

Este exemplar corresponde à redação final da
Tese defendida por Renato Atilio Jorge e
aprovada pela Comissão Julgadora

LQ. 8/5/85

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'A. Jorge', written over the date.

TROCA IÔNICA ENTRE PECTINATOS DE ALUMÍNIO
E NITRATOS DE CÁLCIO, MANGANÊS, ZINCO
COBRE E FERRO(III) EM SOLUÇÃO AQUOSA.

TESE DE DOUTORAMENTO

RENATO ATILIO JORGE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TROCA IÔNICA ENTRE PECTINATOS DE ALUMÍNIO E NITRATOS DE
CÁLCIO, MANGANÊS, ZINCO, COBRE E FERRO (III) EM SOLUÇÃO
AQUOSA.

TESE DE DOUTORAMENTO

RENATO ATILIO JORGE

ORIENTADOR: PROF. DR. AÉCIO PEREIRA CHAGAS

Campinas - 1985

À memória de minha mãe, ao meu pai,
à Tereza, Marina, José Alberto e Clotilde.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas pela sua orientação neste trabalho. Ao Prof.Dr. Fernando Galembeck pelas sugestões apresentadas. Aos funcionários do Instituto de Química que colaboraram neste trabalho, Neusa Maria Couto pelo auxílio na preparação e purificação de algumas substâncias, William Kalaf pelo seu trabalho de datilografia, Sidney Santos pelos gráficos e desenhos e a Laurindo Benedito Gonçalves pela reprodução da tese.

Agradeço também a todos os colegas do I.Q. que direta ou indiretamente me auxiliaram na realização deste trabalho.

Agradeço ao CNPq pelo auxílio recebido.

INDICE GERAL

01

Resumo

5 e 6

Símbolos e abreviações mais utilizados

7

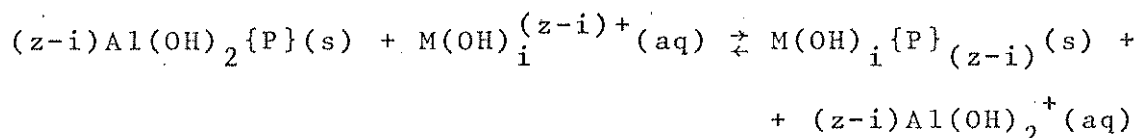
1.	INTRODUÇÃO	8 a 26
1.1.	A composição das pectinas	8
1.2.	A estrutura das pectinas	8
1.3.	Algumas propriedades das pectinas	13 a 15
1.3.1.	A influência do grau de metilação nas propriedades	13
1.3.2.	As pectinas como trocadoras de cátions	15
1.3.3.	A desesterificação das pectinas	16
1.4.	A interação das pectinas com os íons metálicos	17
1.5.	A importância biológica das pectinas na parede celular das plantas	18
1.5.1.	As características da raiz	19
1.5.2.	A interação dos metais com as plantas	21
1.6.	A composição e a estrutura da celulose	23
1.7.	A interação da celulose com os íons metálicos	23
2.	OBJETIVOS DO TRABALHO	26 a 28
3.	A FORMULAÇÃO DA CONSTATANTE DE EQUILÍBRIO TERMO DINÂMICA PADRÃO (K^θ) PARA A TROCA IÔNICA	29 a 35
4.	A CONSTATANTE DE EQUILÍBRIO PARA A TROCA IÔNICA ENTRE PECTINATOS DE ALUMÍNIO E NITRATOS DE CÁLCIO, ZINCO, MANGANÊS, COBRE E FERRO (III)	36 a 39
5.	OS COEFICIENTES DE ATIVIDADE IÔNICO MÉDIOS EM SOLUÇÃO AQUOSA	40 a 44
5.1.	OS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM MISTURA DE ELETRÓLITOS	42

6.	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DAS PECTINAS	45 a 48
7.	DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DAS PECTINAS ATRAVÉS DE MEDIDAS VISCOSIMÉTRICAS	49 a 50
8.	EXPERIMENTAL	51 a 72
8.1.	Purificação da água. Água bi-destilada	51
8.2.	A adsorção do alumínio no vidro. A determinação do material do frasco para a troca iônica	52
8.3.	Preparação e purificação das amostras das pectinas	54 a 56
8.3.1.	Purificação da pectina original	54
8.3.2.	Metilação da pectina purificada	55
8.3.3.	Demetilação da pectina purificada	55
8.4.	Preparação das amostras dos pectinatos de alumínio	56
8.5.	Análise das amostras das pectinas	56 a 58
8.5.1.	Determinação dos grupos carboxílicos livres e metilados	56
8.5.2.	Determinação das constantes de dissociação das pectinas através de titulação potenciométrica	57
8.6.	Análise das amostras dos pectinatos de alumínio	58 a 60
8.6.1.	Análise da quantidade de alumínio nos pectinatos	58
8.6.2.	Análise da relação Al : OH nos pectinatos	59
8.7.	Determinação da massa molar média das pectinas através de medidas viscosimétricas	60
8.8.	Determinação da concentração dos metais em equilíbrio na troca iônica com os pectinatos	60 a 66
8.8.1.	Determinação da concentração dos metais na troca iônica entre os pectinatos de alumínio e nitratos de cálcio, manganês, zinco e cobre	63

8.8.2.	Determinação da concentração dos metais na troca iônica entre o pectinato de alumínio e nitrato de ferro (III)	65
8.9.	Preparação e purificação dos corantes utilizados na determinação das concentrações dos metais	66 a 69
8.9.1.	Preparação do aluminon	66
8.9.2.	Purificação do cromoazurol-S	68
8.9.3.	Purificação da eriocromocianina-R	69
8.10.	Purificação da celulose	69
8.11.	Determinação dos grupos carboxílicos da celulose	69 a 71
8.11.1.	Determinação através do cálcio	70
8.11.2.	Determinação através de titulação condutométrica	70
8.12.	Determinação da concentração do alumínio na troca iônica com a celulose	71
9.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73 a 100
9.1.	Troca iônica entre nitrato de alumínio e celulose	73
9.2.	Análise das amostras das pectinas	75
9.3.	Resultados e discussão da titulação potenciométrica das pectinas	80 a 84
9.3.1.	Introdução	80
9.3.2.	Análise dos resultados	81
9.3.3.	Relação entre $pK(\alpha)$ e a concentração inicial da pectina	83
9.3.4.	Relação entre $pK(\alpha)$ e o parâmetro de densidade de carga	84
9.4.	Troca iônica entre os pectinatos de alumínio e nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro (III)	86 a 97

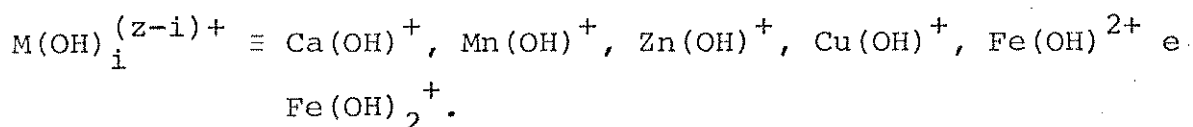
9.4.1.	Introdução	86
9.4.2.	Estequeometria de troca iônica	87
9.4.3.	Um modelo para as interações nas fases sólida e líquida	87
9.4.4.	Análise geral dos resultados	89
9.4.5.	Troca iônica entre os pectinatos de alumínio e nitrato de cobre	90
9.4.6.	Troca iônica entre os pectinatos de alumínio e nitrato de ferro	91
9.4.7.	Troca iônica entre os pectinatos de alumínio e o nitrato de zinco	94
9.4.8.	Troca iônica entre os pectinatos de alumínio e os nitratos de cálcio e manganês	95
9.4.9.	Comparação das constantes de equilíbrio dos íons com os grupos carboxílicos das pectinas em diferentes fases	97
10.	CONCLUSÕES FINAIS	101 a 103
11.	DESVIOS	104 a 106
11.1.	Desvio padrão nas constantes de equilíbrio para a troca iônica, nas constantes de dissociação, na viscosidade intrínseca e na massa molar média viscosimétrica das pectinas	104
11.2.	Desvios nas concentrações de alumínio e ferro em solução aquosa no equilíbrio de troca iônica	105
12.	Apêndice	107 a. 113
12.1.	Absorção dos íons metálicos pelas raízes das plantas	107
12.2.	Mecanismos gerais, demonstrados ou postulados, de tolerância das plantas aos metais	111
13.	TABELAS	114 a 152
14.	GRÁFICOS	153 a 166
15.	BIBLIOGRAFIA	166 a 172

Estudou-se o equilíbrio de troca iônica entre pectinatos de alumínio sólido e nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro (III) em solução aquosa a 298 K, representado química e genericamente pela equação:

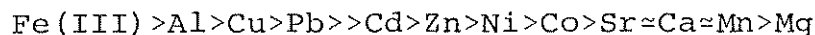


onde:

{P} $\equiv$ sítio ativo do pectinato, constituído de (z-i) carboxilas e seu entorno molecular.

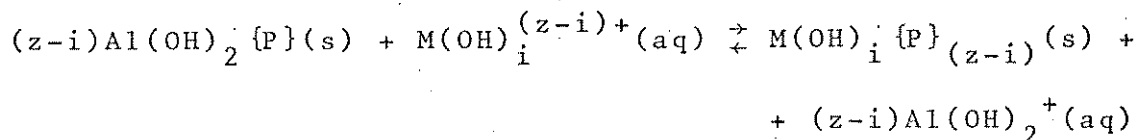


Determinou-se as constantes dos equilíbrios acima para pectinas com diferentes porcentagens de carboxilas metiladas e não metiladas. Através destes resultados discutiu-se as interações que ocorreram na troca iônica para cada um destes nitratos metálicos. Conjuntamente com os dados existentes na literatura, pode-se formular a seguinte ordem na preferência de ligação com as pectinas:



Estudou-se também a interação de soluções de nitrato de alumínio com celulose a 298 K e observou-se que o alumínio se liga às carboxilas deste carbohidrato, as quais resultam da degradação da cadeia polimérica no processo de preparação.

The ionic exchange equilibrium of solid aluminium pectinates and aqueous solutions of calcium, manganese, zinc, copper and iron (III) nitrates was studied at 298 K. The equilibrium is generically represented by the equation:

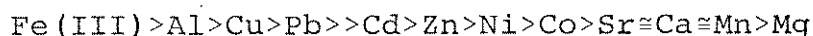


where:

$\{P\} \equiv$ active site of pectinate containing $(z-i)$ carboxyl groups and their molecular surroundings.

$M(OH)_i^{(z-i)+} \equiv Ca(OH)^+, Mn(OH)^+, Zn(OH)^+, Cu(OH)^+, Fe(OH)_2^+$
and $Fe(OH)^{2+}$

The constants of the above equilibria were determined using pectins with different percentages of methylated and not methylated carboxyl groups. The results were discussed in terms of interaction occurring in the ionic exchange for each one of those metallic nitrates. Together with data from the literature it is possible to establish the following order of preference in bonding with pectins:



The interaction of solutions of aluminium nitrate and cellulose was studied at 298 K and it was observed that aluminium is bonded to carboxyl groups of that carbohydrate, which are to the degradation of the polymeric chain during the preparation process.

$X(i)$	=	fração equivalente das espécies i na fase sólida
$\bar{X}(i)$	=	fração molar das espécies i na fase sólida
$f(iP)$	=	coeficiente de atividade médio das espécies iP na fase sólida
$\gamma(i)$	=	coeficiente de atividade individual das espécies i na fase aquosa
$\gamma_{\pm}(M_i)$	=	coeficiente de atividade iônico médio das espécies M_i na fase aquosa
$a(i)$	=	atividade das espécies i
$n(i)$	=	número de moles das espécies i
$m(i)$	=	molalidade das espécies i
$z(i)$	=	carga das espécies i
k_c	=	quociente de equilíbrio à uma determinada fração equivalente. Função das concentrações nas fases sólida e líquida
k	=	quociente de equilíbrio à uma determinada fração equivalente. Função das concentrações nas fases sólida e líquida e do coeficiente de atividade médio iônico
K^{θ}	=	constante de equilíbrio termodinâmica para a troca iônica em todo o intervalo de fração equivalente
K	=	constante de equilíbrio estequiométrica para a troca iônica em todo o intervalo de fração equivalente
K_c	=	quociente de equilíbrio para a troca iônica em todo o intervalo de fração equivalente
α	=	grau de dissociação
C_p	=	concentração da pectina
PAI	=	pectinato de alumínio

1. INTRODUÇÃO

1.1. A Composição das Pectinas

As pectinas constituem um grupo de polissacarídeos no qual o esqueleto polimérico básico compreende resíduos de D-galacturonatos unidos entre si por ligações glicosídicas $\alpha(1-4)^{1-5}$ (fig. 1). Elas ocorrem naturalmente em uma grande quantidade de plantas¹⁻⁶, sendo uma das principais constituintes das paredes celulares e produzidas durante o estágio inicial de crescimento primário destas paredes¹.

O esqueleto básico de poligalacturonato é interrompido periodicamente por resíduos de L-ramanose (ligações (1,2) na ramanose e $\alpha(1,4)$ no galacturonato)⁷. As pectinas também contêm cadeias laterais composta principalmente por açúcares neutros, tais como D-galacturonase, D-glicose, D-xilose e L-arabinose¹⁻⁷. Os grupos carboxílicos das pectinas são parcialmente metil-esterificados. A regularidade e a frequência das interrupções da cadeia polimérica pela ramanose, o grau de metilação (GM) dos grupos carboxílicos, a natureza e a quantidade de cadeias laterais são diferentes para diferentes espécies de plantas¹⁻⁷. O grau de metilação é definido pela relação entre o número de moles de grupos carboxílicos metil-esterificados e o número total de moles de grupos carboxílicos.

Na literatura a denominação de ácido poligalacturônico (ou ácido pectico) é normalmente atribuída às pectinas totalmente demetiladas; quando os grupos carboxílicos estão parcialmente metilados é comum utilizar-se a denominação de ácido pectínico.

1.2. A Estrutura das Pectinas

As estruturas das fibras do pectato de sódio^{1,8} (fig. 2),

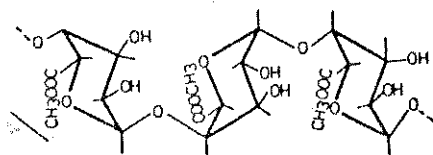


FIG. 1A - PECTINA

9.

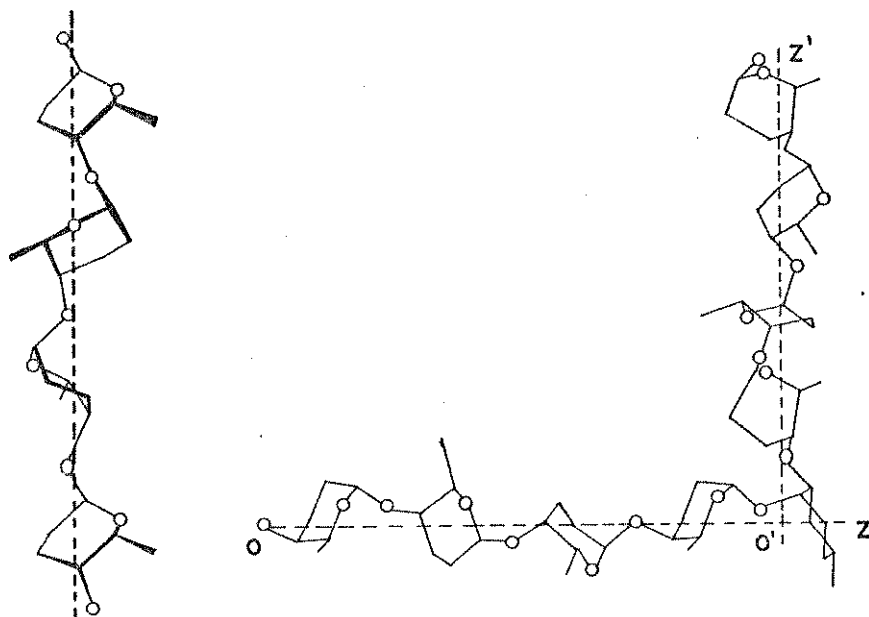


FIG. 1B - PROJEÇÃO DE UMA POSSÍVEL CONFORMAÇÃO DE PECTATO DE SÓDIO E O EFEITO DA INSERÇÃO DE β -RAMANOSE (DIREITA) NA CADEIA.⁷

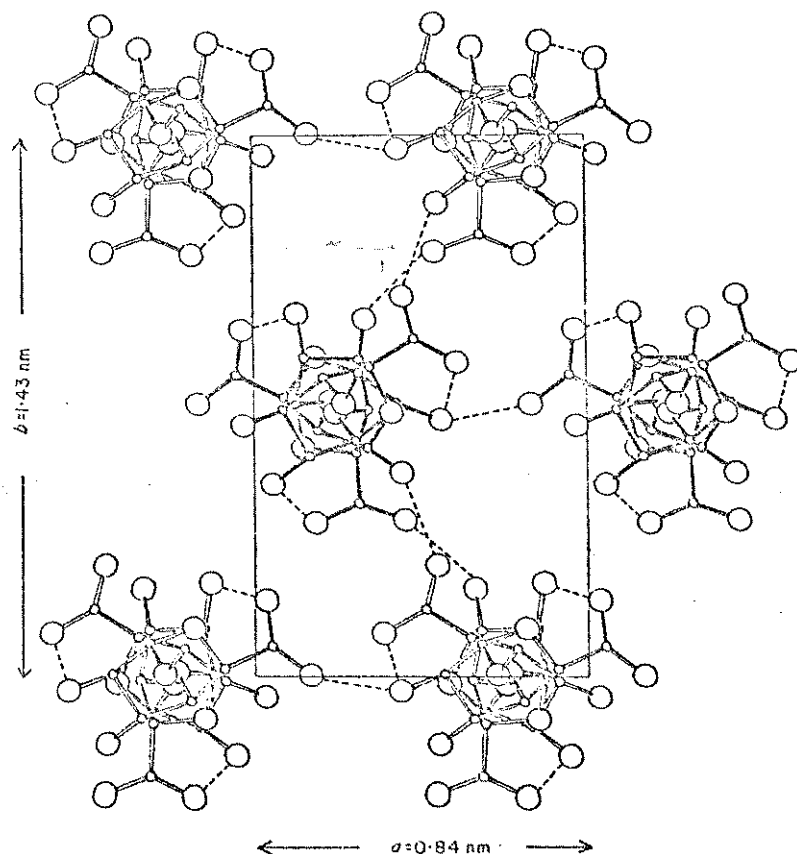


FIG.2 A - A ESTRUTURA CRISTALINA DE PECTATO DE SÓDIO. (VISTA PARALELA AO EIXO C). AS MOLÉCULAS DE ÁGUA E OS IONS SÓDIO SÃO OMITIDOS E AS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTRA-E INTERMOLECULARES ESTÃO TRACEJADAS.¹

ácido pectínico¹ (fig. 3) foram determinadas por difração de raios-X.

Na fase sólida as cadeias do polímero estão empacotadas em uma cela unitária ortogonal¹, contendo três unidades de galacturonato, com dimensões $a = 0,84$ nm, $b = 1,43$ nm e c (período axial) = $1,34$ nm (pectato de sódio) e $a = 0,99$ nm, $b = 1,23$ nm e c (período axial) = $1,33$ nm (ácido pectínico). A distância entre os galacturonatos (e portanto entre os grupos carboxílicos) é de $0,45$ nm.

Na cela unitária, tanto para o pectato de sódio como para o ácido pectínico, as cadeias do polímero apresentam um eixo de simetria helicoidal (eixo em parafuso)⁹ 3_1 (rotação de 120° seguida de uma translação de $1/3$ do valor do intervalo de repetição na direção do eixo c) mas estão dispostas em um retículo que apresenta uma simetria espacial de grupo $P2_1$ (cela primitiva, que contém apenas uma unidade de trissacarídeo contida na cela unitária, com eixo de simetria helicoidal e neste caso paralelo ao eixo b , rotação de 180° , seguida de uma translação de $1/2$ do valor do intervalo de repetição na direção do eixo b).

Os resultados da difração de raios-X para gels de ácido pectínico e de pectato de cálcio não permitem uma definição clara de suas estruturas, sendo porém possível determinar suas constantes métricas². Estes dois sistemas conservam um período axial de $1,3$ nm (c) onde os grupos carboxílicos estão regularmente espaçados a uma distância de $1,34/3 = 0,45$ nm.

No gel, o ácido pectínico está empacotado em uma malha hexagonal de $0,84$ nm (a e b) de lado e as dimensões para o pectato de cálcio são: $a = 0,99$ nm e $b = 1,23$ nm, semelhante ao pectato de sódio sólido.

A determinação da constante de estabilidade de pectinatos

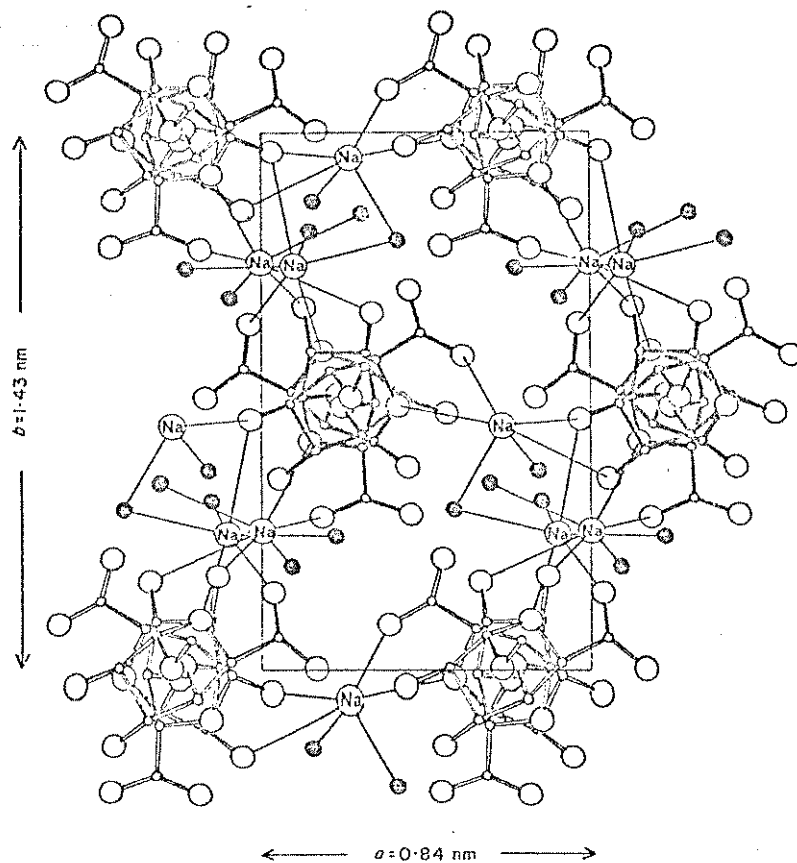


FIG. 2 B - A ESTRUTURA CRISTALINA DE PECTATO DE SÓDIO (VISTA PARALELA AO EIXO C). TODOS OS IONS SÓDIO E AS MOLÉCULAS DE ÁGUA (CIRCULOS ESCUROS) COORDENADAS A ESTE FORAM INCLUIDAS. AS INTERAÇÕES ATRATIVAS Na^+ --- O APARECEM COMO LINHAS CONTÍNUAS ¹

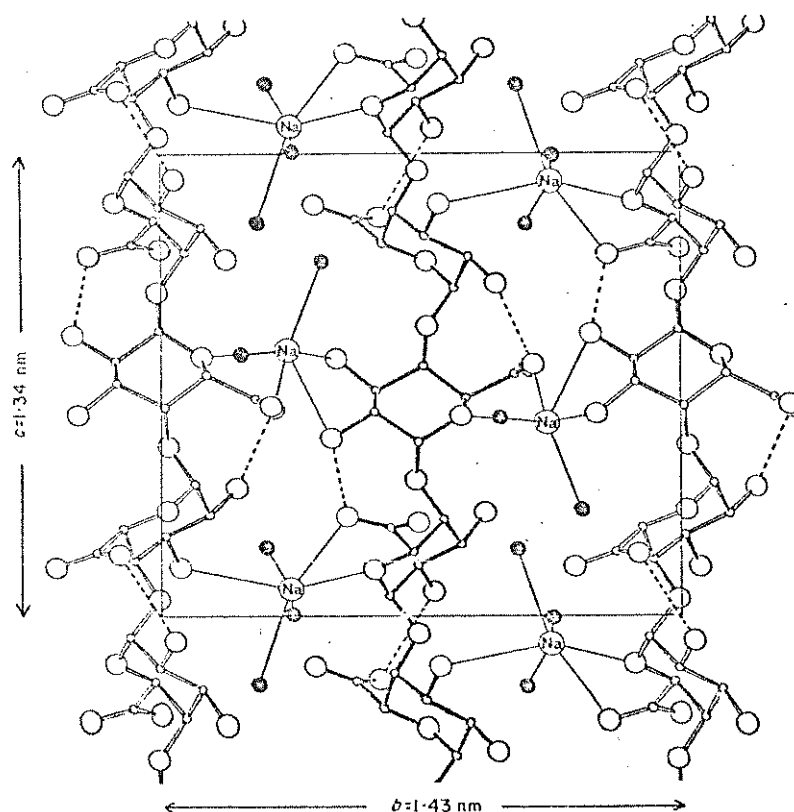


FIG. 2 C - A ESTRUTURA CRISTALINA DO PECTATO DE SÓDIO (VISTA PARALELA AO EIXO A). AS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTRA MOLECULARES ESTÃO TRACEJADAS. ¹

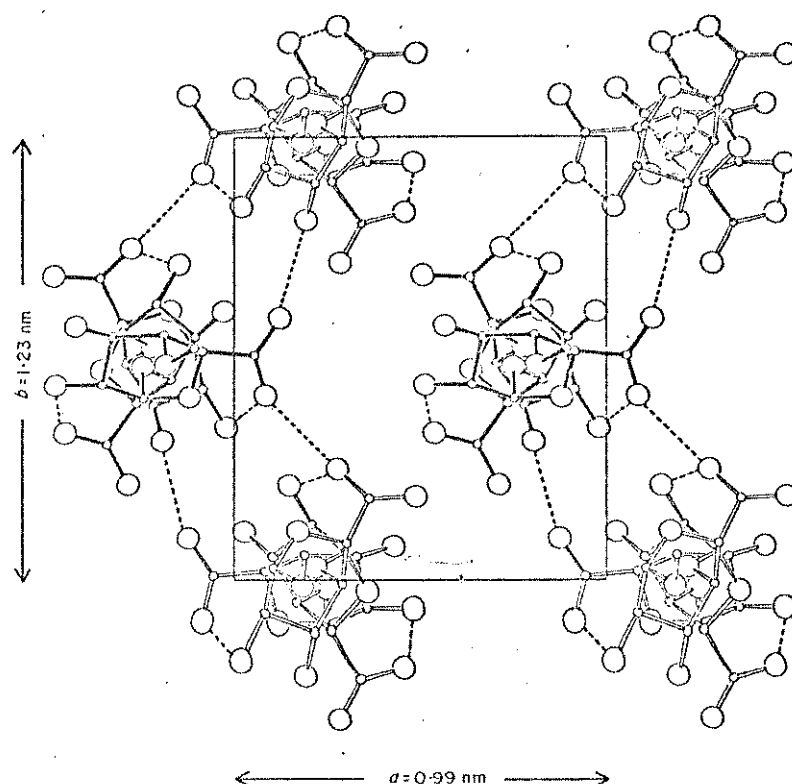


FIG.3 A - A ESTRUTURA CRISTALINA DO ÁCIDO PÉCTICO (VISTA PARALELA AO EIXO C). AS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTRA- E INTERMOLECULARES ESTÃO TRACEJADAS.

