hill, London (1968).
 36. Kielland, J.; J. Am. Chem. Soc. (1937) 59, 1675.
 37. Galen, W.E. "Inst. Methods of Chemical Analyses (4th. Ed.) McGraw-Hill Inc, N. York (1975).