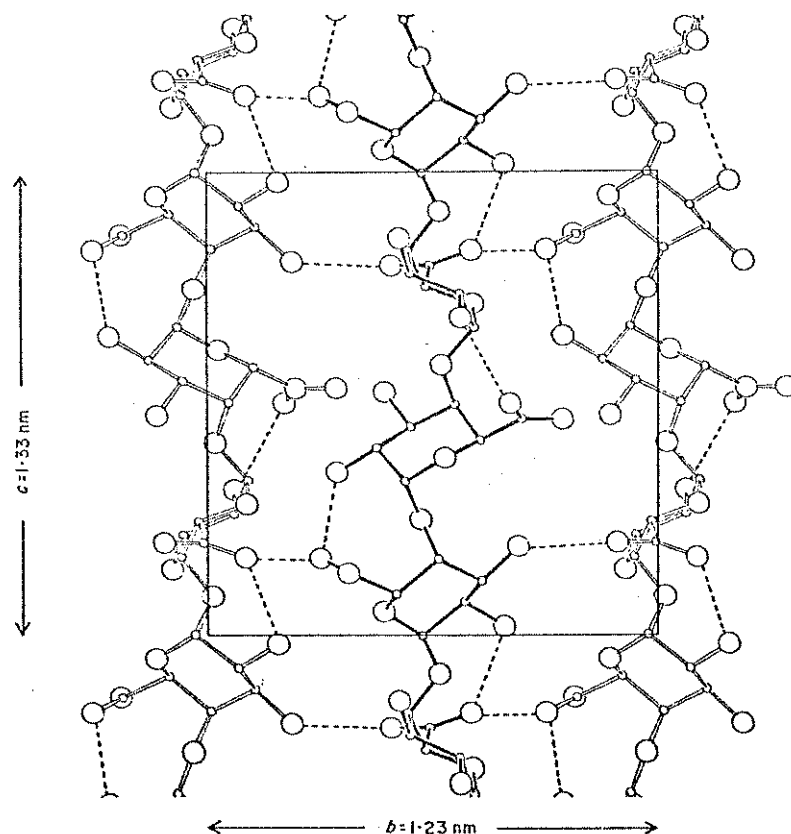


FIG.3 B - A ESTRUTURA CRISTALINA DO ÁCIDO PÉCTICO (VISTA PARALELA AO EIXO A). AS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTRA- E INTERMOLECULARES ESTÃO TRACEJADAS.

de cálcio em solução aquosa^{10,11} e o estudo da ligação de cálcio com poligalacturonato por equilíbrio de diálise³ e por di-croísmo circular³ elucidaram a natureza do ordenamento confor-macional e a associação das cadeias do polímero na transição en-tre os estados gel e sólido.

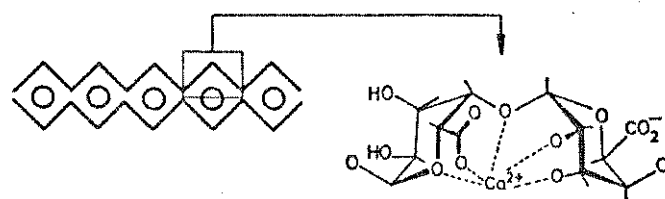
Os gels de pectato de cálcio formam uma estrutura seme-lhante a uma "caixa de ovos"¹⁰⁻¹¹. De acordo com este modelo¹²⁻¹³ ocorre uma ligação interpolimérica por um mecanismo coo-perativo, que envolve a interação de cátions divalentes com dois grupos carboxílicos de duas cadeias macromoleculares dife-rentes e cuja orientação permite o contato dos cátions com os átomos de oxigênio (fig. 4). No mecanismo cooperativo a liga-ção do primeiro cátion entre qualquer par de cadeias causa ali-nhamento, o que facilita a ligação do cátion seguinte e assim por diante, na sequência. Nesta ligação cooperativa de cálcio em gels de poligalacturonato as cadeias do polissacarídeo apre-sentam uma conformação 2_1 . Entretanto, quando se secam as so-luções ou gels de pectato de cálcio ocorre uma transição de fa-se polimórfica³, as fibras secas apresentam uma conformação 3_1 , semelhante ao ácido pectico e o pectato de sódio. O pectato de cálcio representa o primeiro exemplo de uma estrutura polissa-carídea hidratada que se modifica ao secá-la³ (fig. 5).

1.3. Algumas Propriedades das Pectinas

1.3.1. A Influência do Grau de Metilação nas Propriedades

O grau de metilação determina a densidade de carga na macromolécula sendo um dos fatores de maior influência nas propriedades das pectinas.

Independente da origem da pectina (maçã, laranja,



14.

FIG. 4 - A ESTRUTURA DE "CAIXA DE OVOS" DO PECTATO DE CÁLCIO. A ESQUERDA, REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS CADEIAS DO POLÍMERO (EM ZIGUE-ZAGUE) COM OS IONS CÁLCIO REPRESENTADOS POR CÍRCULOS. A DIREITA É MOSTRADA UMA POSSÍVEL COORDENAÇÃO DO CÁLCIO.¹²

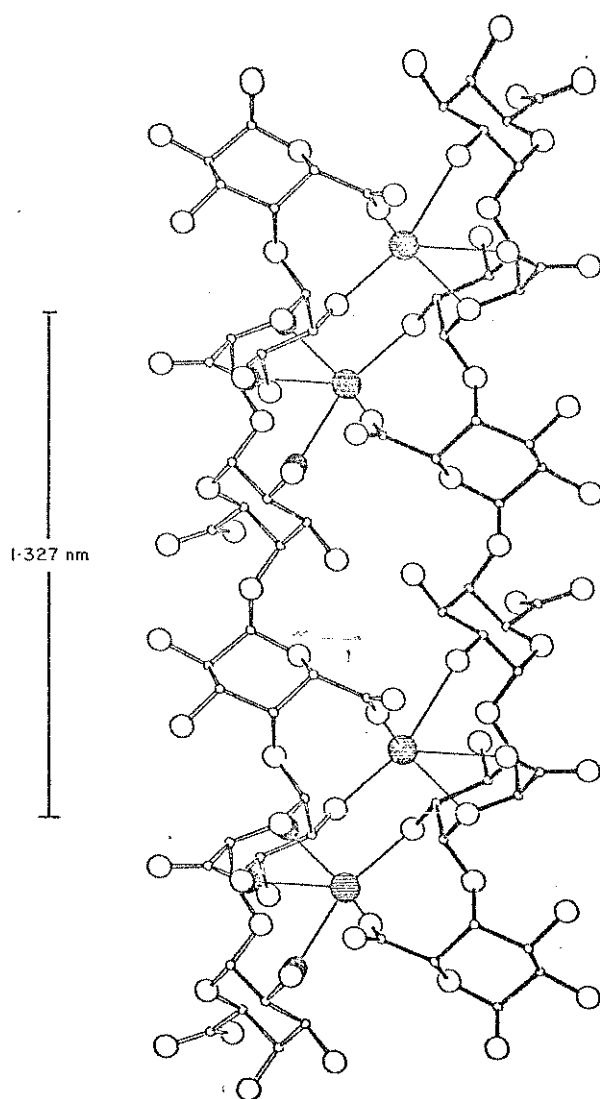


FIG. 5 - A UNIDADE CELULAR DO PECTATO DE CÁLCIO, VISTA AO LONGO DA DIREÇÃO 100. A COORDENAÇÃO DOS IONS CÁLCIO (CÍRCULOS ESCUROS) AOS OXIGÊNIOS DO POLÍMERO É REPRESENTADA POR LINAS FINAS ESCURAS.²

girassol, beterraba, etc.) e portanto independente da regularidade e frequência das interrupções da cadeia poligalacturônica por L-ramanose, observou-se que a constante de estabilidade de pectinatos de cálcio em solução aquosa aumentou conforme diminuiu-se o grau de metilação¹⁰⁻¹¹.

Observou-se a mesma tendência para pectinas com ligações cruzadas (as macromoléculas são unidas por pontes de metileno); a seletividade para os ions cálcio aumentou conforme diminuiu-se o grau de metilação¹⁴.

Nas plantas, as paredes celulares ficam mais firmes pela diminuição do grau de metilação e pelo aumento da quantidade de cátions divalentes. Observou-se, em maçãs, que uma diminuição de concentração de cátions polivalentes ligados à pectina implicou em uma diminuição da resistência da planta pela ação de certos fungos patogênicos¹⁵.

1.3.2. As Pectinas como Trocadoras de Cátions

As pectinas comportam-se como trocadoras de cátions e esta propriedade as torna úteis em várias áreas como na Química em geral e na Medicina.

O ácido péctico tem sido utilizado para remover traços de cátions de águas¹⁶. Filmes de ácido péctico foram utilizados para estudar a sua capacidade de troca iônica com cátions alcalino-terrosos¹⁷. Uma coluna empacotada com ácido péctico pode resolver bases racêmicas¹⁸. As pectinas têm sido utilizadas como desintoxicadoras de organismos vivos por metais pesados⁶, onde o chumbo é um dos principais exemplos¹⁹.

1.3.3. A Desesterificação das Pectinas

Pela hidrólise alcalina os grupos metílicos das pectinas são removidos de uma maneira aleatória, tendo como resultado uma distribuição aproximadamente estatística das carboxilas livres^{20,21}. A hidrólise alcalina ocorre através de uma reação de segunda ordem envolvendo o grupo metoxi disponível à hidrólise e a concentração de ions hidroxilas na vizinhança das moléculas de pectina²².

No entanto a desesterificação enzimática, através de pectinesterase, inicialmente somente elimina os esterres adjacentes a carboxila livre e a hidrólise prossegue ao longo da cadeia por uma reação de primeira ordem. Partindo de uma pectina com um alto grau de metilação (95%, p. ex.) a hidrólise enzimática produzirá pectinas no qual blocos de resíduos esterificados se alternam com blocos de carboxilas livres^{20,21,23}.

A desesterificação enzimática produz pectinas com propriedades diferentes daquelas obtidas pela desesterificação básica. Por exemplo, as constantes de estabilidade de pectinatos de cálcio para amostras de pectinas obtidas pela desesterificação enzimática são maiores do que as correspondentes amostras obtidas pela desesterificação alcalina. A máxima relação (9,4) foi obtida para um grau de esterificação de 68%; aumentando-se ou diminuindo-se o grau de esterificação a relação diminui, indicando que a força da ligação com os ions cálcio em solução aquosa não é função apenas da densidade de carga elétrica na macromolécula mas também do comprimento dos segmentos carboxílicos livres^{21,24}. A ligação cooperativa de ions cálcio exige sete ou mais grupos carboxílicos livres consecutivos na face da macromolécula que participa da ligação, correspondendo

a uma sequência de quatorze galacturonatos^{4,11}. Acredita-se que nas plantas a desesterificação das pectinas ocorra através da pectinesterase⁴.

1.4. A Interação das Pectinas com os Ions Metálicos

A partir dos valores das constantes de estabilidade de acetil derivados de pectato e pectinatos de cálcio²⁵, das atividades de cálcio em soluções de oligogalacturonatos²⁶ e poligalacturonatos²⁴, foi proposta a ligação interpolimérica de ions cálcio com os grupos carboxílicos da pectina, de acordo com o modelo da "caixa de ovos"^{12,13}.

A força da ligação cálcio-carboxilas depende da densidade de carga do polieletrólito e do número de grupos carboxílicos livres consecutivos livres na face da macromolécula.

A interação entre ácido poligalacturônico e os ions divalentes cobre, manganês, níquel, cobalto e vanadilo foi estudada²⁸ através de espectro eletrônico, ressonância eletrônica de spin e infravermelho. Os gels hidratados de Cu^{2+} e VO^{2+} formam complexos de esfera interna²⁸ com os grupos carboxílicos enquanto $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mantém a esfera de hidratação interna²⁸.

Como o espectro eletrônico, ressonância eletrônica de spin e infravermelho não permitiu explicar a natureza da interação entre os ions divalentes de níquel e cobalto com ácido poligalacturônico, tentou-se obter informações adicionais comparando-se a constante de estabilidade dos ions níquel, cobalto e manganês com poligalacturonatos, obtidos através de medidas potenciométricas. Embora as constantes médias de formação indiquem que a estabilidade seguem a ordem $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$, há pequenas diferenças na preferência para as ligações destes ions com

ácido poligalacturônico, onde se concluiu²⁷ que os ions cobalto e níquel formam complexos de esfera externa.

O estudo da interação entre gelo de ácido poligalacturônico e o ion divalente ferro, através de espectro Mossbauer^{29,30}, ressonância eletrônica paramagnética²⁹ e ressonância eletrônica de spin³⁰ mostrou que o ion Fe^{2+} forma complexos de esfera externa, enquanto que o ion Fe^{3+} forma complexos de esfera interna³⁰ com os grupos carboxílicos da macromolécula.

A determinação do coeficiente de seletividade³¹ para a troca iônica entre pectato de potássio com ligações cruzadas (fase sólida) e soluções aquosas de ions divalentes mostrou a seguinte ordem de estabilidade com as carboxilas: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Sr} \approx \text{Ca} > \text{Mg}$. A forte ligação dos ions cobre e chumbo ($K = 3300$ e 2580 , respectivamente)³¹ juntamente com a determinação da constante de estabilidade para a troca iônica entre soluções de pectinato de magnésio e chumbo¹⁹, indicam que o chumbo forma complexos de esfera interna com as carboxilas das pectinas.

A estabilidade entre os ions divalentes cobre, cádmio, zinco e níquel e as carboxilas das pectinas, determinada potenciometricamente³², sugere a seguinte ordem: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$.

1.5. A Importância Biológica das Pectinas na Parede Celular das Plantas

A importância biológica das pectinas na retenção de ions metálicos do solo pela superfície da raiz das plantas é bastante conhecida³³⁻³⁵. A remoção de cátions diretamente da fase sólida do solo ocorre por um processo de troca iônica^{36,37}. Neste processo estes cátions são ligados às pectinas e/ou polissac

carídeos ácidos^{33,36-37}.

1.5.1. As Características da Raiz

Na raiz a parede celular desempenha um papel importante. A parede celular é constituída por celulose, hemicelulose, pectinas e proteínas^{38,39}. As moléculas de celulose ocorrem como fibrilas, a hemicelulose geralmente contém diferentes açúcares e ácidos urônicos, os quais variam com as plantas. As pectinas foram descritas anteriormente (itens 1.2 e 1.3). A hemicelulose e as pectinas constituem a "cola" da parede celular (fig. 6)^{38,39}.

As microfibrilas de celulose (m) são igualmente espaçadas e as moléculas da "cola" da parede são mostradas em escala em termos de comprimento mas não em termos de volume. A parte A da figura mostra as moléculas de proteína (-----) associadas com as cadeias de polissacarídeos (———). A parte B mostra as moléculas das pectinas (———) onde em certos locais são mantidas juntas por pontes de hidrogênio ou pela associação com os ions cálcio.

Estes dois sistemas coexistem na parede celular, mantendo as microfibrilas na posição e ocupam a maior parte do espaço entre as mesmas. Estimou-se que a parede celular contém 60% em peso de água e 40% de polímeros; 30,7% do volume da parede celular seria de polímeros³⁹.

As paredes celulares são cimentadas principalmente pela formação de pectinatos de cálcio³³. O cálcio ocorre na planta em uma proporção relativamente alta e desempenha um papel importante no desenvolvimento da planta onde se inclui a absorção iônica seletiva, a permeabilidade da membrana celu-

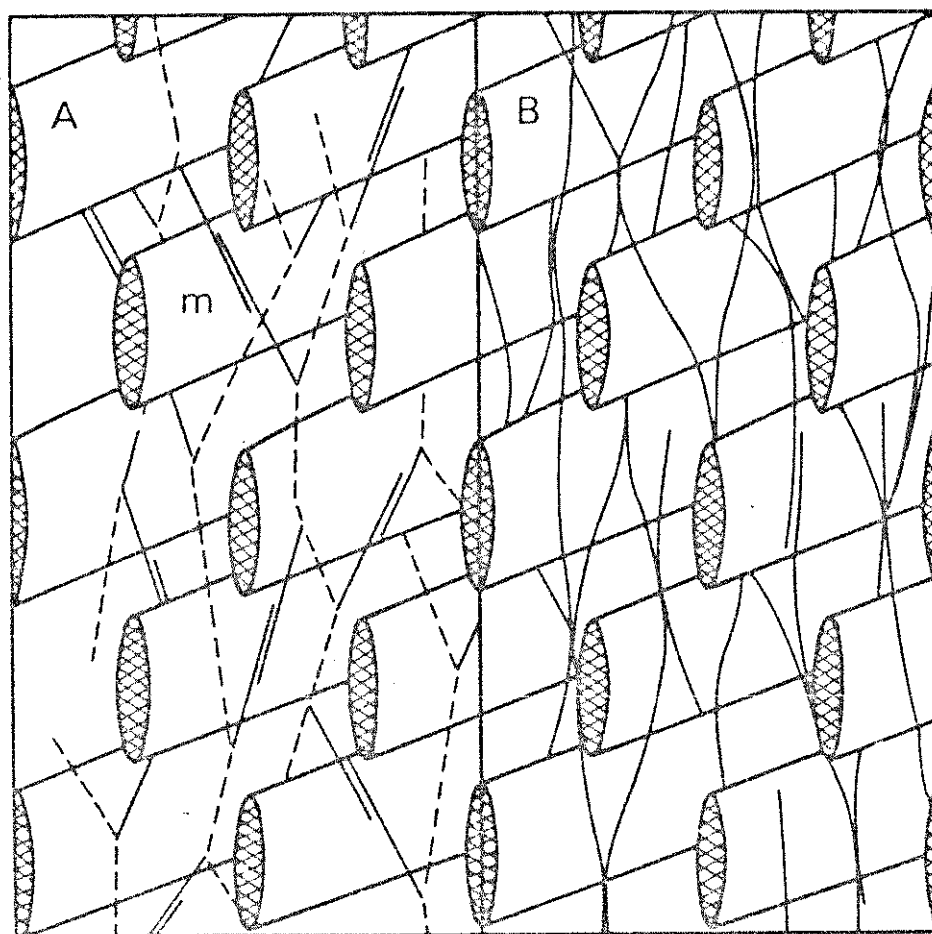


FIG. 6 - UM MODELO PARA A ESTRUTURA DA PAREDE CELULAR.^{38,39}

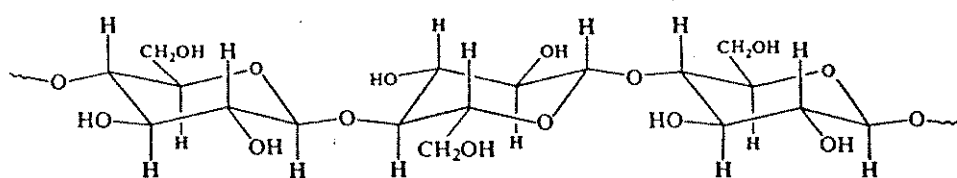


FIG. 7 - CELULOSE

lar^{34,35,40} e o crescimento radicular das raízes⁴¹.

1.5.2. A Interação dos Metais com as Plantas

Os ions metálicos são importantes para o desenvolvimento das plantas. O excesso ou a deficiência dos mesmos afeta o seu crescimento e a sua morfologia.

A menos dos principais constituintes dos minerais de argila (e seus precursores) no solo (O, Si, Al, Ca, Mg, Na e K) e da matéria orgânica (C, H, O, N), os outros elementos são considerados como "traços", mesmo se às vezes ocorrem em abundância, como o Fe. A razão disto é a sua disponibilidade perante a planta. O Al também pode ser considerado desta maneira apesar de sua abundância no solo. A não ser em determinadas condições ele não se encontra disponível para a planta, ou seja, não se encontra em uma concentração apreciável na fase aquosa existente no solo. Destes elementos traços alguns são tidos como essenciais para as plantas, como o Fe, Mn, Zn, B, Cu e Mo, enquanto o Al, Co, Ni, Pb, Cr, F, I e Se não são considerados essenciais. A distinção entre elementos essenciais e não-essenciais não pode ser rígida, pois a cada ano a lista de elementos biologicamente importante é aumentada^{42,43}, consequentemente diminuindo os não-essenciais e isto varia com as espécies consideradas.

No solo, a maior parte dos metais pesados são ligados às matérias orgânicas ou ligados às argilas, óxidos e hidróxidos. Isto limita a sua disponibilidade às plantas. O aumento da disponibilidade de um ion para uma espécie de planta pode ser para ela vital ou prejudicial, intoxicando-a e até privando-a de outros elementos.

A maior parte da pesquisa sobre toxidez e tolerância tem envolvido os metais Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Al, Fe e Mn. A toxidez e tolerância ao Al⁴⁵ e ao Mn, Al, Fe, Zn, Cu, Ni, Cd e Pb tem sido revisada e considerada em detalhes^{33,44}.

A pesquisa sobre a toxidez e a tolerância ao alumínio e ao manganês é de especial importância à agropecuária brasileira. A redução na densidade populacional e na estatura das árvores do cerrado (às vezes chamado "savana brasileira") está relacionada com o elevado teor de alumínio trocável no solo^{46, 47}. Vinte a vinte e cinco por cento da área total do território brasileiro são revestidos por vegetação do cerrado⁴⁶. A concentração do ion alumínio, estudado em 110 amostras de solos do cerrado do triângulo mineiro, apresentou uma média de 75 ppm e um valor máximo de 280 ppm^{46,48}.

Os hidróxidos, óxidos, fosfatos de alumínio e ferro bem como o Al e o Fe trocáveis nos solos se originam das rochas pelo intemperismo. Quase todos os solos contêm uma certa quantidade de Al ou Fe, mas nem todos têm altos níveis destes elementos. A diferença é devida a velocidade de lixiviação. Nos solos tropicais a lixiviação é rápida, a sílica (mais solúvel) é a primeira a ser eluviada e conseqüentemente ocorre um aumento dos teores de alumínio e ferro (o aumento do teor de ferro é mais marcante em solos africanos). Ainda em consequência do intemperismo e da rápida lixiviação há um aumento da acidez do solo, provocando com isto uma maior solubilização do Al, Fe e outros metais. Nos solos temperados ou frios a lixi-viação é lenta e portanto os teores de Al e Fe são bem menores do que nos solos tropicais.

O estudo sobre a influência do manganês no desen-
volvimento das plantas dos solos brasileiros não é abundante.

Destacam-se a aplicação de quelatos para aumentar a produção de cafezais do cerrado de Matão (SP) e a aplicação de calagem para aumentar a produção de soja⁴⁷. No entanto, em solos ácidos contendo alumínio e manganês, a redução do crescimento da planta pode ser erroneamente atribuída à toxidez do Mn enquanto a toxidez ao Al é a mais importante dos dois fatores⁴⁴.

No apêndice são apresentados os possíveis mecanismos de tolerância das plantas aos ions metálicos bem como a absorção destes pelas raízes.

1.6. A Composição e a Estrutura da Celulose

A composição e a estrutura da celulose são bastante conhecidas. A macromolécula apresenta como unidade monomérica a glicose D, unidas entre si por ligações glicosídicas $\beta(1-4)$ (fig. 7). O estudo de sua estrutura por difração de raios-X e microscopia eletrônica indicaram que as cadeias poliméricas se dispõem uma ao lado da outra, unidas por pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilas adjacentes¹³⁰. Os feixes, formados pelas interações entre as cadeias poliméricas, enrolam-se sobre si mesmos formando estruturas entrançadas que agrupadas uma às outras formam as fibrilas e as fibras.

No processo de industrialização da celulose geralmente ocorre a degradação da cadeia polimérica e os grupos terminais são oxidados a carbonilas ou carboxilas.

1.7. A Interação da Celulose com Ions Metálicos

Foi estudada a interação em solução aquosa entre amostras comerciais de celulose (polpas de madeira macia e dura) e os ions Ca^{2+} , Ce^{4+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , analisando-se os efeitos da tem-

peratura, tempo e concentração no processo de troca iônica⁴⁹. Estas variáveis não tiveram influência na interação com o Ca^{2+} e Fe^{2+} , enquanto para o Fe^{3+} e Ce^{4+} seus efeitos foram pronunciados; a 3°C a saturação dos sítios foi rápida e uma quantidade relativamente pequena destes dois metais ligou-se à celulose, a 45°C a saturação dos sítios foi demorada e a concentração dos metais ligados foram bem maiores.

Analisando os resultados experimentais os autores concluíram que a concentração de Ca^{2+} e Fe^{2+} ligados à celulose foi aproximadamente igual ao conteúdo dos grupos carboxílicos das amostras enquanto para o Fe^{3+} e Ce^{4+} foi aproximadamente igual ao conteúdo de grupos carboxílicos e carbonílicos. Quando as amostras saturadas foram tratadas com ácido clorídrico 0,1 M, o próton substituiu completamente o Ca^{2+} e o Fe^{2+} e somente 20% do Fe^{3+} e Ce^{4+} . Os autores no resumo e no final de seu artigo apresentam as seguintes conclusões, a nosso ver pouco rigorosas: "These results indicate that there are two types of combinations of cellulosic materials and metallic ions involved: one is thought to be an ionic bond, while the other is considered to be a chelate bond"⁴⁹.

Foi estudada também a interação, em solução de éter etílico, entre os nitratos de zinco e cobalto e a celulose natural, celobiose (dímero da glicose), dietilamino etil celulose, carboximetil celulose, p-aminobenzil celulose, fosfato celulose, glicose-1-fosfato (um dos monômeros do fosfato celulose), sulfato-etil celulose, guanidoetil celulose e D(+)-glicose amina⁵⁰. Por este trabalho concluímos que efetivamente ocorre uma interação entre estes íons e a celulose natural e seus derivados. No entanto, os autores apresentam conclusões também conceitualmente pouco convincentes. Pelo fato de que todas as amostras

de celulose interagem rapidamente com aproximadamente a mesma quantidade de Zn^{2+} e Co^{2+} ($1,9 \times 10^{-6}$ moles dos ions por grama de celulose) e que esta quantidade é trocável pela presença de dietilamina, concluem que ocorre uma "adsorção de natureza física". E que a concentração dos ions não trocáveis com a dietilamina são provavelmente retidos através de ligações químicas aos grupos funcionais da celulose. Os autores não analisaram a quantidade de grupos carboxílicos e carbonílicos (sitios ativos de ligação) provavelmente presentes em todas as amostras de celulose.

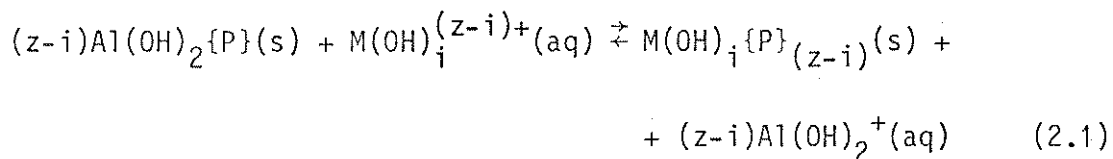
Foi analisada, através de ressonância eletrônica paramagnética a ligação entre os complexos de dihidroxi-cobre (II) etilenodiamina, dihidroxi-cobre (II) diamina e celulose, hidrocélulose, maltose e dextrose⁵¹. Os autores concluíram que ocorre uma forte ligação entre o cobre e os grupos 2-3 hidroxilas do anel piranosídeo.

Nos itens anteriores mostramos a importância das pectinas na retenção de ions metálicos do solo, através de um processo de troca iônica³³⁻³⁷ e do papel do cálcio na absorção iônica seletiva, na permeabilidade da membrana celular^{34,35,40} e no crescimento radicular das raízes⁴¹.

Os efeitos do alumínio e de outros metais no desenvolvimento das plantas são bastante conhecidos. No entanto os mecanismos de toxidez e tolerância ainda são extensivamente estudados, pouco conhecidos e muito debatidos^{33,44,45}.

Apesar da importância das pectinas e do ion alumínio no processo de crescimento das plantas, não foi feito nenhum estudo "in vitro" da interação deste metal com as pectinas.

Neste trabalho estudamos o equilíbrio de troca iônica entre os pectinatos de alumínio sólido e nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro (III) em solução aquosa a 298 K, representado química e genericamente pela equação:



onde:

{P} ≡ sítio ativo do pectinato, constituído de (z-i) carboxilas e seu entorno molecular.

$M(OH)_i^{(z-i)+} \equiv Ca(OH)^+, Mn(OH)^+, Zn(OH)^+, Cu(OH)^+, Fe(OH)^{2+}$
e $Fe(OH)_2^+$.

Variou-se o grau de metilação das pectinas, através da hidrólise alcalina, com o objetivo de se estudar a sua influência no equilíbrio de troca iônica. O ion cálcio foi escolhido

pela sua importância anteriormente demonstrada, o ion cobre pela sua forte ligação com as pectinas³¹ proporcionando desta maneira comparações quantitativas e conjuntamente com o zinco pela sua conhecida acumulação nas pectinas da raiz^{33,52-59}, o ferro (III) pelo fato de ser um ion trivalente além de, conjuntamente com o manganês, não existirem dados quantitativos de seu equilíbrio com as pectinas, este último na fase sólida e líquida.

A determinação da constante de equilíbrio da troca iônica dos pectinatos de alumínio com estes nitratos metálicos e os dados da literatura relativos ao equilíbrio entre pectinas³¹ com ligação cruzada e os ions divalentes Cu, Pb, Co, Ca, Si, Mg e ao equilíbrio em solução aquosa entre ácido poligalacturônico^{27,32} e os ions divalentes Ni, Co, Mn, Cu, Zn e Cd permitirão estabelecer uma sequência na interação de vários ions com as pectinas.

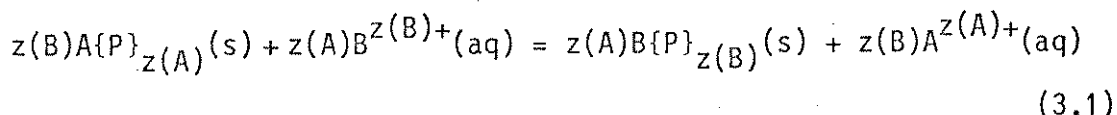
A escolha da reação de troca iônica para se estudar a interação entre os pectinatos e os ions alumínio, ferro, cobre, zinco, manganês e cálcio foi determinada pelas propriedades destes pectinatos metálicos. Os pectinatos de alumínio, cobre e ferro são insolúveis em solução aquosa enquanto os pectinatos de cálcio são solúveis. Não existem estudos detalhados da solubilidade dos pectinatos de zinco e manganês em função do grau de metilação. Durante a troca iônica se observou que os pectinatos, contendo uma mistura do ion alumínio e um dos metais, permaneceram totalmente insolúveis. Esta grande insolubilidade possibilitou uma separação das duas fases e a determinação da concentração dos ions no equilíbrio.

Como a celulose pode também desempenhar um papel na retenção dos ions metálicos⁵⁶, interessa-nos também a interação do

alumínio com este carboidrato. Nosso objetivo neste caso é conhecer o(s) grupo(s) funcional(is) que atuam como sítio(s) ativo(s) para a ligação e qual a espécie de alumínio (hidrolisada ou não) que se liga a estes sítios.

3. A FORMULAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICA PADRÃO ($K^\ominus$) PARA A TROCA IÔNICA

Considere o equilíbrio entre as espécies positivas A e B, com cargas $z(A)$ e $z(B)$, com um polímero {P}, que apresenta um número constante de sítios para a troca iônica e incapaz de interagir com ions negativos:



A constante de equilíbrio termodinâmica padrão, $K^\ominus$, a 298,15 ($T^\ominus$) para o equilíbrio (3.1) pode ser representado por:

$$K^\ominus = \frac{(X(B)f(BP))^{z(A)} \cdot ([A^{z(A)+}]_Y(A))^{z(B)}}{(X(A)f(AP))^{z(B)} \cdot ([B^{z(B)+}]_Y(B))^{z(A)}} \exp \sum_i z(i) \int_{p^\ominus}^p \frac{(V(i)^* - V(i)^\infty)}{RT} dp \quad (3.2)$$

onde:

- $X(i)$ = fração equivalente das espécies i na fase sólida
- $[i^{z(i)+}]$ = concentração (equivalentes $\cdot$ volume $^{-1}$) das espécies i na fase aquosa
- $f(iP)$ = coeficiente de atividade médio das espécies iP na fase sólida
- $\gamma(i)$ = coeficiente de atividade individual das espécies i na fase aquosa, baseado na escala de concentração molar
- $V(i)^*$ = volume molar da espécie pura i a temperatura $T^\ominus$
- $V(i)^\infty$ = volume molar parcial à diluição infinita do soluto a temperatura $T^\ominus$
- p = pressão do sistema
- $p^\ominus$ = pressão padrão = 101325 Pa.

A escolha das unidades de concentração na expressão de $K^\ominus$ não foi arbitrária. Tem sido utilizada fração equivalente e molaridade⁶⁰, fração molar e molaridade⁶¹, molaridade em ambas as fases⁶² além de que existe dúvida se é preferível exprimir $K^\ominus$ em função da fração equivalente ou fração molar quando a troca iônica envolve espécies com cargas diferentes.

Em um recente levantamento para a IUPAC - comissão sobre dados de equilíbrio - das constantes de equilíbrio para as reações de troca iônica, as unidades de concentração utilizadas foram fração e concentração equivalentes, respectivamente para a fase sólida e líquida⁶⁴. Apesar de que não há demonstração neste trabalho, a determinação de $K^\ominus$ conduz, necessariamente, à utilização da fração equivalente como unidade de concentração para a fase sólida, quando se utiliza a expressão da constante de equilíbrio e a aplicação da equação de Gibbs-Duhem⁶⁵ para a fase sólida.

Na expressão (3.2), o efeito das variações de pressão sobre o sistema, traduzido pela integral, é desprezível. O termo $\exp \{ \dots \}$ aproxima-se da unidade e é portanto omitido. Deve também ser notado pelo equilíbrio (3.1) e expressão (3.2) que $f(iP)$ não é um coeficiente de atividade individual mas refere-se a combinação de uma determinada espécie com a fase sólida em uma composição definida.

Podemos reescrever a expressão (3.2) como:

$$K^\ominus = k \frac{(f(BP))^{z(A)}}{(f(AP))^{z(B)}} \quad (3.3)$$

onde:

$$k = \frac{x(B)^{z(A)} ([A^{z(A)+}]_Y(A))^{z(B)}}{x(A)^{z(B)} ([B^{z(B)+}]_Y(B))^{z(A)}} \quad (3.4)$$

e também:

$$K^{\ominus} = \frac{X(B)^{z(A)} [A^{z(A)+}]^{z(B)}}{X(A)^{z(B)} [B^{z(B)+}]^{z(A)}} \quad (3.5)$$

De (3.3)

$$\ln K^{\ominus} = \ln k + z(A) \ln f(BP) - z(B) \ln f(AP) \quad (3.6)$$

A aplicação da equação de Gibbs-Duhem (3.7) para a fase sólida⁶⁵:

$$\sum_i n(i) d\mu(i) = 0 \quad (\text{a } T \text{ e } P \text{ constantes}) \quad (3.7)$$

juntamente com a equação (3.6) torna possível a determinação de $f(iP)$ e de $K^{\ominus}$, como veremos a seguir. Na equação (3.7) $n(i)$ e $d\mu(i)$ são respectivamente o número de moles e o potencial químico da espécie i na fase sólida.

O diferencial do potencial químico de uma espécie i em uma mistura sólida é definido por⁶⁶:

$$d\mu(i) = RT d \ln a(i) - V(i)^* dp \quad (3.8)$$

Na equação (3.8) $a(i)$ é a atividade da espécie i na fase sólida. O processo de troca iônica realiza-se a pressão constante e as variações de volume da fase sólida neste processo são muito pequenas e portanto o segundo termo do lado direito da eq. (3.8) é desprezível em relação ao primeiro.

Substituindo-se (3.8) em (3.7) e já levando em conta as espécies presentes:

$$\begin{aligned} n(A) d \ln \bar{X}(A) + n(B) d \ln \bar{X}(B) + n(A) d \ln f(AP) + \\ + n(B) d \ln f(BP) + n''(s) d \ln a(s) = 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde:

$\bar{X}(i)$ = fração molar da espécie i na fase sólida

$n(i)$ = número de moles do componente i na fase sólida

$a(s)$ = atividade do solvente na fase sólida

$n''(s)$ = número de moles do solvente adsorvido na fase sólida.

Dividindo-se a equação (3.9) por $(n(A) + n(B))$ e lembrando-se que $\bar{X}(A) + \bar{X}(B) = 1$:

$$\bar{X}(A) d \ln f(AP) + \bar{X}(B) d \ln f(BP) + n'(s) d \ln a(s) = 0 \quad (3.10)$$

agora $n'(s)$ é o número de moles do solvente adsorvido em relação ao número de moles de sítios disponíveis para a troca iônica.

Diferenciando-se a equação (3.6) a T constante (como $K^\ominus$ só depende de T , então $d \ln K^\ominus = 0$):

$$d \ln k + z(A) d \ln f(BP) - z(B) d \ln f(AP) = 0 \quad (3.11)$$

Substituindo-se (3.11) em (3.10) e fazendo-se as transformações algébricas necessárias:

$$\begin{aligned} z(A) d \ln f(BP) &= \frac{-z(A)\bar{X}(A)}{z(A)\bar{X}(A) + z(B)\bar{X}(B)} d \ln k - \\ &- \frac{z(A)z(B) n'(s)}{z(A)\bar{X}(A) + z(B)\bar{X}(B)} d \ln a(s) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Mas como:

$$X(A) = \frac{z(A)\bar{X}(A)}{z(A)\bar{X}(A) + z(B)\bar{X}(B)} = \frac{z(A) n(A)}{z(A)n(A) + z(B)n(B)} \quad (3.13)$$

Então pela equação (3.13) a equação (3.12) se reduz a:

$$z(A) d \ln f(BP) = -(1-X(B)) d \ln k - z(A) z(B) n(s) d \ln a(s) \quad (3.14)$$

E substituindo-se (3.14) em (3.11):

$$z(B) d \ln f(AP) = X(B) d \ln k - z(A) z(B) n(s) d \ln a(s) \quad (3.15)$$

onde $n(s)$ é o número de moles de solvente adsorvido em relação ao número de equivalentes de sítios disponíveis para a troca iônica.

As equações (3.14) e (3.15) somente poderão ser resolvidas, obtendo-se assim $f(AP)$ e $f(BP)$ e posteriormente $K^\ominus$ pela eq. (3.6) se se define o estado de referência para os diversos componentes. Por definição⁶⁶, para cada espécie em uma mistura sólida:

$$\lim_{X(i) \rightarrow 1} f(iP) = 1$$

e para o solvente puro na fase líquida:

$$a(s) \rightarrow 1.$$

No entanto é irreal especificar o estado de referência da fase sólida sem uma especificação de seu conteúdo de solvente. Levando-se isto em consideração, podemos escolher o estado de referência para o solvente de modo que a atividade da água seja a mesma em cada fase quando $a_s \rightarrow 1$ para o solvente puro na fase líquida.

Portanto, o estado de referência para a fase sólida corresponde ao sólido puro solvatado em equilíbrio com uma solução infinitamente diluída daquelas espécies, isto é:

$$f(iP) \rightarrow 1, \text{ quando } \begin{cases} x(i) \rightarrow 1 \text{ e} \\ a(s) \rightarrow 1, \text{ para a água em todas as fases.} \end{cases}$$

Após a definição do estado de referência podemos integrar por partes as equações (3.14) e (3.15):

$$z(B) \ln f(AP) = x(B) \ln k - \int_0^{x(B)} \ln k d x(B) -$$

$$- z(A) z(B) \int_{a(s)}^{a(s)=1} n(s) d \ln a(s) \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} z(A) \ln f(BP) = & -(1-x(B)) \ln k + \int_{x(B)}^1 \ln k dx(B) + \\ & + z(A) z(B) \int_{a(s)}^{a(s)=1} n(s) d \ln a(s) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Substituindo-se (3.16) e (3.17) em (3.6):

$$\ln K^{\Theta} = \int_0^1 \ln k dx(B) + z(A) z(B) \int_{a(s)}^{a(s)=1} n(s) d \ln a(s) \quad (3.18)$$

O segundo membro da expressão (3.18) mostra as correções devido às variações do coeficiente de atividade dos ions na fase sólida (1º termo) e as correções devido às variações da atividade do solvente devido a troca iônica da fase sólida (2º termo).

A importância relativa destas duas correções devem ser analisadas em função dos experimentos em questão. Por exemplo, podemos supor que o conteúdo do solvente dos sólidos puros sejam constantes, $n(s) (AP) = n(1)$ e $n(s) (BP) = n(2)$ e que a atividade do solvente seja dada pela relação entre as pressões de vapor da solução (P_s) e do solvente puro (P_o). Com estas suposições podemos fazer uma primeira aproximação na 2ª integral:

$$\int_{a(s)}^{a(s)=1} n(s) d \ln a(s) = (n(2) - n(1)) \ln (P_s/P_o) . \quad (3.19)$$

Substituindo-se (3.19) em (3.18):

$$\ln K^{\Theta} = \int_0^1 \ln k dx(B) + z(A) z(B) (n(2)-n(1)) \ln (P_s/P_o) . \quad (3.20)$$

No caso específico da troca iônica entre os pectinatos de alumínio e nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro

(III), observou-se que todos os ions na fase sólida se encontraram hidrolizados e não se notou um aumento apreciável no volume do sólido o que nos faz considerar que $n(2) \approx n(1)$. Além disto a troca envolveu uma transferência pequena de ions da fase sólida para a fase líquida comparada com o número de moles inicial de ions na fase líquida, não havendo também uma variação apreciável no número total de moles de ions na fase líquida com a troca. Estes fatores fazem com que a variação da pressão de vapor, devido a troca iônica, seja muito pequena. Portanto o segundo termo do segundo membro da expressão (3.20) é pequeno e aproximadamente constante em comparação com o primeiro termo, ou seja:

$$\ln K^\ominus = \int_0^1 \ln k \, dx(B) . \quad (3.21)$$

Pela expressão (3.21), utilizada por outros autores^{60,64}, notamos que $K^\ominus$ representa uma média dos valores de k em todo o intervalo de composição iônica, ou seja, é uma média das interações que ocorrem na fase sólida.

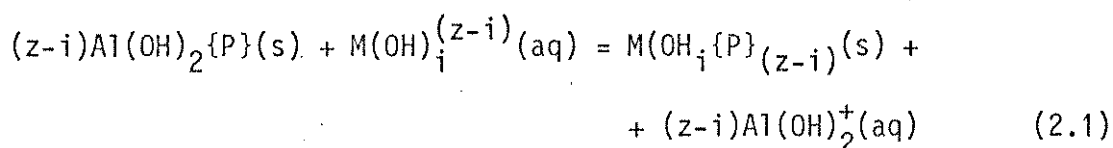
A avaliação de $K^\ominus$ é trabalhosa, desde que envolve um grande número de valores de frações equivalentes variando de zero à unidade. Entretanto, é suficiente calcular k para alguns valores de $x(B)$, preparar um gráfico de $\ln k$ em função de $x(B)$ e determinar k a $x(B) = 0,5$ por interpolação ou extrapolação^{31,63}. Ou seja:

$$K^\ominus = \{k\}_{x(B)=0,5} . \quad (3.22)$$

Esta aproximação é exata quando $\ln k$ é uma função linear de $x(B)$, o que nem sempre ocorre. Mesmo assim, o erro obtido pela aproximação da expressão (3.22) é em geral pequeno⁶³.

4. A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO PARA A TROCA IÔNICA
ENTRE PECTINATOS DE ALUMÍNIO E NITRATOS DE
CÁLCIO, ZINCO, MANGANÊS, COBRE E FERRO (III)

Para o equilíbrio representado pela equação (2.1):



a constante de equilíbrio termodinâmica pode ser reescrita como:

$$K^\Theta = \frac{(X(M)f(MP)([Al(OH)_2^+] \gamma(Al(OH)_2^+))^{(z-i)}}{(X(Al)f(AlP))^{(z-i)}([M(OH)_i^{(z-i)+}] \gamma(M(OH)_i^{(z-i)+}))} \quad (4.1)$$

onde:

$X(i)$ = fração equivalente da espécie i hidrolisada na fase sólida

$f(iP)$ = coeficiente de atividade médio da espécie i hidrolisada na fase sólida

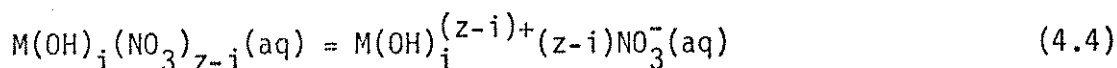
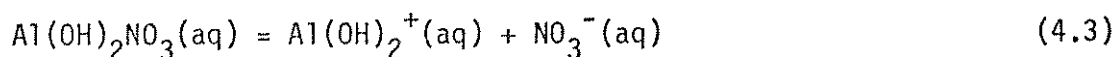
$\gamma(i)$ = coeficiente de atividade individual das espécies hidrolisadas na solução aquosa, baseado na escala de concentração molar

$[M(OH)_i^{(z-i)+}]$ = concentração (equivalentes.volum⁻¹) das espécies hidrolisadas na solução aquosa.

Podemos reescrever a eq. (4.1) utilizando-se os coeficientes de atividades iônicas médias das espécies hidrolisadas. Da equação geral:

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v+} \cdot \gamma_-^{v-} \quad (4.2)$$

e aplicando-a no sistema em interesse:



De (4.2), (4.3) e (4.4):

$$\gamma_{\pm}^2(\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3) = \gamma_+(\text{Al(OH)}_2^+) \cdot \gamma_-(\text{NO}_3^-) \quad (4.5)$$

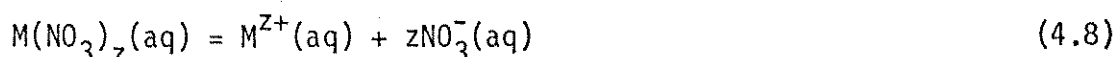
$$\gamma_{\pm}^{(z-i+1)}(\text{M(OH)}_i(\text{NO}_3)_{(z-i)}) = \gamma_+^{(z-i)+}(\text{M(OH)}_i^{(z-i)+}) \cdot \gamma_-^{(z-i)}(\text{NO}_3^-) \quad (4.6)$$

Colocando-se $\gamma_+(\text{Al(OH)}_2^+)$ e $\gamma_+^{(z-i)+}(\text{M(OH)}_i^{(z-i)+})$ de (4.5) e (4.6) em (4.1):

$$K^{\Theta} = \frac{(X(\text{M})f(\text{MP}))([\text{Al(OH)}_2^+] \cdot \gamma_{\pm}(\text{Al(OH)}_2(\text{NO}_3))^{(z-i)}}{(X(\text{Al})f(\text{AIP}))^{(z-i)}[\text{M(OH)}_i^{(z-i)+} \cdot \gamma_{\pm}^{(z-i+1)}(\text{M(OH)}_i(\text{NO}_3)_{(z-i)})} \quad (4.7)$$

A dificuldade de se obter K^{Θ} pelas eqs. (4.1) ou (4.7), através do procedimento descrito anteriormente (item 3), é devida à impossibilidade de se obter experimentalmente os coeficientes de atividades individuais ou médias das espécies iônicas hidrolisadas em solução aquosa ou ainda estimar os coeficientes individuais das espécies iônicas hidrolisadas levando-se em consideração o diâmetro dos ions hidrolisados hidratados em solução aquosa e aplicando-se a equação estendida de Debye-Huckel⁶⁷.

Devido à impossibilidade de se obter os coeficientes médios iônicos das espécies hidrolisadas, utilizamos os coeficientes médios iônicos estequiométricos, obtidos experimentalmente (ou calculados) considerando os eletrólitos totalmente dissociados e as concentrações totais dos ions metálicos no equilíbrio, isto é:



onde a concentração estequiométrica do metal em equilíbrio é

definida pela equação (4.9):

$$C(M) = \sum_{i=0}^Z [M(OH)_i^{(z-i)+}] \text{ (no equilíbrio) .} \quad (4.9)$$

A constante de equilíbrio estequiométrica (K), utilizando-se as equações (4.8) e (4.9) pode ser escrita como:

$$K = \frac{(X(M)f(MP))(C(Al)\gamma_{\pm}^2(Al(NO_3)_3))^{(z-i)}}{(X(Al)f(AlP))^{(z-i)}(C(M)\gamma_{\pm}^{(z-i+1)}(M(NO_3)_z))} \quad (4.10)$$

e conforme desenvolvido no item 3:

$$k_c = \frac{X(M)C(Al)^{(z-i)}}{X(Al)^{(z-i)}C(M)} \quad (4.11)$$

$$k = \frac{(\gamma_{\pm}^2(Al(NO_3)_3))^{(z-i)}}{\gamma_{\pm}^{(z-i+1)}(M(NO_3)_z)} \cdot k_c \quad (4.12)$$

$$\ln K = \int_0^1 \ln k \, dX(M) . \quad (4.13)$$

Na troca iônica dos pectinatos de alumínio com os nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro (III), interessa-nos também o valor de K_c , o quociente de equilíbrio, definido pela expressão (4.14):

$$\ln K_c = \int_0^1 \ln k_c \, dX(M) \quad (4.14)$$

para compará-lo com a constante de equilíbrio estequiométrica, obtida pela expressão (4.13).

As tabelas 13.3 - 13.22 dos resultados experimentais apresentam os valores de k e k_c , obtidos a partir das concentrações das espécies nas fases sólidas e líquidas, conforme o item 8.8 da parte experimental. E a tabela 13.2 apresenta os valores de K e K_c , obtidos dos gráficos 14.8 - 14.12 de $\ln k$ (ou $\ln k_c$) em função de $X(M)$. Aplicou-se o método dos mínimos qua

drados nos pontos experimentais utilizando-se uma calculadora programável e obteve-se o valor de k ou k_c a $X(M) = 0,5$, conforme a equação (3.22), aplicada no sistema em interesse, K ou K_c . Não foi necessário apresentar os gráficos de $\ln k_c$ em função de $X(M)$, que tal como $\ln k$ em função de $X(M)$, são todos lineares exceto para a troca iônica com o nitrato de manganês.

5. OS COEFICIENTES DE ATIVIDADE IÔNICO MÉDIO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Os coeficientes de atividade iônico médio para os nitratos de cobre, zinco e cálcio foram obtidos da literatura⁶⁸⁻⁷⁰. Calculou-se os coeficientes de atividade iônica média dos nitratos de manganês e ferro (III) utilizando os dados do tamanho iônico efetivo dos ions hidratados⁷¹.

Para o nitrato de alumínio utilizou-se os dados experimentais referentes a pressão de vapor para se calcular o coeficiente de atividade iônico médio deste eletrólito^{72,73}. O desvio máximo, a partir da média, para qualquer solução, não excedeu 0,003 mmHg^{72,73}. No entanto, a determinação do coeficiente osmótico do solvente e consequentemente do coeficiente de atividade médio do eletrólito, pelo método dinâmico da pressão de vapor, depende da determinação da pressão de vapor da água pura⁷²⁻⁷⁴. O valor obtido e utilizado⁷² é 23,752 mmHg a 298,15 K. Contudo, o valor mais recente⁷⁵ é 23,766 mmHg a 298,15 K. Utilizando-se este último valor da pressão de vapor da água pura recalculou-se os coeficientes osmóticos e os coeficientes de atividades iônicos médios das soluções aquosas de nitrato de alumínio, a partir das medidas experimentais da pressão de vapor⁷²⁻⁷³.

Utilizou-se as seguintes expressões⁷⁴:

$$\ln a(s) = \ln(P/P_o) + B(P-P_o)/RT \quad (5.1)$$

$$\phi = - \frac{1000}{\nu_m M} \ln a(s) \quad (5.2)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = (\phi-1) + \int_0^m \frac{(\phi-1)}{m} dm \quad (5.3)$$

onde:

- $a(s)$ = atividade do solvente
 m = molalidade da solução
 P = Pressão de vapor à molalidade m
 P_o = Pressão de vapor da água pura
 B = segundo coeficiente virial para o vapor de água
 $(B = -992 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})^{78}$
 ϕ = coeficiente osmótico do solvente à molalidade m
 M = peso molecular do solvente
 v = número total de ions para o eletrólito totalmente dissociado.

A integral na forma da equação (5.3) não é adequada para a determinação do coeficiente de atividade; a extrapolação à solução infinita torna-se muito difícil. Podemos modificar esta integral, transformando $(\phi-1)$ em função da raiz quadrada da molalidade^{76,77}

$$\ln \gamma_{\pm} = (\phi-1) + 2 \int_0^m \frac{(\phi-1)}{m^{1/2}} dm^{1/2} \quad (5.4)$$

quando a solução torna-se infinitivamente diluída⁸¹:

$$\ln \gamma_{\pm} = 3(\phi-1) . \quad (5.5)$$

Para soluções muito diluídas podemos aplicar a lei-limite de Debye-Huckel⁶⁷:

$$\ln \gamma_{\pm} = A |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (5.6)$$

Igualando-se (5.5) e (5.6) e substituindo-se os valores para nitrato de alumínio:

$$3(\phi-1) = -A \cdot 3 \sqrt{6} m^{1/2} \quad (5.7)$$

$$\frac{(\phi-1)}{m^{1/2}} = -\sqrt{6} A = -2,881 \quad (5.8)$$

O gráfico 14.13 mostra os valores de $(\phi-1)/m^{1/2}$ em função de $m^{1/2}$ a partir dos pontos experimentais^{72,73}, corrigidos para o valor mais recente da pressão de vapor da água pura. Os resultados experimentais da tabela 13.24 apresentam os valores dos coeficientes de atividades médios iônicos para o nitrato de alumínio. Os valores da integral na equação (5.4) foram obtidos pela aproximação de Simpson (discreta) utilizando-se uma calculadora programável e o gráfico 14.13.

5.1. Os Coeficientes de Atividade em Misturas de Eletrólitos

Os coeficientes de atividade experimentais para os nitratos de alumínio, cálcio, zinco e cobre e os calculados para os nitratos de manganês e ferro (III) referem-se aos eletrólitos puros e não à sua mistura em solução aquosa. Portanto é necessário obter os coeficientes de atividades médios iônicos na mistura de nitrato de alumínio com os demais nitratos. Para isto utilizou-se o método da interação específica de Bronsted^{65,78,79} no qual se considera para o cálculo dos coeficientes de atividade as interações entre os ions de cargas opostas enquanto as interações entre os ions de mesma carga são consideradas desprezíveis.

Obteve-se inicialmente os parâmetros B e C da equação de Debye-Huckel estendida para os coeficientes de atividades médios iônicos dos eletrólitos puros $(\gamma_{\pm}^0)$ ^{65,79}:

$$\ln \gamma_{\pm}^0 = \frac{|z_+ z_-| A I^{1/2}}{1 + B I^{1/2}} + C m. \quad (5.9)$$

Os parâmetros B e C são empíricos, obtidos através da função $\ln \gamma_{\pm}^0$ em função de $I^{1/2}$, onde I é a força iônica da solução e m é a concentração, molar ou molal dependendo da conve-

niência experimental.

Sem recorrer à demonstração, em um sistema de multicomponentes a seguinte relação deve ser mantida para as espécies i e j ^{65,79}:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial m_j} = \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial m_i} \quad (5.10)$$

Pode ser demonstrado que esta condição é satisfeita para duas espécies diferentes somente se B é o mesmo para cada espécie.

Para cada par de nitratos fixou-se inicialmente um mesmo valor de B e variou-se o parâmetro C até encontrar um conjunto de parâmetros (B e C) que satisfizesse a equação (5.10) e os dados experimentais ou calculados de $\gamma_{\pm}^0$.

Para simplificar as equações resultantes da interação específica, escrevemos a equação de Debye-Huckel, $\ln \gamma_{\pm}^0$ (D-H), como:

$$\ln \gamma_{\pm}^0 \text{ (D-H)} = \frac{-|z_+z_-| A I}{1 + B I^{1/2}} \quad (5.11)$$

Aplicando-se o método da interação específica obtemos as seguintes expressões para os coeficientes de atividades médios iônicos para a mistura de eletrólitos $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{E}) - \text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{F})$, onde $M = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Zn}$ e Cu :

$$4 \ln \gamma_{\pm}(\text{E}) = 4 \ln \gamma_{\pm}^0 \text{ (D-H)}(\text{E}) + 6 m(\text{E}) + 2 m(\text{F}) C(\text{E}) + 3 m(\text{F}) C(\text{F}) \quad (5.12)$$

$$3 \ln \gamma_{\pm}(\text{F}) = 3 \ln \gamma_{\pm}^0 \text{ (D-H)}(\text{F}) + 3 m(\text{E}) + 4 m(\text{F}) C(\text{F}) + 2 m(\text{E}) C(\text{E}) \quad (5.13)$$

E para o sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{E}) - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{G})$ obtemos as expressões:

$$4 \ln \gamma_{\pm}(E) = 4 \ln \gamma_{\pm}^0(D-H)(E) + 6 m(E) + 3 m(G) C(E) + \\ + 3 m(G)C(G) \quad (5.14)$$

$$4 \ln \gamma_{\pm}(G) = 4 \ln \gamma_{\pm}^0(D-H)(G) + 3 m(E) + 6 m(G) + 3 m(E)C(E). \quad (5.15)$$

O método de interação específica é válido para soluções diluidas. Para soluções mais concentradas torna-se necessário exprimir $\ln \gamma_{\pm}$ em função de uma série de potências em m , com novos parâmetros D , E , ..., etc. Neste caso, em geral, é preci-
so conhecer dados experimentais da mistura de eletrólitos^{65,79}.
Na falta destes dados experimentais utilizamos, mesmo no caso das soluções concentradas de nitratos de cálcio ou manganês com nitrato de alumínio, o método da interação específica. Eviden-
temente os coeficientes de atividades da mistura de eletróli-
tos concentrados obtidos por este método trazem certas dúvidas.

Nas tabelas 13.3 - 13.22 são apresentados os valores dos coeficientes de atividades dos eletrólitos puros e misturados. As soluções de nitratos de ferro foram muito diluídas, de modo que não foi necessário aplicar o método de interação específi-
ca. Para o nitrato de manganês o termo C foi igual a zero. Co-
mo não houve diferenças entre os coeficientes de atividade dos eletrólitos puros e misturados para os nitratos de manganês e alumínio, utilizou-se os valores dos eletrólitos puros para es-
tes ions. No entanto, para o nitrato de alumínio, substituiu-se na eq. (5.9) a concentração (m) pela força iônica (I) ($m = I/6$) com as devidas alterações no valor de C .

6. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DAS PECTINAS

A ligação química de uma espécie i (ion, molécula neutra, complexo) em um sítio de um polieletrólito é influenciada pela ocupação de um outro sítio, pelas interações intrapoliméricas devido as proximidades entre os sítios (p. ex., pontes de hidrogênio intramoleculares), pelas interações interpoliméricas entre diferentes cadeias dos polímeros (p. ex., estrutura da "caixa de ovos" no pectinato de cálcio), pelas interações das espécies i entre si no solvente e com o solvente.

A teoria das soluções dos polieletrólitos^{80,90} baseia-se na análise das propriedades de um cilindro infinitamente longo onde as cargas são distribuídas uniformemente ao longo de sua superfície. Neste modelo de macromolécula os grupos funcionais carregados são blindados pelos pequenos ions e portanto as interações entre segmentos distantes da cadeia de poli-ion são desprezíveis. As interações entre as cadeias poliméricas, que persistem mesmo a diluição infinita, também são consideradas desprezíveis e são excluídas do cálculo da energia livre. O estado de diluição infinita refere-se ao estado de completa dissociação onde todos os poli-ions estão infinitamente separados entre si e todos os ions estão infinitamente separados dos poli-ions. Por este motivo espera-se que as propriedades reais dos polieletrólitos, determinadas nas menores concentrações possíveis de laboratório, aproximem-se das propriedades deste modelo cilíndrico a diluição infinita.

O parâmetro da densidade de carga do polieletrólito, λ , é definido por:

$$\lambda = \alpha z_p e^2 / \epsilon k T b \quad (6.1)$$

onde:

z_p = valência dos grupos carregados no polieletrólito

c = carga do próton

ϵ = constante dielétrica do solvente

k = constante de Boltzman

α = grau de dissociação do polieletrólito

b = distância média entre os grupos funcionais do polieletrólito

T = temperatura.

Se λ é maior do que a densidade de carga crítica, λ_c , onde $\lambda_c = |z_i z_p|^{-1}$ e z_i é a valência do contra-ion, estes se associam com os sítios do polieletrólito (ou na superfície do cilindro, de acordo com o modelo) até que a densidade de carga líquida no polieletrólito seja igual ao seu valor crítico. De acordo com este modelo, em soluções infinitamente diluídas, se $\lambda > \lambda_c$, todas as interações entre ions não associados e o polieletrólito mais contra-ions associados podem ser tratados pela aproximação de Debye-Huckel.

Esta teoria de soluções de polieletrólitos pode ser aplicada à titulação de um poliácido fraco com uma base forte⁸⁶⁻⁸⁸. A dissociação de um ácido carboxílico em solução aquosa conduz à expressão conhecida:

$$pH = pK + \log [(1-\alpha)/\alpha] \quad (6.2)$$

onde K é a constante de dissociação.

Para soluções diluídas o pK pode ser relacionado com a mudança na entalpia livre padrão no processo de dissociação:

$$pK = 0,4343 \Delta G^\ominus / RT \quad (6.3)$$

A titulação de um polieletrólito, ou de uma macromolécula

de uma maneira geral, mesmo abstraindo-se as interações intra- e interpoliméricas e as interações com o solvente, ocorre através de um mecanismo cooperativo. A energia necessária para remover um próton aumenta conforme se aumenta a densidade de carga do macro-ion (proporcional a α) resultante daqueles grupos funcionais que já foram titulados. Podemos supor que a constante de dissociação de um poliácido seja função de dois termos, a mudança na entalpia livre padrão intrínseca, onde neste caso todos os grupos funcionais teriam a mesma constante de dissociação intrínseca (pK_i a $\alpha = 0$) e de uma quantidade adicional de entalpia livre eletrostática, ΔG_e , necessária para remover um próton conforme se aumenta a densidade de carga^{87,88}:

$$pK(\alpha) = 0,4343 [\Delta G^\ominus + \Delta G_e(\alpha)]/RT \quad (6.4)$$

ou:

$$pK(\alpha) = pK_i + 0,4343 \Delta G_e/RT = pH + \log [(1-\alpha)/\alpha] \quad (6.5)$$

ΔG_e é igual à mudança da entalpia livre eletrostática, $G_e(\alpha)$, do macro-ion quando a sua carga é aumentada por uma unidade^{87,88}. Portanto:

$$\Delta G_e = \frac{\partial G_e(\alpha)}{\partial v} \quad (6.6)$$

onde $v = \alpha M$ é o número de grupos ionizados no macro-ion de N grupos ionizáveis. Substituindo (6.6) em (6.5) e fazendo as substituições:

$$[G_e(\alpha) \cdot N^{-1} / J(\text{mol de sitios})^{-1}] = 2,303 RT \int_0^\alpha \{pH + \log[1-\alpha]/\alpha - pK_i\} d\alpha \quad (6.7)$$

Os gráficos 14.3 - 14.5 mostram a titulação potenciométrica das pectinas, obtidas a partir dos pontos experimentais das tabelas 13.27 - 13.36. No item 9.3.2 são discutidos os resul-

tados das constantes de dissociação intrínseca e a $\alpha = 0,5$.

7. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DAS PECTINAS ATRAVÉS DE MEDIDAS VISCOSIMÉTRICAS

A massa molar média de viscosidade⁶⁷, $\bar{M}_V$, das pectinas pode ser determinada através de medidas de viscosidade de suas soluções aquosas.

O numero de viscosidade limite ou, como é comumente chamado, a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, pode ser obtido a partir da equação^{67,91}:

$$[\eta] = \lim_{C_p \rightarrow 0} \{[(t/t_0 - 1)]/[C_p/g.(100 \text{ ml})^{-1}]\} \quad (7.1)$$

onde: C_p = concentração da pectina em gramas por 100 ml da solução

t = tempo de escoamento da solução de pectina

t_0 = tempo de escoamento do solvente.

O termo $(t/t_0 - 1)$ é denominado viscosidade específica, η_{sp} , que varia linearmente com a concentração⁹²:

$$\eta_{sp}/C_p = [\eta] \exp\{k[\eta]C_p\} \quad (7.2)$$

onde k é uma constante que depende da forma e do tamanho das unidades monoméricas do polímero e das forças de coesão entre estas e as moléculas do solvente⁹³.

De (7.2):

$$\ln(\eta_{sp}/C_p) = \ln[\eta] + k[\eta]C_p . \quad (7.3)$$

A viscosidade intrínseca pode ser obtida através de um gráfico de $\ln(\eta_{sp}/C_p)$ em função de C_p , extrapolando-se C_p para zero.

A partir da equação de Mark-Houwink^{67,91}:

$$[\eta] = A \bar{M}_V^q \quad (7.4)$$

onde A e q são constantes para um determinado sistema solvente polímero.

A 25°C para as pectinas em NaCl 0,155 M⁹², $A = 1,4 \cdot 10^{-6}$ e $q = 1,34$ e portanto as massas molares médias de viscosidade podem ser calculadas. Para um polímero, com uma distribuição de massas moleculares, a massa molar média de viscosidade, $\bar{M}_V$, obtida pela eq. (7.4), seria uma média entre a massa molar média de número e de peso⁶⁷.

No item 8.7 é mostrada a determinação experimental das viscosidades. As viscosidades intrínsecas foram obtidas através da intercessão do gráfico 14.6, onde $\ln[\eta_{sp}/C_p]$ foi colocado em função de C_p , de acordo com a equação (7.3) e $\bar{M}_V$ foi obtido a partir da eq. (7.4). A tabela 13.23 apresenta os dados das medidas de viscosidade e as massas molares médias.

8. EXPERIMENTAL

Este capítulo se iniciará pela descrição da purificação da água bi-destilada utilizada em todos os experimentos, desde as preparações até as análises dos ions metálicos e também na escolha do material dos frascos utilizados no processo de troca iônica. Como poderá ser notado no desenvolvimento destes sub-itens, a precisão dos resultados depende da pureza da água e da determinação adequada das concentrações dos ions em solução, afetada não somente pelo primeiro fator mas também pela adsorção do alumínio nos frascos.

Os sub-itens seguintes tratarão da preparação, purificação, análise das amostras de pectinas e/ou pectinatos de alumínio, as medidas viscosimétricas, a determinação de concentração dos metais em equilíbrio na troca iônica com o pectinato de alumínio, a purificação dos corantes utilizados na determinação da concentração destes metais, a purificação, análise e a determinação da concentração do alumínio na troca iônica com a celulose.

8.1. Purificação da Água. Água Bi-destilada

Todo o trabalho experimental foi realizado utilizando-se água bi-destilada. Este cuidado foi necessário porque a concentração de um dos metais (alumínio ou ferro), determinada espectrofotometricamente no intervalo $(10^{-4} - 10^{-5})M$ poderia ser perturbada por eventuais traços destes, frequentes na água destilada usual dos laboratórios (obtidos em alambiques metálicos) ou também por traços de outros metais, como por exemplo o cobre. Além disto na preparação e purificação das amostras de pectinas ou pectinatos de alumínio, estes metais poderiam fi-

car ligados aos sítios ativos das pectinas.

A água destilada foi novamente destilada na presença de permanganato em meio básico para degradar possíveis impurezas orgânicas. Para evitar um super aquecimento borbulhou-se ar no balão de destilação, previamente tratado em um frasco lavador contendo também permanganato em meio básico. Utilizou-se uma aparelhagem de vidro borosilicato, com um balão de 12 l, uma coluna de 40 cm e um refrigerante de bolas. Esta aparelhagem somente foi utilizada para este fim e para a água bidestilada, livre de gás carbônico, obteve-se uma condutância específica de $3,0 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

8.2. A Adsorção do Alumínio no Vidro. A Determinação do Material do Frasco para a Troca Iônica

Além da pureza da água, um outro fator que pode conduzir a erros nas medidas das concentrações dos metais em solução é a adsorção dos ions alumínio e ferro nas paredes dos frascos onde se realiza o experimento. Como a concentração em equilíbrio destes ions é muito pequena ($10^{-4} - 10^{-5}$)M, esta adsorção pode ser muito significativa.

Inicialmente analisou-se a adsorção de uma solução de nitrato de alumínio em frascos de vidro borosilicato. Preparou-se uma solução $1,5 \times 10^{-4}$ M deste sal, padronizado espectrofotometricamente ($\lambda = 570 \text{ nm}$), por uma solução de zinco conforme o item 8.6.1. Vinte ml desta solução (pipeta calibrada) foram colocados em um erlenmeyer (50 ml) de borosilicato. Agitou-se periodicamente o frasco durante dez minutos. Retirou-se uma amostra de 10 ml (pipeta calibrada) da solução do erlenmeyer e titulou-se espectrofotometricamente utilizando-se zinco padrão.

As pipetas foram sucessivamente lavadas com as respectivas soluções, procurando-se desta maneira eliminar as possíveis adsorções no processo de transferência. Obteve-se uma concentração de $0,74 \cdot 10^{-4}$ M de ions alumínio no frasco erlenmeyer, revelando que 50% deste ion, naquela concentração inicial, foi adsorvido por aquele frasco de vidro borosilicato. O ion alumínio foi totalmente desorvido do frasco pela adição de ácido clorídrico 0,01 M.

Posteriormente analisou-se a adsorção de uma solução de nitrato de alumínio em frascos de polietileno. Após um tempo de quatro horas em equilíbrio não se observou a adsorção dos ions alumínio nos frascos de polietileno.

Repetiu-se o experimento para se analisar o comportamento do ferro com os frascos de polietileno, não se observando também neste caso qualquer adsorção. As soluções de nitrato de ferro foram analisadas espectrofotometricamente através de ortofenantrolina (vide item 8.8.2).

A partir destas observações foram tomados os seguintes cuidados durante os experimentos: as pipetas ou buretas, utilizadas nas transferências, foram sempre lavadas três vezes com as soluções em análise. Desta forma o material de vidro ficava saturado com a adsorção rápida do alumínio e/ou do ferro. Quando o frasco utilizado para a análise envolvia balões de borosilicato (por exemplo, análise espectrofotométrica dos ions após o equilíbrio de troca iônica) adicionava-se 1,0 ml de ácido nítrico 0,01 M após a transferência das soluções contendo estes ions e a seguir, pela ordem, o corante e a solução tampão. Este procedimento evitava a adsorção do alumínio ou ferro no vidro, não apenas pela sua desorção após a adição do ácido nítrico mas também pela sua forte ligação com o corante e pela alta

concentração do sódio (utilizado na solução tampão) em relação ao alumínio ou ferro, competindo com os sítios do vidro de borosilicato.

No equilíbrio de troca iônica entre o pectinato de alumínio e os nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro(III) utilizou-se frascos de polietileno (vide item 8.8). Como estes não adsorvem o alumínio e o ferro, os cuidados experimentais envolveram a transferência das soluções e a adição dos reagentes para a análise espectrofotométrica conforme descrito anteriormente.

No equilíbrio de troca iônica entre as soluções de nitrato de alumínio e os sítios ativos da celulose (vide item 8.12) utilizou-se um frasco erlenmeyer de ~500 ml. Neste caso a concentração inicial de alumínio foi determinada espectrofotometricamente após a adição da solução de nitrato no erlenmeyer. Assim, ocorreu uma saturação dos sítios do vidro de borosilicato pelos ions alumínio antes de se iniciar a troca iônica pela adição de quantidades conhecidas de celulose.

8.3. Preparação e Purificação das Amostras das Pectinas

8.3.1. Purificação da Pectina Original

A pectina original (pectina cítrica, ácido poligalacturônico parcialmente metilado, sem sacarose ou outros açúcares, Sigma, artigo pg. 135), finamente dividida, foi purificada por extração de suas impurezas com uma solução etanol (60%) -água-HCl (0,5 M)^{6,10}. A pectina é insolúvel neste meio, não ocorrendo portanto a formação do gel e consequentemente facilitando a extração de suas impurezas. A mistura foi agitada vigorosamente e filtrada por sucção. Esta extração foi repetida

até que o sobrenadante se tornasse incolor (inicialmente apresentava uma coloração amarela). O ácido foi eliminado lavando a mistura várias vezes com etanol (60%)-água e finalmente com etanol 96%. O ácido foi detectado no sobrenadante utilizando-se nitrato de prata.

A pectina foi secada no vácuo a uma temperatura inferior a 60°C . A análise da amostra (vide item 8.5) revelou que a pectina original (amostra 2 da tabela 13.1) é $(63,8 \pm 0,3)\%$ metil esterificada. O gráfico 14.15 mostra a titulação potenciométrica desta amostra de pectina antes e após a sua purificação.

8.3.2. Metilação da Pectina Purificada

A pectina original foi metilada no estado sólido, a 0°C e em uma solução metanólica contendo ácido sulfúrico (2N)²⁰. Após 88 horas (amostra 1 da tabela 13.1) a pectina metilada foi lavada inicialmente com metanol e posteriormente com etanol-água (conforme item 8.3.1) até a eliminação do sulfato, detectado no sobrenadante com uma solução de nitrato de bário.

8.3.3. Demetilação da Pectina Purificada

A pectina original foi dissolvida em água e demetilada a 4°C em uma solução aquosa de hidróxido e cloreto de sódio (0,1 M)²². Durante a demetilação o pH foi mantido constante (pH = 10,0). Após 40 e 80 minutos (amostras 3 e 4 respectivamente da tabela 13.1) o pH foi diminuído para o valor de 3,0 pela adição de ácido clorídrico diluído e a pectina foi precipitada pela adição de etanol. O gel de ácido pectínico foi filtrado e lavado por uma mistura de etanol-água até a completa e

liminação do cloreto, conforme o item 8.3.1.

8.4. Preparação das Amostras dos Pectinatos de Alumínio

As amostras das pectinas foram dissolvidas em água (solução contendo 0,4% da pectina) e o pH foi ajustado a 3,8 com a adição de hidróxido de sódio. A estas adicionou-se lentamente uma solução 0,1 M de cloreto de alumínio até não mais se formar o gel de pectinato de alumínio⁹⁴. Durante a adição da solução de nitrato de alumínio o pH diminuiu devido a substituição dos prótons das pectinas pelo alumínio da solução. Isto foi contornado pela adição periódica de hidróxido de sódio à mistura contendo o gel e a pectina dissolvida e desta maneira elevando periodicamente o pH ao valor de 3,8.

A solução foi filtrada e o gel foi lavado com água até o completo desaparecimento do cloreto no sobrenadante. Os pectinatos de alumínio foram secados no vácuo em presença de hidróxido de potássio sólido, posteriormente triturados e novamente colocados no vácuo em presença de hidróxido de potássio sólido, obtendo-se desta maneira pectinatos de alumínio finamente divididos e secos.

8.5. Análise das Amostras das Pectinas

8.5.1. Determinação dos Grupos Carboxílicos

Livres e Metilados

A determinação dos grupos carboxílicos livres e dos grupos carboxílicos metilados foi efetuada através de titulação potenciométrica utilizando-se uma solução 0,1 M de hidróxido de sódio⁹⁵.

Aproximadamente 0,1 g de pectina foi dissolvida em 50 ml de água, adicionou-se uma camada de tolueno para impedir a entrada de CO₂ ambiente e titulou-se a solução com hidróxido de sódio 0,1 M, acompanhando-se o curso da titulação com um pHmetro (pH-meter E 520, eletrodo de vidro combinado, Metrohm Herisau).

Após o ponto final (pH entre 7,0 e 8,0, vide gráfico 14.15) adicionou-se um excesso de hidróxido de sódio e esperou-se uma hora para permitir que todos os grupos carboxílicos metilados reagissem com o hidróxido. Titulou-se então o excesso deste com ácido clorídrico 0,1 M. A tabela 13.1 mostra os resultados das análises dos grupos carboxílicos livres para as quatro amostras de pectinas.

Para cada amostra de pectina foram feitas duas análises. O valor médio para as quatro amostras é $(4,23 \pm 0,04) \times 10^{-3}$ moles de grupos carboxílicos livres e metilados por grama de pectina.

8.5.2. Determinação das Constantes de Dissociação das Pectinas através de Titulação Potenciométrica

As carboxilas protonadas das amostras de pectinas foram tituladas potenciometricamente conforme a descrição no item 8.5.1, pesando-se (0,06 - 0,24) g de pectina, dependendo da amostra. Nas tabelas 13.27 - 13.36 são apresentados os dados da titulação bem como os valores obtidos de pK, calculados a partir das determinações experimentais de pH e pelas equações abaixo:

$$pK = pH - \log((COO^-)/(COOH)) \quad (8.1)$$

$$(COO^-) = (B) + (H^+) + (OH^-) \approx (B) + (H^+) \quad (8.2)$$

$$(B) = M(B) \cdot V/V_i + V \quad (8.3)$$

$$(\text{COOH}) = (\text{COOH})_i - (\text{COO}^-) \quad (8.4)$$

$$(\text{COOH})_i = C_p \cdot V_i/(V_i + V) \quad (8.5)$$

onde (COOH) e (COO^-) representam as concentrações em equilíbrio das carboxilas protonadas e dissociadas, V_i e V o volume inicial da solução e o volume da base adicionada, $M(B)$ a concentração inicial da base (0,1 M), (B) a concentração hipotética da base adicionada após a "diluição", C_p a concentração total dos grupos carboxílicos e $(\text{COOH})_i$ a concentração hipotética total das carboxilas após a "diluição" com a base. Na tabela 9.3.1 são mostrados os valores de pK ($\alpha = 0,5$), obtidos a partir dos gráficos 14.3 - 14.5.

8.6. Análise das Amostras dos Pectinatos de Alumínio

8.6.1. Análise da Quantidade de Alumínio nos Pectinatos

A análise do alumínio nas amostras dos pectinatos foi realizada inicialmente através da análise gravimétrica⁹⁴ (apenas a amostra original) e posteriormente por EDTA (todas as amostras).

Análise gravimétrica

Aproximadamente 1,0 g do pectinato de alumínio seco (amostra 2 da tabela 13.1) foi carbonizada em uma mufla a 1200°C e o óxido de alumínio resultante foi então pesado.

Para duas análises obteve-se $(1,35 \pm 0,07) \times 10^{-3}$ moles de alumínio por grama de pectinato de alumínio.

Análise por EDTA

A análise gravimétrica é muito demorada e além dis-

to é necessário utilizar uma quantidade muito grande de pectinato para se obter uma quantidade de óxido de alumínio cujos resultados sejam precisos.

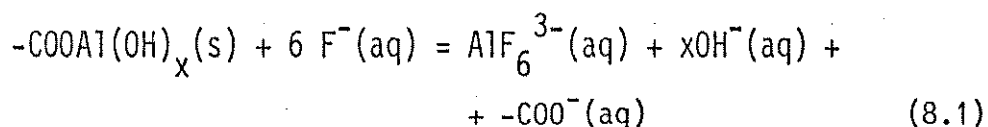
Para contornar estes problemas procuramos desenvolver uma análise mais rápida e envolvendo uma quantidade menor de pectinato através da determinação do alumínio com EDTA.

Dissolveu-se aproximadamente 0,1 g de pectinato de alumínio em um excesso de EDTA 0,01 M. Após a dissolução adicionou-se solução tampão (acetato de sódio-ácido acético, pH = 5,0) e o excesso de EDTA foi titulado espectrofotometricamente (Espectrocolorímetro E 1009, Metrohm Herisau) com uma solução de zinco padrão⁹⁶. A tabela 13.1 apresenta os resultados de análise do alumínio nas quatro amostras de pectinatos.

8.6.2. Análise da Relação Al:OH nos Pectinatos - Determinação da Quantidade de Hidróxido ligado ao Alumínio nos Pectinatos

É importante determinar a relação Al:OH nos pectinatos para se conhecer qual a espécie de alumínio (ion livre ou hidrolisado) que está ligada com as carboxilas não metiladas das pectinas.

A uma amostra de 0,1 g de pectinato de alumínio adicionou-se um excesso de uma solução de fluoreto de potássio, acidulada com um excesso de uma solução padrão de ácido clorídrico (0,1 M), ocorrendo a reação⁹⁴:



Titulou-se potenciomêtricamente o excesso do ácido

com uma solução padrão de hidróxido de sódio (0,1 M), determinando desta maneira a quantidade de hidroxilas ligadas aos ions alumínio e portanto a relação Al:OH. A tabela 13.1 apresenta o número de moles de hidroxila por grama de pectinato de alumínio bem como as relações Al:OH.

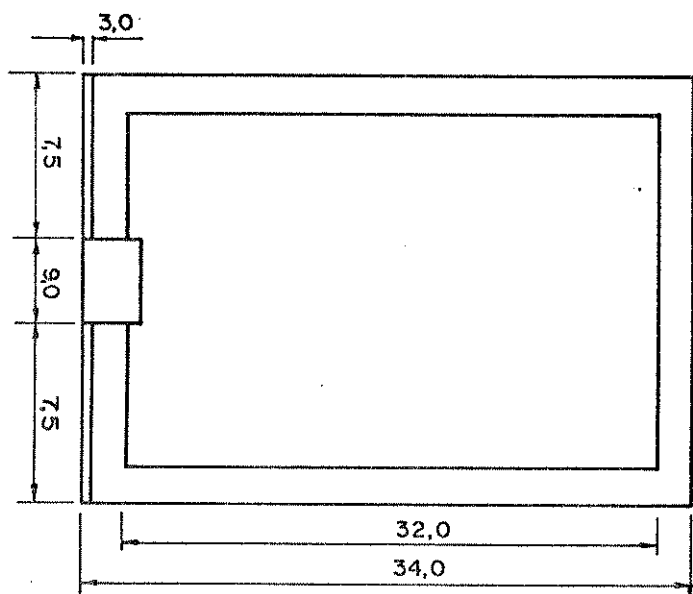
8.7. Determinação da Massa Molar Média das Pectinas através de Medidas Viscosimétricas

As massas molares médias das pectinas foram obtidas através de medidas viscosimétricas, utilizando-se viscosímetros de Ostwald.

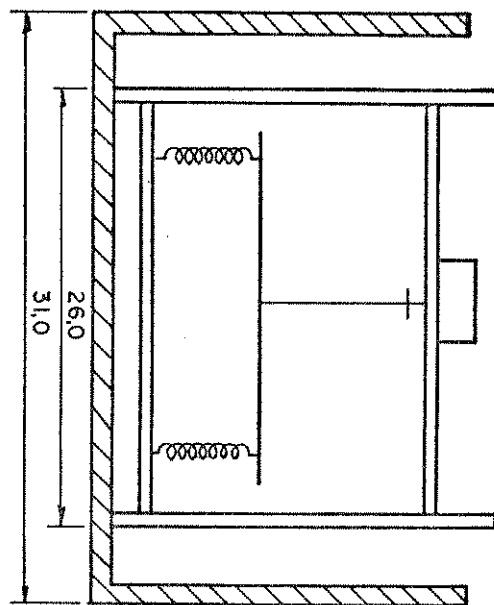
As concentrações de pectinas utilizadas nas medidas viscosimétricas foram 0,2; 0,15; 0,10 e 0,05 gramas por 100 ml de solução. Cada uma destas amostras foi dissolvida em solução de cloreto de sódio 0,155 M⁹². A determinação da massa molar a partir de medidas viscosimétricas é válida se tais medidas não forem influenciadas por efeitos de carga e por agregação das moléculas. Nas pectinas, conforme vimos anteriormente, o efeito da carga nas propriedades são importantes. Sais, tais como cloreto de sódio, reduzem este efeito de carga^{91,92} e desta forma os resultados obtidos são confiáveis. A tabela 13.23 apresenta os dados das medidas de viscosidade e as massas moleculares médias.

8.8. Determinação da Concentração dos Metais em Equilíbrio na Troca Iônica com os Pectinatos

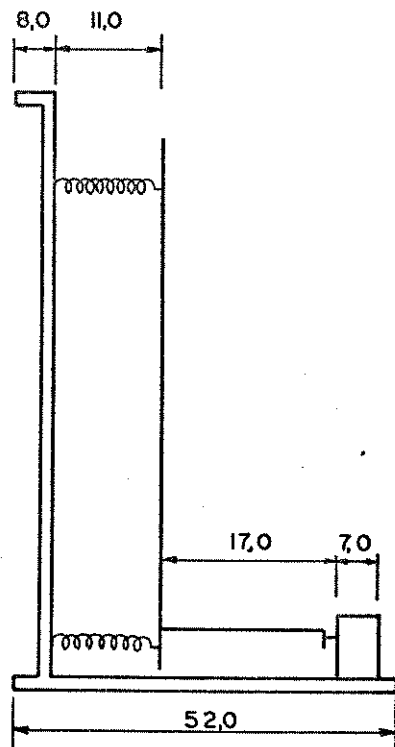
A troca iônica entre os pectinatos de alumínio e os metais foi efetuada a $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$. Construiu-se um agitador mecânico (figura 8) cujo eixo excêntrico permite a agitação das fa



PLANTA



ELEVACÃO



LATERAL

Fig. 8
AGITADOR MECANICO PARA
A TROCA IÔNICA

ses líquida e sólida contidas nos frascos de polietileno (30 ml) que não são mostradas na figura. Estes frascos são presos a mesa do agitador através de ganchos de aço e de elástico. O sistema como um todo ficou imerso em um banho de água termostizado a $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$. Em um experimento a parte observou-se que os frascos de polietileno ficavam totalmente vedados não permitindo a entrada de água pelas tampas quando completamente imersos.

Para cada amostra de pectinato de alumínio (amostras 1 a 4) preparou-se seis a oito soluções de nitrato metálico com diferentes concentrações iniciais, perfazendo um total de 24 a 32 frascos na plataforma do agitador. Periodicamente analisava-se a concentração do alumínio em solução (ou do ferro, no caso da troca iônica com este metal) para se determinar o tempo necessário à troca iônica. No gráfico 14.14 a concentração do metal (Al ou Fe) em solução aquosa é colocada em função do tempo. A partir destes experimentos utilizou-se os seguintes tempos na troca iônica com os nitratos metálicos: Fe (5 hs), Cu (12 hs), Zn (20 hs), Mn (50 hs) e Ca (70 hs).

As análises dos metais em solução e na fase sólida, que estão descritas nos itens 8.8.1. e 8.8.2, foram efetuadas em duplicata perfazendo um total, de aproximadamente 450 análises (considerando uma média de sete concentrações iniciais (ou sete frascos) para cada ion metálico). Nas tabelas 13.3 - 13.22 são mostrados os valores das concentrações dos metais em equilíbrio nas duas fases.

8.8.1. Determinação da Concentração dos Metais na Troca Iônica entre os Pectinatos de Alumínio e Nitratos de Cálcio, Manganês, Zinco e Cobre

Na troca iônica entre este par de ions determinou-se a concentração dos metais em ambas as fases. Esperou-se a decantação da fase sólida e retirou-se alíquotas da fase aquosa com pipetas previamente calibradas. Nesta fase o alumínio era analisado espectrofotometricamente (Espectrofotômetro de mono-feixe, PMQ II, Carl Zeiss) utilizando-se diversos corantes, dependendo do par de metais que eram trocados entre si. Na troca entre o pectinato de alumínio e cálcio, o alumínio em solução aquosa foi determinado por eriocromocianina-R⁹⁸, na troca com zinco e manganês o alumínio foi determinado por cromoazurol-S⁹⁹ e na troca com o cobre o alumínio foi determinado por aluminon¹⁰¹. Neste caso o cobre foi preliminarmente eliminado da solução (acidificada com ácido clorídrico) borbulhando-se sulfeto de hidrogênio. O sulfeto de cobre foi filtrado e lavado com uma solução de sulfeto de hidrogênio acidificada com ácido clorídrico para evitar a oxidação do sulfeto a sulfato solúvel quando úmido e exposto ao ar¹⁰⁰.

Após a determinação da concentração dos metais na fase aquosa passou-se à análise dos mesmos na fase sólida. Esta foi separada por filtração, lavando-a diversas vezes com água. O pectinato, que contém após a troca uma mistura de metais, foi dissolvido utilizando-se um excesso de EDTA. Este excesso foi titulado espectrofotometricamente com uma solução de zinco padrão, conforme o item 8.6.1, conhecendo-se assim a concentração total dos metais nesta fase. A igualdade entre o número total de moles dos dois metais na fase sólida e o núme-

ro de moles de alumínio inicial, anterior a troca, conhecido a través de pesagem (balança Mettler, H54AR) do pectinato de alumínio, indica uma estequiometria 1:1. Em caso contrário indica uma outra estequiometria, facilmente determinada pelos resultados.

Conhecendo-se o número inicial de moles de alumínio na fase sólida anterior à troca, a concentração inicial do metal que irá trocar o alumínio no pectinato, a concentração do alumínio em equilíbrio e a estequiometria da reação pode-se calcular a concentração dos metais nas duas fases, obtendo-se a constante de equilíbrio, conforme descrição anterior. Considerando-se a expressão geral (2.1) de equilíbrio podemos obter todos os termos necessários para a expressão (4.11):

$$n(\text{Al}) = n_i(\text{Al}) - \bar{C}(\text{Al}) \cdot V \quad (8.6)$$

$$n(\text{M}) = 1/(z-i) \cdot \bar{C}(\text{Al}) \cdot V \quad (8.7)$$

$$\bar{C}(\text{M}) = \bar{C}_i(\text{M}) - 1/(z-i) \bar{C}(\text{Al}) \quad (8.8)$$

$$X(\text{Al}) = \frac{n(\text{Al})}{n(\text{Al}) + (z-i)n(\text{M})} \quad (8.9)$$

$$X(\text{M}) = \frac{(z-i)n(\text{M})}{n(\text{Al}) + (z-i)n(\text{M})} \quad (8.10)$$

onde:

$n_i(\text{Al})$ = número inicial de moles de alumínio no pectinato
antes da troca

$n(\text{M})$ = número de moles do metal M em equilíbrio no pectinato

$\bar{C}_i(\text{M})$ = concentração molar inicial do metal na fase aquosa

$\bar{C}(\text{M})$ = concentração molar do metal em equilíbrio na fase
aquosa.

8.8.2. Determinação da Concentração dos Metais na Troca Iônica entre o Pectinato de Alumínio e Nitrato de Ferro (III)

A dissolução do pectinato com EDTA, contendo a mistura de alumínio e ferro se mostrou bastante lenta, relacionada diretamente com a concentração do ferro (III) na fase sólida. Conforme se pode observar pelos resultados das constantes de equilíbrio da tabela 13.1, isto está relacionado com a forte interação dos sítios ativos das pectinas com este ion. Por outro lado a troca iônica entre este par de ions envolveu pequenas concentrações iniciais das soluções de nitrato de ferro (III) e além disto a quantidade trocada foi suficiente para permitir resultados exatos e precisos na titulação espectrofotométrica com EDTA das soluções contendo a mistura do alumínio e do ferro após o equilíbrio ter sido atingido. A exatidão foi observada após a separação da fase sólida e líquida (a menor concentração da amostra 2, conforme tabela 13.8), dissolução da fase sólida com excesso de EDTA e titulação espectrofotométrica deste excesso com solução de zinco padrão e comparação destes resultados com a titulação dos metais em solução. E a precisão, pela titulação de duas alíquotas da mesma amostra.

Na fase aquosa o ferro foi de início determinado espectrofotometricamente através de ortofenantrolina⁹⁷, reduzindo-se o Fe^{3+} a Fe^{2+} com ácido ascórbico. Posteriormente pipetou-se volumes conhecidos das soluções, adicionou-se um excesso de EDTA e titulou-se espectrofotometricamente este excesso com solução de zinco padrão. Novamente, conhecendo-se as concentrações iniciais das soluções de nitrato de ferro (III) e o número inicial de moles de alumínio na fase sólida anterior a

troca e as concentrações destes metais em equilíbrio na solução pode-se obter a estequiometria da troca iônica e calcular as concentrações na fase sólida através de um sistema de equações semelhante a (8.6) - (8.10) e obter-se as constantes de equilíbrio (K_c e K) conforme descrição anterior.

8.9. Preparação e Purificação dos Corantes Utilizados na Determinação das Concentrações dos Metais

Conforme os resultados de trabalhos anteriores¹⁰¹⁻¹⁰⁵ os corantes comerciais, aluminon, cromoazurol-S e eriocromocianina-R se mostraram bastante impuros. Portanto, torna-se necessário purificá-los antes de utilizá-los na determinação das concentrações de alumínio em equilíbrio na fase aquosa. Este item tratará da purificação destes corantes.

8.9.1. Preparação do Aluminon

Ao se utilizar aluminon comercial (sal de amônio do ácido aurintricarboxílico) para se determinar a concentração de metais é necessário utilizar estabilizantes, tais como gelatina ou goma arábica, evitando desta maneira a precipitação do complexo aluminon-metal¹⁰¹. Evidentemente a introdução destes componentes no sistema em análise pode introduzir erros, principalmente quando se deseja obter resultados de grande exatidão e precisão.

A preparação do aluminon envolve a preparação inicial do ácido metilenodisalisílico, que pode sofrer uma polimerização, sendo os produtos desta responsáveis pela instabilidade do aluminon e daí a necessidade de se utilizar os estabilizantes descritos anteriormente.

Preparação do ácido metileno-disalisílico

40,0 g de ácido salisílico e 3,5 g de trioxano foram adicionados separadamente a 50,0 ml de ácido acético glacial, previamente resfriado a 5°C ¹⁰¹. Esta mistura foi aquecida a 95°C , retirou-se a fonte de calor e adicionou-se lentamente à mesma, com contínua agitação, uma solução contendo 1,0 ml de ácido sulfúrico e 5,0 ml de ácido acético glacial. Após 5 minutos a mistura final foi adicionada à 2,0 litros de água bi-distilada e filtrada. O precipitado foi lavado e posteriormente adicionado à 200,0 ml de uma mistura de igual volume de ácido acético glacial e água bi-distilada. A solução foi filtrada e o precipitado lavado sucessivas vezes até a completa eliminação do ácido acético e então secado no vácuo.

Nesta preparação obteve-se um ácido metileno disalisílico com uma massa molar média de $300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ calculado pelos resultados obtidos por titulação potenciométrica dos prótons com hidróxido de sódio. A massa molar deste ácido é $288 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. No entanto pode-se utilizar um produto com uma massa molar média $< 310 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ para se obter o aluminon com um grau de pureza que se torna desnecessário utilizar os estabilizantes¹⁰¹.

Preparação do aluminon a partir do ácido metileno disalisílico

5,0 g de nitrito de sódio foi adicionado lentamente a 35,0 ml de ácido sulfúrico resfriado a -2°C , evitando a evolução de óxidos de nitrogênio. Adicionou-se à metade desta solução pequenas porções de uma mistura sólida contendo 10,0 g de ácido metileno disalisílico, conforme preparação anterior e

ácido salicílico. A adição foi lenta suficiente para impedir que a temperatura superasse 5°C . A mistura final foi mantida em um banho de gelo por uma hora¹⁰¹⁻¹⁰².

A seguir adicionou-se àquela mistura a outra metade da solução contendo nitrito de sódio e ácido sulfúrico, previamente resfriada a -2°C . Após uma hora o banho de gelo foi removido e a mistura ficou reagindo durante doze horas a temperatura ambiente, sendo posteriormente adicionada lentamente e com contínua agitação à 2,0 l de água bi-destilada, resfriada a -2°C . O precipitado foi separado e novamente adicionado à 500 ml de água bi-destilada, novamente filtrado e lavado sucessivamente com água bi-destilada e secado a vácuo.

A titulação potenciométrica revelou um aluminon com uma pureza de 94,0%.

8.9.2. Purificação do Cromoazurol-S

A análise de amostras comerciais ("Merck" e "Fluka") de cromoazurol-S mostrou que a soma de todas as impurezas (sulfato de sódio, impurezas insolúveis) e água de cristalização pode exceder a 40%¹⁰³. Torna-se portanto necessário purificar este corante se se deseja obter resultados precisos.

2,0 g do material comercial ("Merck", sal de sódio) foi dissolvido em 20,0 ml de água bi-destilada e a solução foi filtrada. Adicionou-se ao filtrado, com alguma agitação, 4,2 ml de ácido clorídrico concentrado. O corante precipitado foi filtrado, lavado com ácido clorídrico 2 M e secado no vácuo em um dessecador na presença de hidróxido de potássio¹⁰³.

O composto puro contém duas moléculas de água de cristalização e massa molar de 605 g mol^{-1} . A titulação poten

ciométrica do composto mostrou um grau de pureza de 96,5%.

8.9.3. Purificação da Eriocromocianina-R

A análise de uma amostra comercial de eriocromo - cianina-R ("Merck", sal de sódio) revelou que a mesma possui algumas impurezas metálicas (principalmente manganês e níquel) bem como um excesso de sulfato em relação ao valor teórico^{104, 105}.

2,0 g do material comercial ("Merck", sal de sódio) foi dissolvido em 30,0 ml de água bi-destilada, a solução foi filtrada, esfriada a -2°C e adicionou-se à mesma 20,0 ml de ácido clorídrico concentrado.

Após uma hora o corante foi filtrado, lavado com ácido clorídrico (1:1) e secado no vácuo em um dessecador com hidróxido de potássio^{104, 105}. A titulação potenciométrica do corante purificado mostrou um grau de pureza de 96,0%.

8.10. Purificação da Celulose

A celulose (celulose natural microcristalina, para cromatografia em coluna, E. Merck, artigo 2331) finamente dividida, foi lavada sucessivas vezes com ácido clorídrico 0,1 M e posteriormente com água bi-destilada até a completa eliminação do cloreto¹⁰⁶. Nesta purificação se eliminou possíveis íons metálicos ligados às carboxilas da celulose.

8.11. Determinação dos Grupos Carboxílicos da Celulose

Os grupos carboxílicos da celulose foram determinados através da troca iônica dos íons cálcio com os prótons das car-

boxilas⁹⁴. Esta análise é demorada e por isso utilizamos a titulação condutométrica, não encontrada na literatura, para se determinar estes sítios ativos da celulose.

8.11.1. Determinação através do Cálcio

~1,0 g de celulose purificada foi adicionada à uma solução 10 mM de cloreto de cálcio e a mistura foi agitada durante 30 minutos. O sobrenadante foi filtrado e a celulose foi lavada por três vezes com cloreto de cálcio e com água bi-destilada¹⁰⁶.

Após a eliminação do cloreto a amostra foi novamente lavada com ácido clorídrico 0,1 M e o cálcio no sobrenadante foi determinado por absorção atômica (Espectrofotômetro de absorção atômica, FMD3, Carl Zeiss). Para uma média de cinco análises obteve-se $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ moles de carboxilas por grama de celulose.

8.11.2. Determinação através de Titulação Condutométrica

~5,0 g de celulose purificada foi adicionada em ~100,0 ml de água bi-destilada, previamente fervida para eliminar o CO₂ e titulada condutometricamente ("Kondusktoskop E365B, Metrohm Herisau) com NaOH 0,02 M.

Passou-se uma corrente de nitrogênio acima da mistura contendo a celulose para se evitar a entrada de CO₂ e para se obter uma melhor estabilidade nas medidas de condutância o agitador magnético era desligado.

A tabela 13.26 mostra os dados da titulação condutométrica e o gráfico 14.1 mostra a titulação condutométrica para uma das amostras. Para uma média de duas amostras obte-

be-se $(3,49 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$ moles de carboxila por grama de celulose.

8.12. Determinação da Concentração do Alumínio na Troca Iônica com a Celulose

A troca iônica entre a celulose e soluções de nitrato de alumínio foi efetuada em um banho termostatzado a $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$. A concentração inicial de alumínio foi determinada espectrofotometricamente, utilizando-se a eriocromocianina-R como complexo e após a adição da solução de nitrato no frasco erlenmeyer (~500 ml), devido a adsorção do alumínio no vidro (vide item 8.2). Por este mesmo motivo a pipeta era lavada três vezes com a solução de nitrato e nestas condições a concentração de alumínio era constante (duas alíquotas).

Quantidades conhecidas de celulose purificada foram adicionadas sucessivamente no erlenmeyer contendo a solução de nitrato de alumínio. A cada adição de celulose e após 20 minutos as duas fases eram separadas; a própria pipeta tinha uma junta esmerilhada que era acoplada à outra junta contendo uma placa porosa. Este sistema, pipeta placa-porosa, era também lavado três vezes, permitindo a saturação dos sítios do vidro de borosilicato pelos ions alumínio. Em um experimento separado observou-se que a troca iônica era rápida; entre 15-150 minutos a concentração do alumínio na fase aquosa permaneceu constante. Toda a parte cônica e até a metade da parte reta do erlenmeyer permanecia submersa no banho termostatzado. A mistura das duas fases era efetuada por um agitador magnético submerso na água.

Os dados da interação do alumínio com a celulose estão na

tabela 13.25. E os resultados desta interação são apresentados na tabela 9.1.1 e no gráfico 14.2.

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1. Troca Iônica entre nitrato de Alumínio e Celulose

Os valores obtidos na titulação condutométrica dos grupos carboxílicos da celulose (vide item 8.11.1 e 8.11.2) com uma base forte mostraram que este método é adequado para a determinação destes grupos funcionais. Além de ser rápido, o ponto final das titulações foi nítido (vide gráfico 14.1), as duas medidas foram precisas $((3,49 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$ moles - COOH/g celulose) e compatíveis com o resultado da análise das carboxilas $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ moles COOH/g celulose) saturando-as com cálcio¹⁰⁶ e analisando-o através de absorção atômica.

A tabela 9.1.1 contém os resultados da troca iônica entre celulose e nitrato de alumínio em solução aquosa em função do pH. Pela inclinação do gráfico 14.2, cujos dados experimentais são apresentados na tabela 13.25, obteve-se o número de moles de alumínio na fase sólida ($n(\text{Al})$) por grama celulose.

TABELA 9.1.1. Troca iônica entre nitrato de alumínio e celulose em função do pH.

pH	$\frac{n(\text{Al}) \cdot 10^6}{\text{g. celulose}}$
2,75 - 2,82	0,00
3,82 - 3,90	$(2,26 \pm 0,03)$
4,75 - 4,88 (pH natural)	$(3,40 \pm 0,01)$
5,03 - 5,07	$(2,90 \pm 0,5)$
5,3 - 5,4	0,00

Pela tabela 9.1.1 observa-se que a troca iônica ocorre a uma maior extensão no pH natural. Neste pH o número de moles de alumínio ligado à fase sólida coincide com o número de moles das carboxilas da celulose, indicando que é a espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ que interage com estes sítios ativos. A linearidade do gráfico 14.2 e o excesso de alumínio em solução (em relação às carboxilas da celulose) também mostram que a carboxila é o único sítio ativo disponível para a ligação do alumínio.

A troca iônica foi bastante afetada pela mudança de pH do meio. Ocorreu uma diminuição do número de moles de alumínio ligado à carboxila, quando se diminuiu o pH (3,82 - 3,90) ou quando o aumentou (5,03 - 5,07). Em um extremo (2,75 - 2,82) o alumínio não conseguiu substituir os prótons enquanto no outro (5,3 - 5,4) duas alternativas foram possíveis: a não substituição dos prótons pela pequena quantidade de alumínio na mistura (vide tabela 13.25) e/ou a co-precipitação de hidróxido de alumínio pela adição de celulose na solução de nitrato de alumínio. Na adição de hidróxido de sódio, necessária para elevar o pH para o valor de 5,3, ocorreu a precipitação do hidróxido de alumínio, não visível a olho nu, porém notado pela determinação espectrofotométrica do alumínio com eriocromocianina- R^{98} , antes e após a adição do hidróxido. Isto explica a pequena concentração do alumínio antes da adição da celulose e no pH = 5,4, ~40% do alumínio total está na forma de $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, ~30% na forma de Al^{3+} , ~20% na forma de $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e ~10% na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3^{107}$. ($I = 6 \cdot 10^{-5}$ molal). Estes fatores favorecem a hipótese da co-precipitação do hidróxido de alumínio pela adição de celulose.

9.2. Análise das Amostras das Pectinas

A tabela 9.2.1 mostra os resultados das preparações, análise e massa molar média viscosimétrica ($\bar{M}_V$) das amostras das pectinas (vide especificações no item 8). A análise potenciométrica revelou $(4,23 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$ moles de grupos carboxílicos (metilados e não metilados) por grama de pectina. A amostra 2 é a pectina original purificada.

TABELA 9.2.1. Preparações, análise e massa molar média das amostras de pectinas.

Amostra	$\frac{n(-\text{COOH}) \cdot 10^3}{\text{g pectina}}$	GM	$\bar{M}_V$	$\frac{n(-\text{COO}^-) \cdot 10^3}{\text{g PAI}}$
1	$1,151 \pm 0,008$	$0,727 \pm 0,003$	74300 ± 1200	$1,077 \pm 0,008$
2	$1,535 \pm 0,006$	$0,638 \pm 0,003$	69200 ± 550	$1,406 \pm 0,006$
3	$2,124 \pm 0,003$	$0,498 \pm 0,005$	61400 ± 550	$1,884 \pm 0,003$
4	$2,52 \pm 0,02$	$0,406 \pm 0,003$	56100 ± 700	$2,19 \pm 0,02$

PAI $\equiv$ Pectinato de alumínio.

$-\text{COOH} \equiv$ Carboxila não metilada na pectina.

$n(-\text{COO}^-) \equiv$ Nº de moles de sítios carboxílicos nos pectinatos ocupados pelo $\text{Al}(\text{OH})_2^+$.

No gráfico 14.6 a massa molar média de cada amostra de pectina foi colocada em função do grau de metilação. A relação linear entre $\bar{M}_V$ e GM indica que nas reações de metilação ou demetilação das pectinas não ocorreu quebra da cadeia polimérica ou o cruzamento das ligações. Na determinação da atividade do ion cálcio em soluções de pectinato de cálcio, a esterificação das pectinas e a desesterificação alcalina provocaram uma quebra aleatória de algumas ligações glicosídicas na cadeia poligalac-

turônica, tendo como consequência uma redução na massa molar média das pectinas⁹⁵. Neste caso não se observou uma relação linear entre $\bar{M}_v$ e GM.

A relação $n(-\text{COO}^-/\text{g PAI})$ foi calculada considerando-se o aumento de peso das amostras devido a substituição dos prótons das carboxilas não metiladas por $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Por exemplo, para a amostra 4:

$$\begin{array}{l} 2,52 \times 10^{-3} \text{ moles } (-\text{COOH}) \rightarrow 1,0 \text{ g pectina} \rightarrow 1,151 \text{ g PAI} \\ 2,19 \times 10^{-3} \text{ moles } (-\text{COO}^-) \quad \quad \quad + \quad \quad \quad 1,0 \text{ g PAI} \end{array}$$

A tabela 9.2.2 mostra as relações estequiométricas entre o alumínio e a carboxila não metilada e entre a hidroxila e o alumínio nas amostras de pectinatos de alumínio, calculadas a partir das tabelas 9.2.1 e 9.2.2.

TABELA 9.2.2. Estequiometria entre o alumínio e a carboxila não metilada e entre a hidroxila e o alumínio no pectinato de alumínio.

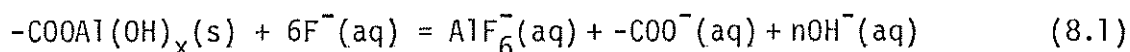
Amostra	$\frac{n(\text{Al}) \cdot 10^3}{\text{g PAI}}$	$\frac{n(\text{OH}) \cdot 10^3}{\text{g PAI}}$	$\frac{n(\text{Al})}{n(-\text{COO}^-)}$	$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{Al})}$	$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{Al}) \text{ corrigido}}$
1	$0,98 \pm 0,03$	$1,78 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,03$	$1,82 \pm 0,06$	$1,9 \pm 0,1$
2	$1,40 \pm 0,01$	$2,90 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,01$	$2,07 \pm 0,04$	$2,07 \pm 0,04$
3	$1,564 \pm 0,005$	$2,73 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,03$	$1,75 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,04$
4	$1,922 \pm 0,005$	$3,52 \pm 0,03$	$0,878 \pm 0,008$	$1,83 \pm 0,02$	$1,97 \pm 0,04$

As relações $n(\text{Al})/n(-\text{COO}^-)$ e $n(\text{OH})/n(\text{Al})$ para a amostra 2 mostram respectivamente que todos os sítios ativos das pectinas foram saturados pelo alumínio e que a espécie iônica que se une às carboxilas é $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Uma outra conclusão que se obtém destas duas relações é que a carboxila é o único sítio ati

vo das pectinas disponível ao alumínio; o ion não se liga com as hidroxilas da cadeia polimérica.

As relações $n(\text{Al})/n(-\text{COO}^-)$ e $n(\text{OH})/n(\text{Al})$ para as amostras 1, 3 e 4 indicam duas hipóteses:

(1) Não ocorreu uma substituição total dos prótons das carboxilas não metiladas pela espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Isto explicaria uma relação $n(\text{Al})/n(-\text{COO}^-)$ menor do que a unidade. Além disto este próton originário da carboxila não metilada reagiria com a hidroxila da espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ presente no pectinato e que foi liberado na reação (8.1), (parte experimental, item 8.6.2):



diminuindo portanto a quantidade de hidroxila determinada experimentalmente e como consequência a relação $n(\text{OH})/n(\text{Al})$.

(2) As relações $n(\text{Al})/n(-\text{COO}^-) < 1$ e $n(\text{OH})/n(\text{Al}) < 2$ é uma indicação de que duas espécies estariam ligadas às carboxilas não metiladas: $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$.

Pela segunda hipótese, a ligação da espécie $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ exigiria duas carboxilas, ambas pertencentes a mesma cadeia polimérica ou carboxilas de cadeias poliméricas diferentes. Se efetivamente ocorresse a ligação de espécie $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ deveríamos esperar que um aumento do número de carboxilas não metiladas tivesse como consequência uma diminuição das relações $n(\text{Al})/n(-\text{COO}^-)$ e $n(\text{OH})/n(\text{Al})$. Esta suposição baseia-se em que as carboxilas estejam igualmente espaçadas. E na titulação potenciométrica das pectinas efetivamente se observou um espaçamento médio igual entre as carboxilas das pectinas, que são as precursoras dos pectinatos de alumínio (para maiores detalhes, veja discussão no item 9.3.4). Observando-se os resultados da tabe

la 9.2.2 notamos uma variação aleatória nestas relações, não dependente do grau de metilação, inviabilizando a segunda hipótese.

Para se analisar a primeira hipótese podemos calcular o número de moles de protons livres ($n(H^+)$) do pectinato de alumínio a partir dos resultados das tabelas 9.2.1 e 9.2.2 e corrigir o número de moles de ions hidroxila obtido experimentalmente a partir da reação (8.1):

$$n(H^+) = n(-COO^-)/g \text{ PAL} - n(Al)/g \text{ Pal} \quad e$$

$$n(OH)/g \text{ PAL (corrigido)} = n(OH)/g \text{ PAL} + n(H^+) .$$

As relações $n(OH)/n(Al)$ (corrigido), próximas a dois, para as amostras 1, 3 e 4 das pectinas evidencia que realmente não ocorreu uma substituição total das carboxilas não metiladas pela espécie $Al(OH)_2^+$, provavelmente por impedimento estérico. Isto nos faz crer que a primeira hipótese é a mais provável, tendo em vista também os resultados da estequiometria na troca iônica com os nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro (III) (item 9.4.2).

Este resultado é diferente daquele apresentado em um trabalho anterior⁹⁴, onde a precipitação do pectinato de alumínio a um mesmo pH de nossa preparação (pH = 3,8), produziu um pectinato com uma relação $n(OH)/n(Al) = 1,30$ e a precipitação a um pH = 5,0 produziu um pectinato com uma relação $n(OH)/n(Al) = 2,23$. Estes autores citados utilizaram uma pectina cítrica extraída da laranja e uma pectina cítrica comercial. Em ambas pectinas eles observaram que na precipitação do pectinato, no intervalo de pH = (3,6 - 4,2), primeiramente se formam fibras curtas que se elevam ao topo da solução e são facilmente separadas. Quando estas fibras são separadas da solução e o pH au

mentado, o precipitado formado se apresenta em uma forma mais pulverizada e não na forma de fibras e este precipitado decanta da solução.

Em nossa preparação observamos apenas um tipo de precipitado fibroso que decantou na solução. Estas diferenças são difíceis de serem explicadas mas provavelmente são devidas à origem das pectinas.

A análise elementar (C, H) de pectatos e pectinatos) porcentagem de metoxi = 7%) de cobalto, cobre, níquel, zinco e pectinato de alumínio (metoxi = 7%), mostrou que um ion metálico se liga a duas unidades de galacturonato¹⁰⁸. Na preparação destes compostos, uma certa quantidade de pectina foi adicionada à uma solução aquosa (65%) - álcool isopropílico e transformada em pectato (ou pectinato) de sódio pela reação com o hidróxido sólido. Após a dissolução deste, quantidades variáveis dos sais metálicos, dissolvidos em um pequeno volume de água-álcool isopropílico (65%), foram adicionadas à suspensão e as amostras sólidas foram filtradas, lavadas várias vezes com álcool isopropílico (65%), secadas em um funil e mantidas sobre pentóxido de fósforo (no vácuo). Esta diferença na estequiometria alumínio:galacturonato é devida às diferenças nos solventes utilizados e no composto de origem, onde em nossa preparação partimos dos ácidos pectínicos enquanto os autores partiram do pectato ou pectinato de sódio.

O solvente água-álcool isopropílico apresenta uma menor constante dielétrica e portanto a densidade de carga (vide eq. 6.1) das pectinas é maior do que em água. Este efeito ocasiona uma maior repulsão entre as carboxilas da macromolécula tornando-a mais alongada. O ion sódio se liga mais fracamente às

carboxilas do que o próton e esta ligação mais fraca produz dois efeitos: uma contribuição para o maior alongamento das cadeias (menor blindagem das cargas da macromolécula) e uma quantidade maior de carboxilas dissociadas, disponíveis para a ligação com o alumínio (e os demais ions metálicos). Também, provavelmente neste solvente a hidrólise do alumínio deve ser menor, favorecendo a ligação com a espécie $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$.

9.3. Resultados e Discussão da Titulação Potenciométrica das Pectinas

9.3.1. Introdução

Para se obter a constante de ionização intrínseca, a partir da titulação potenciométrica das pectinas (veja item 6), é necessário encontrar uma função $\text{pK}(\alpha) = f\{\alpha^n\}$ de modo que a extrapolação para $\alpha = 0$ seja possível.

Trabalhos anteriores, utilizando amostras de pectinas de diferentes graus de metilação e diferentes concentrações iniciais mostraram a linearidade da função $\text{pK}(\alpha) = f\{|\text{-COO}^-|^{1/2}\}$, onde $|\text{COO}^-|$ é a concentração dos grupos ionizáveis^{109,110}. Na extrapolação obteve-se o mesmo valor para $\text{pK}_i = (2,7 \pm 0,1)$, utilizando-se as diferentes amostras, enquanto para o ácido D-galacturônico, $\text{pK} = (3,419 \pm 0,009)^{109,110}$ e $3,52^{111}$.

A linearidade da função $\text{pK}(\alpha) = f\{\alpha^{1/2}\}$, onde $\alpha = |\text{COO}^-| / (|\text{COO}^-| + |\text{COOH}|)$, foi também observada para o ácido arábico¹¹², ácido poliacrílico^{25,109} e acetil derivados de ácido pectico²⁵. Neste caso o valor de pK_i variou no intervalo $(2,61 - 2,99)$, dependendo do grau de acetilação destes derivados.

9.3.2. Análise dos Resultados

No gráfico 14.4 o valor experimental de $pK(\alpha)$ para as quatro amostras (vide tabelas 13.27 - 13.36) é colocado em função de $\alpha^{1/2}$ e os pontos iniciais não se ajustam a reta. As soluções aquosas de polissacarídeos, em geral, são caracterizadas pelas interações (pontes de hidrogênio nos ácidos pectínicos) intra e intermoleculares, sendo a última responsável pela formação de agregados solúveis (multímeros) ou insolúveis (gels). No entanto, como já foi relatado²⁴, a quase completa ausência (0,5%) de sedimentação na ultracentrifugação de pectinas e de pectinato de potássio indicam a pequena concentração de agregados supramoleculares em soluções diluídas. Resultados anteriores mostram uma transição conformacional intramolecular em soluções de pectina, provocada pela mudança de pH^{111} . O pequeno valor da entalpia de transição ($62,8 \text{ J mol}^{-1}$) encobre a evidência da mudança conformacional quando se utiliza apenas dados de titulação potenciométrica para se fazer este estudo, o que não ocorre com outras macromoléculas, como por exemplo, o ácido poli(L-glutâmico)⁸⁸. Portanto, nos pontos iniciais não alinhados do gráfico 14.4, prevalece uma estrutura rígida nestes valores menores de pH e cuja origem pode ser principalmente atribuída à formação de pontes de hidrogênio intramoleculares, desde que praticamente não ocorre a formação de agregados insolúveis em soluções diluídas²⁴. Conforme os prótons se neutralizam e aumenta a densidade de cargas no macro-ion esta estrutura vai sendo substituída por uma outra de maior liberdade conformacional e os pontos no gráfico 14.3 se alinham.

Observando-se cuidadosamente o gráfico de $pK(\alpha)$ em função de $\alpha^{1/2}$, principalmente para as amostras 3 e 4, nota-se

uma pequena curvatura quando se analisa o conjunto de pontos. Na titulação potenciométrica de ácido húmico observou-se a linearidade da função $pK(\alpha) = f\{\alpha\}^{113}$. No gráfico 14.3 o valor experimental de $pK(\alpha)$ foi colocado em função de α , observando-se um melhor alinhamento dos pontos experimentais.

Evidentemente torna-se difícil decidir qual a função deva ser utilizada para se obter pK_i . Na tabela 9.3.1 são apresentados os resultados quando se utilizam as duas funções. C_p é a concentração inicial das pectinas, anterior a titulação.

TABELA 9.3.1. pK_i e pK_a ($\alpha = 0,5$) para as pectinas.

Amostra	$C_p \cdot 10^3$ moles $\cdot$ L $^{-1}$	pK_i $f\{\alpha\}$	pK_i $f\{\alpha^{1/2}\}$	pK $\alpha = 0,5$
1	5,19	$3,26 \pm 0,01$	$2,93 \pm 0,03$	$3,56 \pm 0,01$
	5,07	$3,29 \pm 0,01$	$2,88 \pm 0,02$	$3,58 \pm 0,01$
2	5,21	$3,3 \pm 0,01$	$2,97 \pm 0,03$	$3,62 \pm 0,02$
	5,16	$3,34 \pm 0,01$	$2,91 \pm 0,03$	$3,64 \pm 0,02$
3	2,67	$3,29 \pm 0,01$	$2,73 \pm 0,03$	$3,82 \pm 0,02$
	4,96	$3,33 \pm 0,01$	$2,90 \pm 0,03$	$3,74 \pm 0,02$
	5,02	$3,25 \pm 0,01$	$2,74 \pm 0,03$	$3,71 \pm 0,01$
	10,31	$3,25 \pm 0,01$	$2,87 \pm 0,03$	$3,61 \pm 0,01$
4	5,42	$3,30 \pm 0,01$	$2,82 \pm 0,03$	$3,74 \pm 0,01$
	5,46	$3,36 \pm 0,01$	$2,79 \pm 0,02$	$3,79 \pm 0,02$

Pela tabela 9.3.1 observa-se que os valores obtidos para pK_i utilizando-se a função $f\{\alpha^{1/2}\}$ são próximos à literatura enquanto aqueles obtidos utilizando-se a função $f\{\alpha\}$ são mais próximos ao monômero, ácido D-galacturônico. E as pe

quenas diferenças nos valores de pK_i , principalmente para aqueles obtidos pela função $f\{\alpha\}$, realmente indicam que a tendência das moléculas se agregarem nestas soluções diluídas é muito pequena.

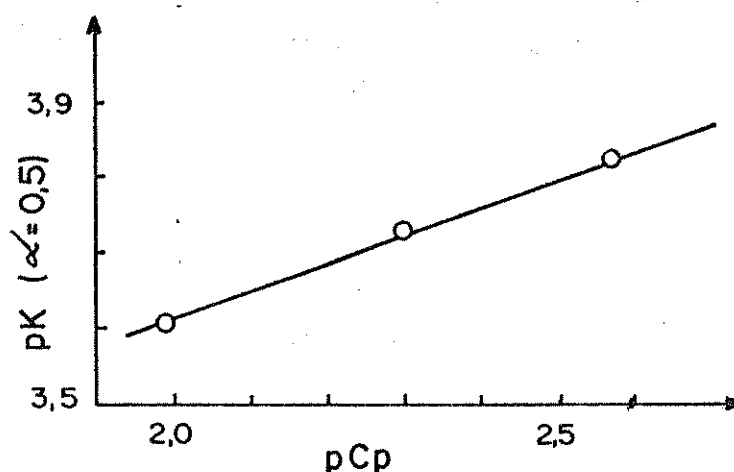
O valor de pK ($\alpha = 0,5$) da tabela 9.3.1 foi obtido por interpolação dos pontos experimentais, utilizando-se as funções $pK \times \alpha$, $pK \times \alpha^{1/2}$ e $pK \times \log|\alpha/(1-\alpha)|$ (vide gráfico 14.5). Os valores obtidos foram coincidentes, o que mostra a consistência dos resultados experimentais e concordantes com a literatura²⁷ ($pK = (3,9 - 3,8)$ para concentrações iniciais de pectina de $(2,0 - 2,2) \times 10^{-3}$ moles. $\cdot$ l^{-1} em cloreto de sódio 0,01 M).

9.3.3. Relação entre pK (α) e a Concentração Inicial da Pectina (C_p)

De acordo com a tabela 9.3.1, para a amostra 3 ocorreu uma diminuição de pK ($\alpha = 0,5$ com o aumento da concentração inicial de pectina (C_p), sendo portanto necessária uma menor quantidade de energia para remover os prótons ligados às carboxilas. Este comportamento é esperado, devido a contribuição da carga do macro-ion à força iônica. De acordo com a teoria, o pK (α) deve variar linearmente com o logaritmo da concentração inicial do polieletrólito⁸⁶, isto é:

$$\{\partial pK(\alpha)/\partial pC_p\}_{\alpha} = \text{constante} \quad (9.1)$$

No gráfico 9.3.1 o logaritmo da constante de dissociação, para a amostra 3, a $\alpha = 0,5$, é colocado em função do logaritmo da concentração inicial da pectina. A relação linear mostra a excelente correlação entre a teoria e a experiência.

GRÁFICO 9.3.1. pK x pCp a $\alpha = 0,5$.

9.3.4. Relação entre pK (α) e o Parâmetro de Densidade de Carga (λ)

A tabela 9.3.2 mostra os valores calculados da distância média entre os grupos carboxílicos das pectinas (b) e do parâmetro de densidade de carga.

TABELA 9.3.2. Distância média (b) e parâmetro de densidade de carga (λ) das pectinas.

Amostra	pK $\alpha = 0,5$	$b/^{\circ}A$	λ $\alpha = 0,5$
1	$3,57 \pm 0,01$	16,5	0,22
2	$3,63 \pm 0,02$	12,4	0,28
3	$3,72 \pm 0,02$	9,0	0,40
4	$3,77 \pm 0,03$	7,6	0,47

Para as pectinas o valor de b foi calculado pela relação¹¹⁴:

$$b = b_0 / (1 - GM) \quad (9.2)$$

onde b_0 é a distância média entre os grupos carboxílicos vizinhos na macromolécula do ácido pectico ($GM = 0,00$). O valor de

$b_0 = 4,5^\circ\text{A}$ foi determinado por difração de raios-X de fibras de pectato de sódio^{1,8}, ácido pectico¹ e gels de ácido pectínico² e de pectato de sódio² (vide item 1.2). Este cálculo de b supõe que as carboxilas estejam igualmente espaçadas nas pectinas, experimentalmente observado na determinação dos coeficientes de atividade do cálcio em soluções de pectinato de cálcio e a correspondente constante de estabilidade^{10,11,114-116}.

O parâmetro de densidade de carga, λ , para as pectinas de densidade de carga variável, e onde a valência (Z_p) dos grupos carregados é igual a um, foi calculado pela equação (6.1):

$$\lambda = \alpha \lambda_0 = \alpha e^2 / \epsilon k T b . \quad (6.1)$$

O valor de $p\bar{K}$ ($\alpha = 0,5$) da tabela 9.3.2 é a média das duas amostras da tabela 9.3.1 à uma concentração inicial de pectina de aproximadamente $5,0 \cdot 10^{-3}$ moles. $^{-1}$.

No gráfico 9.3.2 $p\bar{K}$ ($\alpha = 0,5$) é colocado em função de λ ($\alpha = 0,5$). A linearidade entre estas duas funções para as quatro amostras de pectinas mostra que as carboxilas, em média, estão igualmente espaçadas^{10,11,114-116}, possuem a mesma constante de ionização intrínseca e as interações inter ou intrapoliméricas são fracas ou praticamente inexistem⁸⁶.

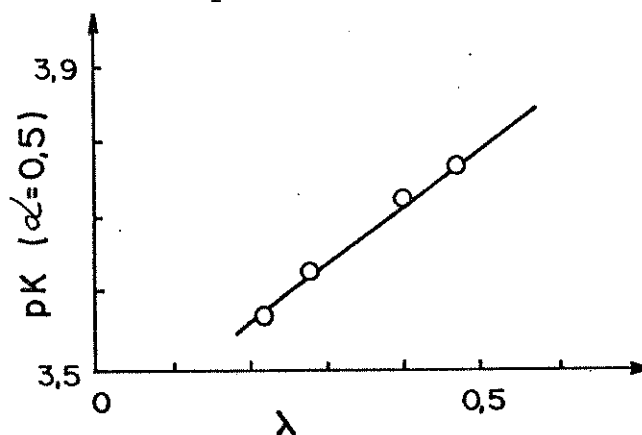


GRÁFICO 9.3.2. $p\bar{K} \times \lambda$ a $\alpha = 0,5$.

9.4. Resultados e Discussão da Troca Iônica entre os Pectinatos de Alumínio e Nitratos de Cálcio, Manganês, Zinco, Cobre e Ferro (III)

9.4.1. Introdução

A tabela 13.2 contém os valores das constantes de equilíbrio para a troca iônica entre os pectinatos de alumínio e os nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro (III), obtidos a partir dos dados experimentais das tabelas 13.3 -

13.22. As constantes de equilíbrio estequiométrica (K) e o quociente de equilíbrio (Kc) foram obtidas através das expressões (4.13) e (4.14)

$$\ln K = \int_0^1 \ln k \, dX(M) \quad (4.13)$$

$$\ln Kc = \int_0^1 \ln kc \, dX(M) \quad (4.14)$$

e através dos gráficos 14.10 - 14.11 de $\ln k$ (ou $\ln kc$) em função de $X(M)$. Conforme as considerações apresentadas no item 3 e expressão 3.22 as constantes de equilíbrio foram calculadas a $X(M) = 0,5$.

Neste item 9.4 iniciamos a discussão por uma análise geral (9.4.4) das possíveis interações (em ambas as fases) que afetam os valores de k . Posteriormente discutimos a troca iônica entre os pectinatos de alumínio e cada um dos nitratos metálicos (9.4.5 a 9.4.9), analisando particularmente as possíveis interações que afetam os valores de k e K e a influência do grau de metilação em K . Preliminarmente descrevemos um modelo para as interações que ocorrem nas fases sólida e líquida que orientou as discussões dos itens 9.4.4 a 9.4.9 e a estequiometria da troca iônica.

9.4.2. Estequiometria de Troca Iônica

Através da análise dos metais nas fases sólida e líquida (parte expl., item 8.8), observou-se que para todas as amostras o cálcio, manganês, zinco e cobre substituíram o alumínio (espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) nos pectinatos na forma de MOH^+ (relação $\text{COO:M} = 1:1$). Para as amostras 1 a 3 o ferro (III) substituiu o alumínio na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e para a amostra 4 a substituição ocorreu através da espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (relação $\text{COO:Fe} = 2:1$).

A substituição do alumínio pelos metais nas amostras de pectinatos foi estequiométrica, indicando que os prótons das carboxilas não metiladas que não foram substituídos pela espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ na preparação dos pectinatos (item 9.2) também não foram substituídos pelas espécies iônicas.

9.4.3. Um Modelo para as Interações nas Fases Sólida e Líquida

Descrevemos neste item as interações que afetam o equilíbrio de troca iônica. O conjunto destas interações constituem um modelo para a análise dos valores de k e de K .

1 - Força da ligação entre a espécie química e os grupos funcionais da macromolécula.

2 - Efeito cooperativo na ligação química.

Nas interações cooperativas a ligação da primeira espécie na cadeia macromolecular facilita a ligação da espécie seguinte e assim por diante, na sequência. Nestas interações, observadas principalmente em reações de uma macromolécula com um ligante, ambos em solução, cada constante de asso-

ciação subsequente é sempre maior do que a anterior^{117,118}.

3 - Proximidade entre os sítios.

Estes podem estar próximos de modo que a ocupação simultânea dos mesmos conduzem a interações entre os ligantes, interações às vezes ausentes em ligações simples. Um caso extremo de proximidade é aquele em que a sobreposição dos sítios é tão grande que a ocupação de um sítio por uma espécie A impeça a ocupação do outro sítio pela espécie B, devido a impedimento estérico ou repulsão. Este efeito da proximidade não pode ser visto isoladamente a partir da distribuição dos grupos funcionais na macromolécula mas também levando-se em consideração as propriedades das espécies trocáveis.

4 - Ligação das espécies iônicas em mais do que um sítio (ligação em multisítios).

Se as espécies tendem a se ligar em mais do que um sítio e se aleatoriamente ou não alguns deles estão mais próximos entre si, permitindo a ocupação, poderá ocorrer uma mudança na estrutura da macromolécula. Esta modificação estrutural pode ser devido a interações intra ou interpoliméricas entre os grupos funcionais da macromolécula e outras espécies químicas.

5 - Heterogeneidade da fase sólida.

A heterogeneidade da fase sólida pode ser o resultado do processo de síntese. Ou ainda, a mistura das espécies químicas ligadas aos grupos funcionais torna a fase sólida heterogênea.

6 - Adsorção de água pela fase sólida.

7 - Interações em solução.

As interações das espécies iônicas em solução afetam o valor da constante de equilíbrio. É necessário corrigir as interações em solução através dos coeficientes de atividades dos ions, de modo que no valor de k estejam incluídas apenas as interações na fase sólida.

9.4.4. Análise Geral dos Resultados

Conforme vimos antes na formulação da constante de equilíbrio termodinâmico (item 3) o efeito da adsorção de água é desprezível para a troca iônica entre os pectinatos de alumínio e os nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro(III).

Os gráficos (14.8-12) mostram uma variação linear de $\ln k$ em função da fração equivalente ($X(M)$, $M = Ca, Zn, Cu$ e Fe) obtidos a partir dos dados experimentais das tabelas 13.3 -

13.22. Este aumento linear de $\ln k$ em função do aumento da fração do ion que entra na fase sólida provavelmente indica um mecanismo cooperativo.

Na troca iônica entre nitratos de manganês e cálcio com os pectinatos de alumínio foi necessário utilizar concentrações iônicas elevadas destes dois sais (tabelas 13.15 a 13.22) para que a troca iônica fosse significativa. Conforme foi discutido anteriormente (item 5.1), a aplicação do método de interação específica para soluções muito concentradas é de eficiência duvidosa. No entanto, na falta de dados experimentais relativos à mistura de soluções de nitratos de manganês ou cálcio com alumínio, este método foi aplicado. Portanto os valores de k , calculados para a troca iônica entre pectinatos de alumínio e nitratos de cálcio e manganês refletem não somente

as interações na fase sólida mas podem também refletir as interações em solução.

O gráfico de $\ln k$ em função de $X(M)$ é linear para a troca com o cálcio, mas não o é para o manganês. No entanto, o aumento de $\ln k$ com o aumento da fração equivalente de manganês provavelmente ainda indica um mecanismo cooperativo.

9.4.5. Discussão sobre a Troca Iônica entre os Pectinatos de Alumínio e Nitrato de Cobre

Na troca iônica entre os pectinatos de alumínio e nitrato de cobre, os resultados da tabela 13.2 mostram uma igualdade dos valores de K_c ou de K . Além disto, os valores de K , calculados pelo método da interação específica e calculados sem considerar este método, são muito próximos entre si, indicando que foi desnecessária, nesta faixa de concentração, a correção dos coeficientes de atividade na mistura de nitratos de alumínio e cobre pelo citado método.

A partir do modelo de interações descrito anteriormente e da análise geral dos resultados (item 9.4.4) podemos eliminar o efeito da adsorção de água no valor de K . Podemos eliminar também o efeito das interações em solução, pois todas as soluções foram diluídas de modo que os coeficientes de atividade dos eletrólitos separados foram suficientes para corrigir estas interações.

Devido a igualdade dos valores de K para as quatro amostras, podemos eliminar também o efeito da proximidade entre os sítios. Se em uma das amostras, por exemplo a amostra 4, que contém o maior número de grupos carboxilas e com a menor distância média entre os mesmos, $7,6 \text{ \AA}$ (tabela 9.3.2), o-

corresse a interação entre os ligantes, os valores de k seriam afetados. Como consequência o valor de K para a amostra 4 seria diferente dos valores de K para as demais amostras.

A heterogeneidade, conjuntamente com o mecanismo cooperativo, certamente contribuiu para modificar os valores de k pois as propriedades da mistura sólida são diferentes, dependentes das frações equivalentes dos sólidos.

No entanto, ao contrário do mecanismo cooperativo, a heterogeneidade pode contribuir para aumentar ou diminuir o valor de k . Os dados da literatura, relativos à troca iônica entre pectato de potássio³¹ com ligações cruzadas e os ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} e relativos a troca iônica com vários tipos de resinas⁶³, mostram que na ausência do mecanismo cooperativo os valores de k diminuem conforme se aumenta a fração equivalente da espécie que entra na fase sólida.

Evidentemente torna-se difícil separar estes dois fatores para se analisar isoladamente o efeito da heterogeneidade. No entanto o mecanismo cooperativo e a heterogeneidade operaram de uma maneira uniforme, de modo que a distribuição média destes efeitos, ou seja $\ln K$ (eq. 4.13) é igual para as quatro amostras na troca iônica entre os pectinatos e alumínio e o nitrato de cobre.

Os resultados experimentais (estequiometria de troca iônica, item 9.4.2) indicaram que não ocorreu a substituição em multisítios, não afetando portanto os valores de K .

9.4.6. Análise da Troca Iônica entre os Pectinatos de Alumínio e Nitrato de Ferro (III)

Pelo modelo de interações descrito anteriormente,

a substituição da espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ por $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ na amostra 4 através de ligações em multisítios provoca uma mudança de estrutura na fase sólida. Devido a rigidez desta fase, esta modificação estrutural é desfavorável, confirmada quando se compara os valores de K das amostras 1 a 3 com o valor de K para a amostra 4.

São possíveis dois tipos de estrutura para o pectinato de ferro nesta amostra:

A - Uma ligação intrapolimérica entre duas carboxilas de uma mesma macromolécula da pectina e o ion Fe^{3+} , já parcialmente ligado a uma hidroxila.

B - Uma ligação interpolimérica entre duas carboxilas de duas cadeias macromoleculares diferentes e o ion Fe^{3+} , já parcialmente ligado a uma hidroxila.

A distância média de $7,6 \text{ \AA}$ (tabela 9.3.2) entre as carboxilas das pectinas na amostra 4 é grande quando comparada com o raio iônico de Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$), raio covalente do oxigênio ($0,66 \text{ \AA}$) e do hidrogênio ($0,37 \text{ \AA}$). Também é maior do que a distância de $2,12 \text{ \AA}$ encontrada nos oxi-hidróxidos de ferro¹¹⁹. Estes dados apenas evidenciam as dificuldades de uma estrutura tal como aquela proposta em A. Evidentemente a sua confirmação ou não dependem de dados estruturais experimentais, tal como a difração de raios-X.

Diferentemente da troca iônica com o nitrato de cobre, os valores de K para as amostras 1 a 3 na troca com o nitrato de ferro (III) não são iguais. Tal como no caso do cobre, podemos eliminar várias interações do modelo proposto inicialmente. De imediato eliminamos a adsorção de água na fase sólida e as interações em solução. As soluções de nitrato de

alumínio e ferro (III) são tão diluídas (veja tabelas 13.7 - 13.10), que seus coeficientes de atividade são muito próximos, de modo que k_c é igual a k ou K_c é igual a K .

As distâncias médias entre as carboxilas das amostras 1 a 3 (tabela 9.3.2) são grandes quando comparadas com as dimensões do ion Fe^{3+} , de modo que podemos eliminar as interações devido à proximidade entre os sítios.

Os resultados experimentais indicaram que as carboxilas não metiladas que não foram substituídas pela espécie $Al(OH)_2^+$ também não foram substituídas pela espécie $Fe(OH)_2^+$.

No entanto, ao se analisar os resultados da tabela 13.2 observamos que a tendência nos valores de K para as amostras 1 a 3 é a mesma tendência encontrada pela relação $n(Al)/n(-COO^-)$ da tabela 9.2.2. Ou seja, quanto menor a fração de carboxilas protonadas no pectinato de alumínio (amostra 2), maior é a constante de equilíbrio (K) da troca iônica. Além disso, ao se analisar o pH das soluções (tabelas 13.3 - 13.22) notaremos que na troca com o ferro ocorreu uma variação maior do pH em relação à troca entre os pectinatos de alumínio e os demais ions. Esta maior variação de pH implica que o equilíbrio é mais sensível às variações deste.

Esta sensibilidade ao pH do meio e a variação observada na relação $n(Al)/n(COO^-)$ são provavelmente fatores que influenciam o equilíbrio de troca iônica entre os pectinatos de alumínio e nitrato de ferro (III). Consequentemente é difícil analisar a influência da heterogeneidade da fase sólida no equilíbrio de troca iônica entre os pectinatos de alumínio e os nitratos de ferro (III).

9.4.7. Análise da Troca Iônica entre os Pectinatos de Alumínio e o Nitrato de Zinco

Novamente, a partir do modelo de interações, da análise geral dos resultados e da estequiometria de troca iônica, podemos eliminar o efeito da adsorção de água na fase sólida e o efeito da ligação em multisítios. As distâncias médias dos grupos carboxílicos (tabela 9.3.2) são também grandes quando comparadas com o raio iônico do zinco ($0,70 \text{ }^{\circ}\text{A}$)¹¹⁹, de modo que podemos eliminar as interações devido à proximidade entre os sítios.

As soluções foram suficientemente diluídas, de modo que os coeficientes de atividade separados dos nitratos de zinco e alumínio corrigiram as interações em solução. Portanto, os valores de k refletem as interações na fase sólida, onde provavelmente as interações cooperativas são importantes.

No gráfico 9.4.1 a constante de equilíbrio (K , interação específica) para as quatro amostras é colocada em função do grau de metilação (GM).

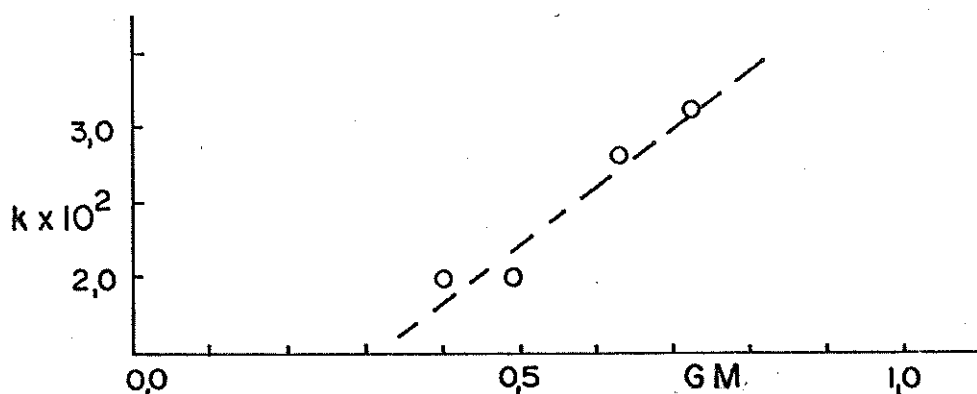


GRÁFICO 9.4.1. $K \times GM$ para a troca iônica entre pectinato de alumínio e nitrato de zinco.

Pelo gráfico 9.4.1 observamos que a constante de equilíbrio (K) para a troca iônica entre pectinato de alumínio

e nitrato de zinco aumenta conforme se diminui a quantidade de sítios disponíveis para a troca iônica (representado por GM). E esta tendência é a mesma observada para k em função de $X(\text{Zn})$ para cada amostra de pectinato, onde k também aumenta em função da diminuição dos sítios disponíveis para a troca (representada pela progressiva substituição do alumínio pelo zinco).

Os resultados experimentais não permitem concluir se há uma inversão desta tendência para a amostra 4 ou ainda se na amostra 3 predominam outros fatores, tais como a heterogeneidade e/ou a influência da menor relação $n(\text{Al})/n(\text{COO}^-)$ (vide tabela 9.2.2, diminuindo o valor de K , tal como na troca com o nitrato de ferro (III)).

9.4.8. Análise da Troca Iônica entre os Pectinatos de Alumínio e os Nitratos de Cálcio e Manganês

Utilizando-se as discussões descritas anteriormente na troca com os nitratos metálicos, podemos eliminar o efeito da adsorção de água na fase sólida, o efeito da ligação em multisítios e as interações devido à proximidade entre os sítios.

Conforme discussão apresentada na análise geral dos resultados (item 9.4.3) foi necessário utilizar soluções concentradas de nitratos de cálcio e manganês e neste caso a aplicação do método de interação específica é de eficiência duvidosa. Portanto, os valores de k podem também refletir as interações em solução aquosa.

Nos gráficos 9.4.2 e 9.4.3 a constante de equilíbrio K (interação específica para o cálcio) para a troca iônica entre os pectinatos de alumínio e os nitratos de cálcio e

manganês é colocada em função do grau de metilação (GM).

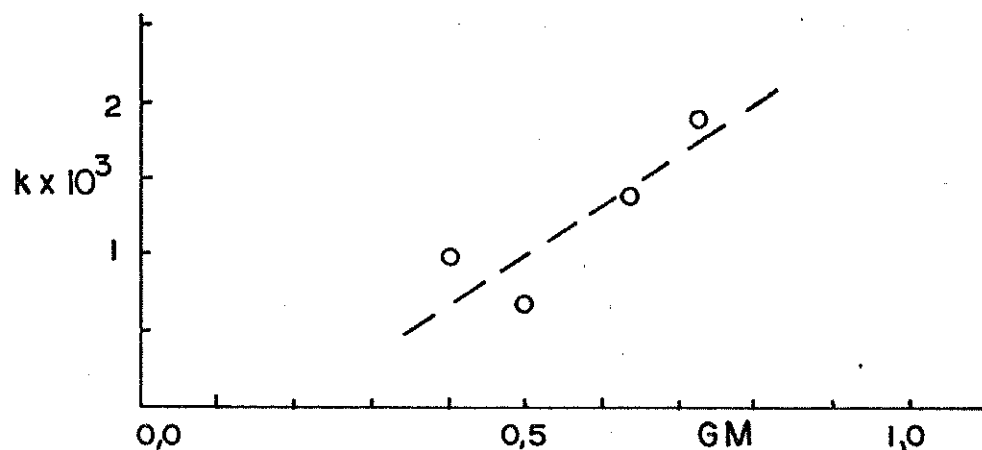


GRÁFICO 9.4.2. K x GM para a troca iônica entre pectinatos de alumínio e nitrato de cálcio.

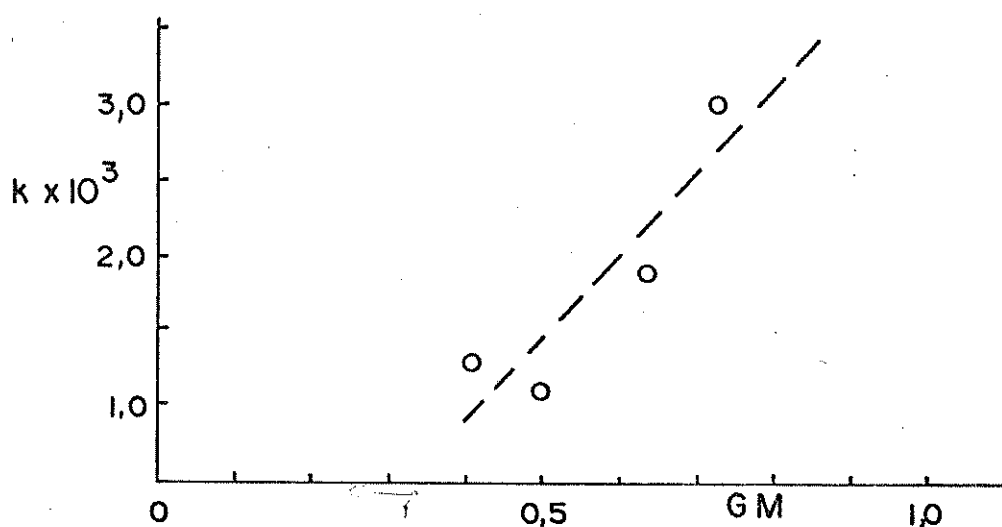
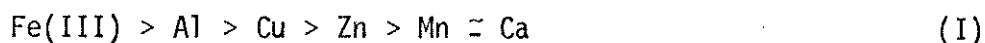


GRÁFICO 9.4.3. K x GM para a troca iônica entre pectinatos de alumínio e nitrato de manganês.

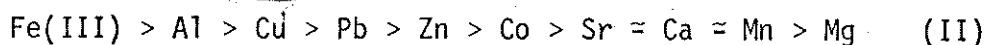
Comparando-se os gráficos 9.4.3 e 9.4.2 com 9.4.1 notamos que a força da ligação cálcio-sítio ativo do pectinato e manganês-sítio ativo do pectinato aumenta conforme se diminui a quantidade de sítios disponíveis para a troca, tal como a troca iônica com o zinco. Novamente os resultados não permitem concluir se há uma inversão desta tendência para a amostra 4 e a maior dispersão entre os pontos experimentais provavelmente é devida à incompleta correção das interações em solução.

9.4.9. Comparação das Constantes de Equilíbrio dos Ions com os Grupos Carboxílicos das Pectinas em Diferentes Fases

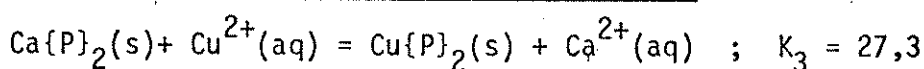
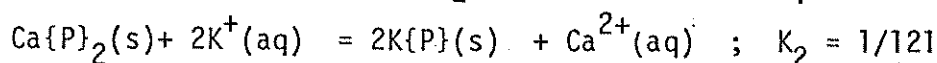
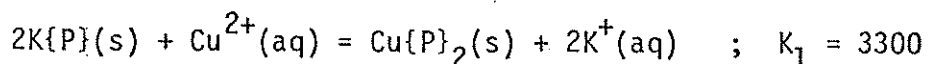
Pelos resultados da tabela 13.2, a constante de equilíbrio entre os sítios ativos dos pectinatos, constituído pelas carboxilas e seu entorno molecular e os ions cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro (III), determinado no equilíbrio de troca iônica nas fases sólida e líquida, segue a seguinte ordem (considerou-se as amostras 1 a 3 na troca iônica com o ferro para efeito de comparação):



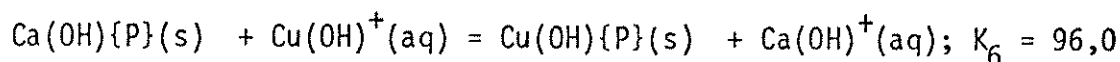
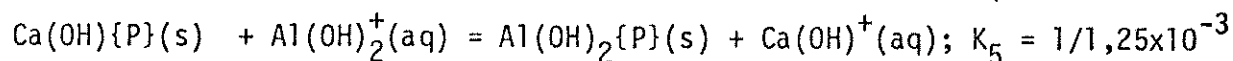
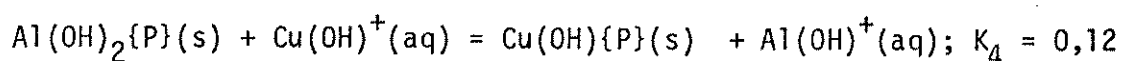
Utilizando-se os coeficientes de seletividade, já existentes na literatura³¹ e apresentados na tabela 13.37 para o equilíbrio de troca iônica entre pectato de potássio (ligação cruzada) e as soluções dos ions cobre, chumbo, cobalto, cálcio, estrôncio e magnésio, observamos a seguinte ordem:



Pelos dados da tabela 13.37 podemos calcular a constante para o equilíbrio de troca iônica entre pectato de cálcio (ligação cruzada) e ions cobre:



e pelos resultados da tabela 13.2 podemos calcular a constante para o equilíbrio de troca iônica entre pectinatos de cálcio e ions cobre:



onde K_5 é o valor médio para as quatro amostras na troca iônica entre pectinato de alumínio e nitrato de cálcio.

Observando-se os valores de K_3 e K_6 notamos que a ligação cruzada no ácido pectico provoca uma diminuição da interação dos ions com os sítios ativos dos pectinatos quando comparada com os pectinatos sem ligação cruzada.

Supõe-se que a preparação das amostras com ligação cruzada proporciona uma distribuição espacial não uniforme de grupos carboxílicos ($-\text{COO}^-$)³¹. Como consequência o trocador apresenta diferenças na densidade de carga ao longo da cadeia, formando locais com diferentes possibilidades de ligação intermolecular dos cátions bivalentes aos grupos carboxílicos de duas cadeias macromoleculares³¹.

Na nossa preparação as carboxilas são uniformemente espaçadas, observada pelo gráfico 9.3.2 de pK ($\alpha = 0,5$) em função de λ ($\alpha = 0,5$). Uma outra diferença entre estas duas fases sólidas é observada pelo comportamento da constante de equilíbrio da troca iônica com a fração equivalente. Na troca iônica com pectato de potássio com ligação cruzada observou-se que k_c diminuiu com o aumento da fração do ion que entra na fase sólida³¹, enquanto na troca iônica com pectinato de alumínio observou-se um aumento de k (ou k_c) com o aumento de $X(\text{M})$. Neste caso, provavelmente o mecanismo cooperativo contribui para o aumento de k a $X(\text{M}) = 0,5$, enquanto no primeiro caso a ausência do mecanismo cooperativo contribui para uma diminuição da média.

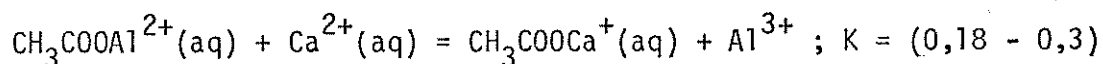
Estes dois fatores, dentre outros, a uniformidade da distribuição espacial e o mecanismo cooperativo, são responsáveis pelas diferenças das constantes de equilíbrio de troca iônica, quando se compara as pectinas com ligações cruzadas com aquelas que não possuem ligações cruzadas.

A tabela 13.39 apresenta os valores da constante de equilíbrio de vários ions com ácido acético¹²⁰⁻¹²¹. Observamos a seguinte ordem:

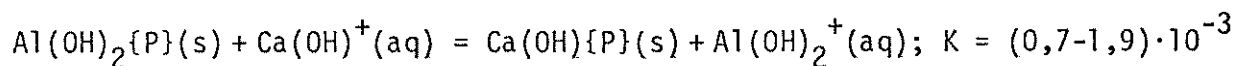


Comparando-se as sequências II e III observamos uma inversão entre os ions chumbo, cobre e alumínio e entre os ions manganês e cobalto.

Pelos dados da tabela 13.39 podemos estimar a constante de equilíbrio entre acetato de alumínio e ions cálcio:



e comparando-a com a constante de equilíbrio para a troca iônica na fase sólida entre pectinato de alumínio e soluções de nitrato de cálcio:



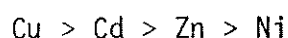
observamos a influência da sequência das carboxilas e seu entorno molecular na macromolécula sólida e juntamente com os outros resultados, favorecem a ligação dos ions trivalentes em relação aos divalentes.

As tabelas 13.38 e 13.40 mostram os valores das constantes de estabilidade dos pectinatos de cálcio¹⁰, chumbo e magnésio¹⁹ em solução aquosa. Comparando-os com os valores

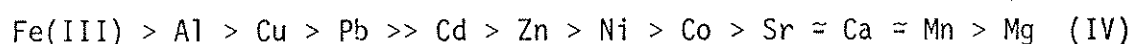
do coeficiente de seletividade para estes mesmos ions da tabela 13.37 parece que em geral as constantes de equilíbrio das pectinas em solução aquosa são maiores do que as constantes de equilíbrio na fase sólida. Isto é devido a maior flexibilidade das pectinas na fase aquosa, possibilitando uma maior interação dos ions com os seus sítios ativos.

10. CONCLUSÕES FINAIS

A sequência II apresentada no item 9.4.8 mostra uma ordem de preferência da interação dos ions metálicos com os sítios ativos das pectinas, constituído pelas carboxilas e seu entorno molecular. Esta sequência foi obtida utilizando-se os resultados da constante de equilíbrio de troca iônica nas fases sólida e líquida. Se utilizarmos os resultados da interação em solução aquosa do ácido poligalacturônico com os ions níquel, cobalto, manganês²⁷ e cobre, cádmio, zinco e níquel³²:



podemos formular uma sequência mais completa:



O conjunto destes dados nos mostra também, de forma concordante, que as pectinas apresentam uma grande afinidade pelos cátions Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} .

As estruturas dos pectinatos metálicos variam, dependendo das condições em que foram preparadas e de seu estado. A conformação do pectato de cálcio se modifica quando se seca o gel³. O alumínio, no pectinato de alumínio obtido em água e a partir do ácido pectínico, se liga a uma carboxila do galacturonato enquanto que no pectinato de alumínio e nos pectatos e pectinatos de cobalto, zinco, cobre e níquel, obtidos em água-álcool isopropílico e a partir do sal de sódio, os metais se ligam a duas carboxilas¹⁰⁸. As medidas espectroscópicas não elucidaram as estruturas destes compostos mas, de acordo com os autores deste trabalho, a diferença entre as frequências de vibração anti-simétrica e simétrica do grupo carboxila, indicam

que estas se unem aos metais como ligantes unidentados. Utilizando os resultados de compostos metálicos de ácido algínico, os autores também consideram que outros possíveis doadores de oxigênio são as hidroxilas dos galacturonatos ou moléculas de água¹⁰⁸. Na reação do ácido poligalacturônico com os ions Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em água^{27,32} e na troca iônica do pectato de sódio (obtido a partir de ácido pectico com ligação cruzada) com os ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em água³¹, foi observado que um metal se une a duas carboxilas. No entanto, na troca iônica de nossas amostras de pectinato de alumínio obtidos em água, os metais (Ca, Mn, Zn e Cu) substituíram o $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ na forma $\text{M}(\text{OH})^+$ enquanto o ferro o substituiu na forma $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (amostras 1 a 3) e na forma $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (amostra 4) e portanto, exceto para esta amostra, estes metais se ligaram a uma carboxila. Podemos especular que num processo de troca iônica entre pectinato de cálcio e ions alumínio, produzindo uma espécie de estequiometria $(\text{Al}:\text{COO}^-) = (1:2)$, seja preservada a estrutura do primeiro, enquanto que para uma estequiometria 1:1 esta já não seria preservada e outros metais, ao substituir o Alumínio, poderiam não restabelecer a estrutura primitiva do pectinato de cálcio.

Considerando agora que as pectinas, juntamente com outros polissacarídeos, desempenham um papel importante no processo de absorção de ions pelas raízes dos vegetais³³⁻³⁷, na disponibilidade de nutrientes^{36,37} e na acumulação de metais nas paredes celulares das raízes e partes aéreas (caule, folhas)⁵²⁻⁵⁹, veremos que há uma concordância ao se comparar alguns dados referentes a processos observados "in vivo" com as conclusões acima obtidas. Por exemplo, nas espécies australianas Crotolaria novae hollandiae e Polycarpaea glabra observou-

se que os pectatos apresentaram uma maior preferência para o cobre do que para o zinco⁵⁷. Em espécies de cevada observou-se que o alumínio e o ferro inibiram e reduziram a maior parte do cálcio ligado às pectinas das paredes celulares¹²⁷. Em raízes cortadas de alface, repolho e capim kikuyo a troca iônica foi diretamente relacionada com a desorção do íon cálcio^{128,129}. As pectinas podem ser utilizadas como desintoxicadoras de metais pesados em organismos humanos⁶, onde o chumbo é um dos exemplos¹⁹.

No entanto, apesar das concordâncias de resultados, as considerações feitas não implicam que em geral, ao nível das paredes celulares, uma ou outra estrutura ou valor de constante determine a tolerância ou toxidez dos metais às plantas. Apesar desta área tem avançado mas não o suficiente para se ter uma noção clara de conjunto³³. O sistema é complexo, envolvendo outros polissacarídeos, estruturas proteicas, enzimas, carregadores específicos de metais, complexantes orgânicos em geral e reações de oxido-redução ao nível das paredes e membranas celulares.

11. DESVIOS

11.1. Desvio Padrão nas Constantes de Equilíbrio para a Troca Iônica (K), nas Constantes de Dissociação (pK) das Pectinas a $\alpha = 0,5$ e em $[\eta]$

Os valores de K, pK ($\alpha = 0,5$) e $[\eta]$ foram obtidos através do método de mínimos quadrados aplicado na relação linear geral:

$$y = mx + c \quad (12.1)$$

Supondo-se que o erro no valor medido de x seja muito pequeno comparado com o valor obtido em y, podemos calcular os desvios padrões do coeficiente angular (Δm) e do coeficiente linear (Δc)¹²², para n pontos experimentais

$$(\Delta m)^2 = \frac{1}{D} \frac{\sum d_i^2}{n-2} \quad (12.2)$$

$$(\Delta c)^2 = \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{D} \right) \frac{\sum d_i^2}{n-2} \quad (12.3)$$

$$\bar{x} = 1/n \cdot \sum x_i \quad (12.4)$$

$$d_i = y_i - mx_i - c \quad (12.5)$$

$$D = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (12.6)$$

Diferenciando-se a equação e igualando-se $\partial(y) = \Delta y$, etc.:

$$\Delta y = x \Delta m + m \Delta x \quad (12.7)$$

e para $\Delta x = 0$:

$$\Delta y = x \Delta m \quad (12.8)$$

Para o valor de $x = 0,5$ podemos calcular $\Delta \ln K$ para a troca iônica ou ΔpK ($\alpha = 0,5$) para as pectinas:

$$\Delta \ln K = 0,5 \Delta m \quad e \quad (12.9)$$

$$\Delta K = K \cdot \Delta \ln K \quad (12.10)$$

Pela equação (7.3):

$$\Delta \ln [\eta] = \Delta c \quad (12.11)$$

e o desvio padrão em $\bar{M}_V$ foi calculado através da combinação de desvios padrões¹²², aplicada na eq. (7.4):

$$\frac{\Delta[\eta]}{[\eta]} = q \frac{\Delta \bar{M}_V}{\bar{M}_V} \quad (12.12)$$

11.2. Desvios nas Concentrações do Alumínio e Ferro em Solução Aquosa no Equilíbrio de Troca Iônica

Pela relação entre a transmitância (T) e a absorvância (A) podemos obter o desvio em A:

$$A = - \log T \quad (12.13)$$

$$\Delta A = \log(e) \cdot \Delta T/T \quad (12.14)$$

Para um desvio experimental máximo de $\Delta T = 0,5$ podemos calcular o desvio em A, que varia conforme a eq. (12.14), e o desvio na concentração do alumínio (ou ferro), determinado espectrofotometricamente:

$$C(Al) \pm \Delta C(Al) = A/m \pm A/m \cdot (\Delta A/A + \Delta m/m) \quad (12.15)$$

onde m é o coeficiente angular da equação $A = f\{C(Al)\}$. Pelas

medidas experimentais, os desvios percentuais relativos na concentração do alumínio (ou ferro) em solução aquosa variaram no intervalo (1,4 - 3,0)%.

12.1. Absorção dos Ions Metálicos pelas Raízes das Plantas

A água e os nutrientes são absorvidos pelas raízes das plantas^{123,124}. Uma seção transversa da raiz é mostrada na figura 9. A água e os sais minerais podem passar pela porção externa da raiz, a epiderme e as células corticais, onde as paredes celulares e os espaços intercelulares são disponíveis as soluções aquosas. A porção central da raiz, o estelo, contém os vasos condutores: o floema que conduz substâncias orgânicas no sentido descendente e o xilema que conduz água e sais minerais da raiz para as partes aéreas.

O estelo é circundado por uma camada de células, formando uma fronteira que separa o estelo do cortex. Esta camada é a endoderme que contém uma faixa de material encerado, a faixa de Casparian. A água e os sais minerais não podem passar pela faixa de Casparian; portanto a mesma forma uma barreira entre o cortex e o estelo.

Para atingir o xilema a água e os sais minerais devem passar através das porções vivas das células, denominadas de protoplastos, atravessando inicialmente a membrana celular (plasmalema, membrana interna à parede celular, que delimita o conteúdo protoplasmático) a qual controla a entrada de água e ions dentro da planta (vide fig. 9).

Exteriormente à faixa de Casparian os sais podem se mover por difusão nos espaços intercelulares, sem penetrar na célula (fig. 10). Este transporte é denominado apoplástico. No entanto a passagem através da membrana celular requer energia e este é denominado de transporte ativo.

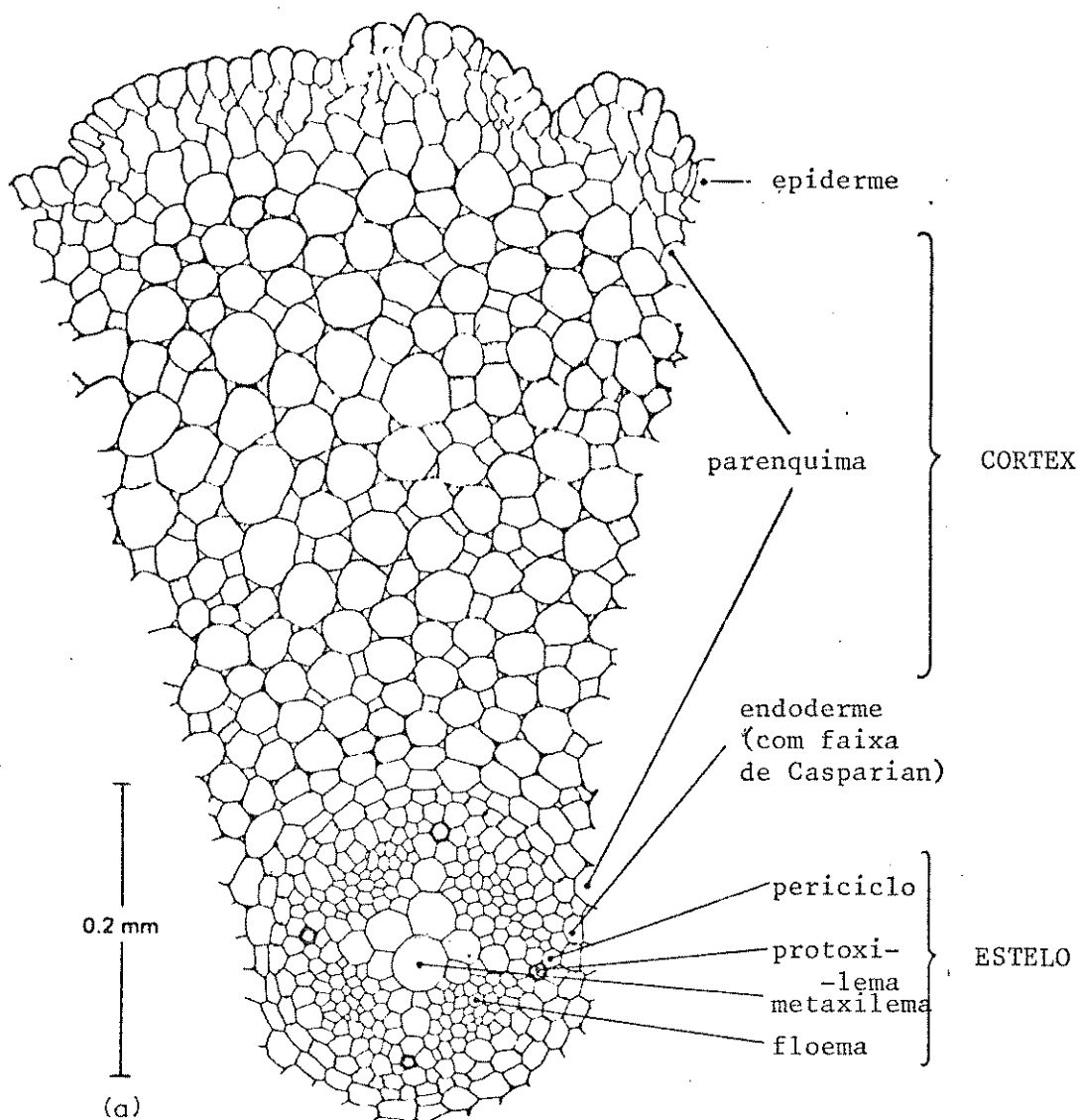


FIG. 9 - SECÇÃO TRANSVERSA DE UMA RAIZ. ³³

Os íons, em seu movimento em direção ao xilema devem atravessar no mínimo uma membrana celular. Existem dois caminhos gerais:

A - Os íons atravessam o cortex, nos espaços intercelulares, sem penetrar nas células (difusão ou transporte apoplástico). Posteriormente ultrapassam a membrana celular da endoderme via transporte ativo.

B - Os íons atravessam a membrana celular da epiderme. Posteriormente passam pelo cortex por meio do caminho citoplasmático através de áreas comuns que ligam umas células às outras, denominadas plasmodesmas (vide fig. 11 que mostra a sua localização nas células e fig. 10 que mostra o desenho esquemático do transporte). O citoplasma é um meio contínuo e se estende de célula a célula através dos plasmodesmas. Este meio contínuo é denominado de simplasma. Neste caso o transporte é denominado de simplástico e não requer energia.

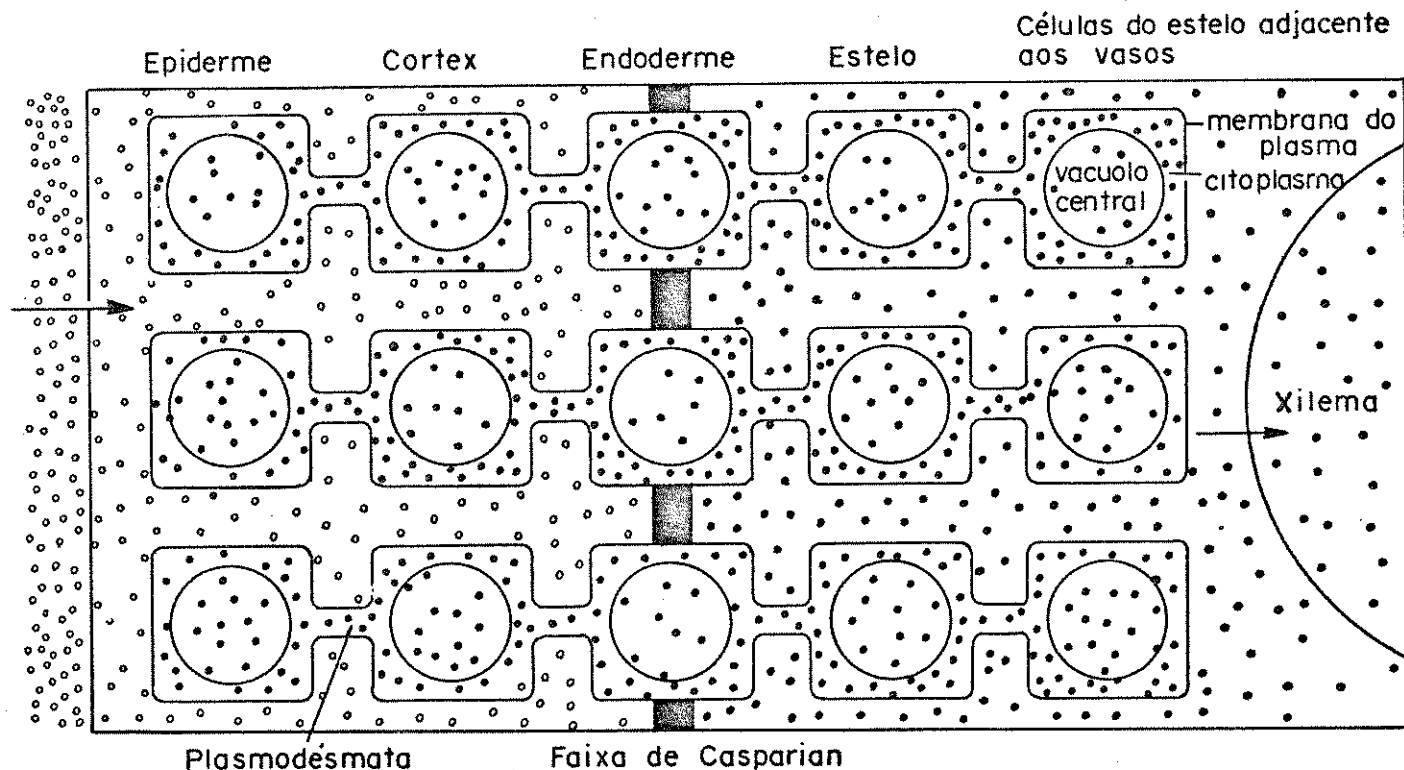


Fig. 10 - Transporte de íons em direção ao xilema

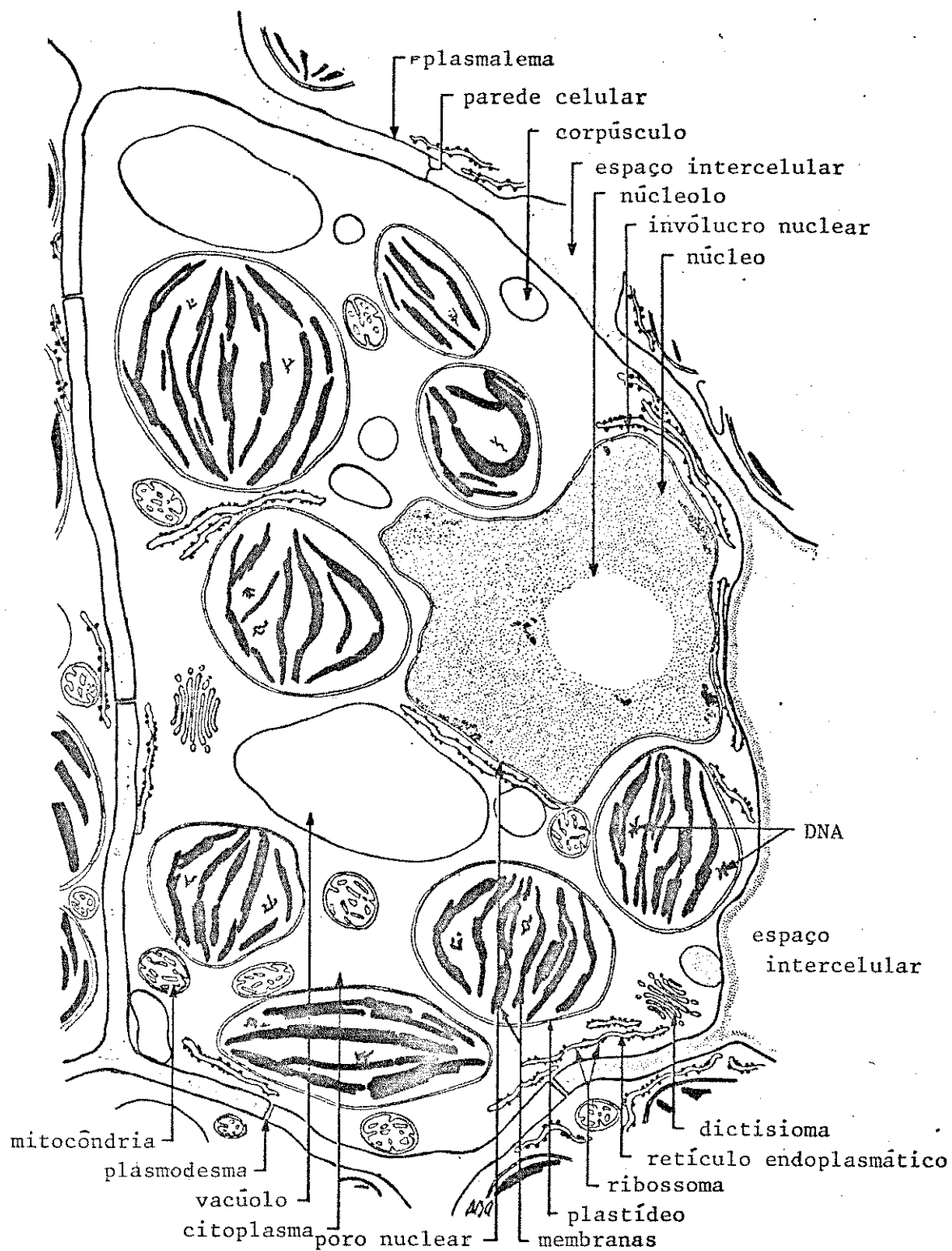


FIG. 11 - CÉLULA DE FOLHA JOVEM DE FEIJÃO.³³

12.2. Mecanismos gerais (demonstrados ou postulados) de tolerância das plantas aos metais

A tabela 12.1 apresenta os mecanismos gerais (demonstrados ou postulados) de tolerância das plantas aos metais^{33,125}. Em geral, para se analisar a tolerância a um metal, observa-se o crescimento de uma planta jovem em soluções contendo concentrações conhecidas daquele ion metálico. Em determinados períodos de tempo mede-se o comprimento das raízes mais longas desta planta e compara-se com o comprimento das raízes mais longas desta mesma planta que cresceu em soluções não contendo o ion metálico. É comum nestas soluções de teste conter nitrato de cálcio. A partir destas medidas obtêm-se o índice de tolerância^{33,124}.

Os mecanismos apresentados na tabela 12.1 apesar de sua importância em processos vitais, devem ser analisados criticamente. Não apenas o conteúdo de metal dos solos são diferentes mas outros fatores, tais como a disponibilidade de água e de outros nutrientes, a população de microorganismos, a presença de outras plantas, competitivas ou que contribuem para minimizar a toxidez, a presença de complexantes inorgânicos e orgânicos, formam no solo um complexo de forças seletivas que determinam a tolerância individual a muitos metais.

As espécies e variedades de plantas são diferencialmente tolerantes a um determinado metal^{33,126}. Além disto a tolerância depende da concentração do ion metálico do meio de crescimento.

Em geral, embora não necessariamente, a tolerância a um determinado metal é específica^{33,44}. Em muitos casos a tolerância ao zinco não confere tolerância ao cobre e vice-versa. Mas também é possível algumas espécies ou variedades conferir tolerância a dois ou mais metais. As vezes pode ocorrer um efeito de cooperação⁴⁴. Por exemplo, o crescimento da soja foi prejudicado quando plantada isoladamente em solos encharcados contendo manganês. No entanto observou-se o seu desenvolvimento quando plantada conjuntamente com o arroz.

TABELA 12.1. Mecanismos gerais (demonstrados ou postulados) de tolerância das plantas aos metais^{33,125}.

A. Mecanismos externos

(1) O metal não é disponível à raiz da planta

- a) o metal está presente em uma forma insolúvel
- b) a concentração dos íons metálicos livremente difundíveis é pequena, mesmo quando a quantidade total presente é grande
- c) o íon metálico está complexado, não sendo disponível à raiz da planta.

B. Mecanismos internos

(1) O metal é disponível à raiz da planta mas não é retirado

- a) alteração da membrana celular das paredes da raiz diminuindo a sua permeabilidade aos íons metálicos tóxicos
- b) alteração das enzimas da raiz
- c) excreção de substâncias pela raiz, tornando os metais tóxicos in solúveis ou indisponíveis.

(2) O metal é retirado mas tornado inofensivo ao metabolismo dentro da planta

- a) o metal torna-se insolúvel, precipitando-se ou complexando-se com íons inorgânicos ou com proteínas
- b) o metal torna-se solúvel, no entanto inócuo, formando complexos de alta estabilidade termodinâmica e/ou cinética
- c) o metal é removido por separação espacial. Exs.: ligando-se às paredes celulares ou depositando-se nos vacúolos.

(3) O metal é tomado mas posteriormente expelido

- a) por gutação
- b) por lixívia do metal solúvel pela chuva
- c) pela perda de organismos armazenadores, exemplo: queda das folhas.

(4) O metal é retirado mas o metabolismo da planta é alterado de modo a acomodar o aumento da concentração dos íons metálicos

- a) aumento da concentração de enzimas inibidas pelo metal
- b) caminhos metabólicos alternativos, contornando os sítios inibidos das enzimas.

Tabela 12.1. Continuação

- c) alteração ou formação de enzimas, diminuindo a afinidade para o inibidor ou aumentando a afinidade relativa para o substrato com parado ao inibidor competitivo
- d) o metal é exigido ao metabolismo.

- 13.1. Análise das amostras de pectinas e pectinatos de alumínio.
- 13.2. Constantes de equilíbrio para a troca iônica entre pectinatos de alumínio e nitratos metálicos.
- 13.3 a 13.22 Troca iônica entre pectinatos de alumínio e nitratos de zinco, ferro, cobre, cálcio e manganês.
- 13.23. Medidas viscosimétricas das amostras
- 13.24. Pressão de vapor, atividade e coeficiente osmótico de soluções de nitrato de alumínio
- 13.25. Interação de alumínio com celulose
- 13.26. Titulação condutométrica da celulose
- 13.27 a 13.36 Titulação potenciométrica das amostras de pectinas
- 13.37. Coeficiente de seletividade para a troca iônica entre pectato de potássio (ligação cruzada) e cátions bivalentes
- 13.38 Constante de estabilidade de pectinatos de cálcio.
- 13.39 Constante de equilíbrio de ions metálicos com ácido acético
- 13.40 Constante de estabilidade de pectinatos de chumbo e magnésio

TABELA 13.1. Análise das amostras de pectina e pectinato de alumínio (PA1).

Amostra	$\frac{n(-COOH) \cdot 10^3}{g \text{ pectina}}$	$\frac{n(-COO^-) \cdot 10^3}{g \text{ PA1}}$	$\frac{n(Al) \cdot 10^3}{g \text{ PA1}}$	$\frac{n(OH) \cdot 10^3}{g \text{ PA1}}$	$\frac{n(Al)}{n(COOH)}$	$\frac{n(OH)}{n(Al)}$	$\frac{n(OH)}{n(Al)}$ corrigido	% GM
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)

TABELA 13.2. Constantes de equilíbrio para a troca iônica entre pectinatos de alumínio (PAI) e nitratos metálicos.

Amostra	Cálcio	Manganês	Zinco	Cobre	Ferro(III)
	$K \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$	$K \cdot 10^2$	K^*	K^{**}
	$K \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$	$K \cdot 10^2$	Kc	Kc=K
1	4,3±0,4 1,9±0,2 2,0 ±0,3	5,7±0,7 3,0±0,4	5,3±0,2 3,1±0,2 3,3±0,3	0,17±0,03 0,12±0,02 0,14±0,02	37±2
2	3,5±0,5 1,4±0,2 1,3 ±0,1	4,8±0,5 1,9±0,2	5,3±0,6 2,8±0,3 2,9±0,3	0,18±0,02 0,13±0,01 0,14±0,01	44±5
3	1,9±0,3 0,7±0,1 0,57±0,09	2,9±0,5 1,1±0,2	4,6±0,6 2,0±0,3 2,1±0,3	0,16±0,04 0,11±0,01 0,12±0,03	34±2
4	2,7±0,3 1,0±0,1 0,84±0,05	3,7±0,4 1,3±0,1	4,4±0,6 2,0±0,3 2,1±0,3	0,16±0,04 0,11±0,03 0,12±0,03	0,012±0,002

* Obtido considerando-se os coeficientes de atividade na mistura de eletrólitos - vide item 5.1.

** Obtido considerando-se os coeficientes de atividade dos eletrólitos separados - vide item 5.1.

TABELA 13.3. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de zinco.
 $9.8 \cdot 10^{-4}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Zn)10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al)10^4}{\text{Molar}}$	X(Zn)	X(Al)	$kc \cdot 10^2$	$\gamma^{\pm}(Zn)$	$\gamma^{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^2$	$\gamma^{\pm}(Zn)$	$\gamma^{\pm}(Al)$	Interação específica	ln k	pH
66,55	0,94	6,27	0,24	0,76	2,11	0,726	0,607	1,47	0,727	0,625	1,56	-4,16	4,05
70,18	1,37	8,18	0,298	0,702	2,54	0,685	0,552	1,65	0,687	0,567	1,73	-4,06	4,03
68,80	2,44	13,2	0,49	0,51	5,19	0,649	0,498	3,06	0,644	0,506	3,21	-3,44	4,05
71,36	2,79	14,67	0,525	0,475	5,81	0,639	0,483	3,32	0,632	0,489	3,47	-3,36	4,05
71,88	3,25	16,35	0,581	0,419	6,96	0,628	0,467	3,85	0,619	0,469	4,0	-3,22	4,0
66,73	4,26	19,21	0,735	0,265	12,48	0,611	0,439	6,46	0,595	0,434	6,64	-2,71	4,0

TABELA 13.4. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de zinco.
 $1,4 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Zn) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{\text{Molar}}$	X(Zn)	X(Al)	$kc \cdot 10^2$	$\gamma^\pm(Zn)$	$\gamma^\pm(Al)$	$k \cdot 10^2$	$\gamma^\pm(Zn)$	$\gamma^\pm(Al)$	$k \cdot 10^2$	ln k	pH
									Interação específica				
72,8	1,90	10,86	0,267	0,733	2,08	0,668	0,526	1,29	0,666	0,538	1,36	-4,3	4,06
72,56	2,44	12,86	0,317	0,683	2,45	0,649	0,498	1,44	0,644	0,506	1,51	-4,19	4,02
78,29	2,78	15,48	0,354	0,646	3,05	0,638	0,483	1,75	0,632	0,488	1,82	-4,01	4,0
75,9	3,25	16,9	0,399	0,601	3,46	0,628	0,466	1,91	0,618	0,468	1,98	-3,92	4,0
75,15	4,23	22,44	0,535	0,465	6,10	0,610	0,438	3,15	0,595	0,433	3,24	-3,43	4,02
93,05	4,55	27,35	0,564	0,474	6,68	0,604	0,429	3,37	0,587	0,422	3,45	-3,37	4,02
76,85	3,67	20,23	0,471	0,529	4,91	0,618	0,452	2,63	0,607	0,451	2,72	-3,61	4,0

TABELA 13.5. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de zinco.
 $1,564 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Zn) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{\text{Molar}}$	X(Zn)	X(Al)	$kc \cdot 10^3$	$\gamma^{\pm}(Zn)$	$\gamma^{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^3$	$\gamma^{\pm}(Zn)$	$\gamma^{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^3$	ln k	pH
									Interação específica				
76,8	0,54	3,93	0,082	0,918	6,54	0,772	0,671	4,94	0,774	0,69	5,20	-5,26	4,05
76,8	0,95	5,67	0,118	0,882	7,99	0,727	0,608	5,60	0,728	0,626	5,91	-5,13	4,03
79,65	1,37	7,55	0,152	0,848	9,83	0,696	0,565	6,48	0,696	0,581	6,85	-4,98	4,0
75,8	1,92	8,80	0,186	0,814	10,44	0,67	0,528	6,49	0,667	0,539	6,83	-4,98	4,02
75,5	2,46	11,15	0,236	0,764	14,02	0,65	0,499	8,28	0,645	0,507	8,67	-4,75	4,0
77,1	2,81	12,79	0,265	0,735	16,46	0,639	0,484	9,44	0,632	0,489	9,84	-4,62	4,03
75,48	3,28	13,95	0,296	0,704	17,85	0,628	0,468	9,88	0,619	0,469	10,26	-4,58	4,02
75,7	3,72	15,55	0,329	0,671	20,48	0,62	0,454	11,0	0,608	0,453	11,37	-4,48	4,0

TABELA 13.6. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de zinco.
 $1,922 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Zn) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{\text{Molar}}$	X(Zn)	X(Al)	$K_C \cdot 10^3$	$\gamma_{\pm}(Zn)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	$K \cdot 10^3$	$\gamma_{\pm}(Zn)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^3$	ln k	pH
									Interação específica				
66,05	0,54	3,7	0,073	0,927	5,41	0,772	0,671	4,09	0,774	0,690	4,30	-5,45	4,05
50,84	0,96	4,55	0,117	0,883	6,26	0,727	0,61	4,39	0,729	0,628	4,64	-5,37	4,05
51,0	1,39	6,29	0,160	0,84	8,67	0,697	0,567	5,73	0,697	0,582	6,05	-5,11	4,03
52,5	1,93	7,57	0,188	0,812	9,05	0,670	0,529	5,63	0,668	0,540	5,92	-5,13	4,02
50,1	2,47	9,66	0,251	0,749	13,08	0,650	0,500	7,73	0,645	0,508	8,10	-4,82	4,03
52,3	2,82	11,3	0,281	0,719	15,64	0,640	0,485	8,98	0,633	0,49	9,37	-4,67	4,0
50,85	3,29	13,0	0,333	0,667	19,73	0,629	0,468	10,93	0,619	0,47	11,35	-4,48	4,02
49,95	3,74	14,0	0,363	0,637	21,32	0,620	0,455	11,45	0,608	0,453	11,85	-4,44	4,0

TABELA 13.7. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de ferro(III).
 $9,8 \cdot 10^{-4}$ moles alumínio/g PAI

m PAI (mg)	$\frac{C(Fe) \cdot 10^5}{(Molar)}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{(Molar)}$	X(Fe)	X(Al)	kc	$\gamma^\pm(Fe)$	$\gamma^\pm(Al)$	k	ln k	pH
61,25	2,85	9,04	0,376	0,624	19,2	0,8	0,8	19,2	2,95	3,82
61,20	3,07	10,7	0,446	0,554	28,0	0,787	0,787	28,0	3,33	3,70
60,80	3,29	12,3	0,515	0,485	39,6	0,776	0,774	39,6	3,68	3,62
62,4	3,55	13,5	0,550	0,450	46,3	0,769	0,766	46,3	3,84	3,54
61,25	3,72	16,0	0,664	0,336	84,8	0,754	0,75	84,8	4,44	3,44
59,93	4,09	17,8	0,757	0,243	135,8	0,745	0,739	135,8	4,91	3,32
61,93	4,37	19,6	0,806	0,194	185,6	0,737	0,730	185,6	5,22	3,23

TABELA 13.8. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de ferro(III).
 $1,40 \cdot 10^{-3}$ moles alumínio/g PAI

m PAI (mg)	$\frac{C(Fe) \cdot 10^5}{(Molar)}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{(Molar)}$	X(Fe)	X(Al)	kc	$\gamma_{\pm}(Fe)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	k	ln k	pH
53,85	2,76	11,21	0,373	0,627	24,1	0,784	0,783	24,1	3,18	4,07
55,25	3,0	12,37	0,401	0,599	27,6	0,776	0,774	27,6	3,32	4,03
51,62	3,23	14,34	0,497	0,503	43,9	0,764	0,76	43,9	3,78	3,88
53,20	3,65	16,64	0,56	0,44	57,0	0,751	0,746	57,0	4,06	3,78
50,2	4,06	18,14	0,647	0,353	81,8	0,743	0,737	81,8	4,40	3,70
61,00	4,13	20,05	0,589	0,411	69,4	0,735	0,727	69,4	4,24	3,73
54,34	4,52	21,55	0,710	0,290	116,9	0,728	0,720	116,9	4,76	3,58
63,6	5,53	24,33	0,685	0,315	95,9	0,717	0,706	95,9	4,56	3,58

TABELA 13.9. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de ferro(III).
 $1,564 \cdot 10^{-3}$ moles alumínio/g PAI

$\frac{m \text{ PAI}}{(\text{mg})}$	$\frac{C(\text{Fe}) \cdot 10^5}{(\text{Molar})}$	$\frac{C(\text{Al}) \cdot 10^4}{(\text{Molar})}$	X(Fe)	X(Al)	kc	$\gamma^\pm(\text{Fe})$	$\gamma^\pm(\text{Al})$	k	ln k	pH
47,1	3,01	9,09	0,308	0,692	13,4	0,799	0,8	13,4	2,60	4,0
55,81	4,07	12,52	0,359	0,641	17,2	0,774	0,772	17,2	2,84	3,80
57,1	4,38	14,23	0,398	0,602	21,5	0,764	0,760	21,5	3,07	3,74
52,5	4,62	15,97	0,486	0,514	32,7	0,754	0,749	32,7	3,49	3,60
52,1	5,00	17,88	0,549	0,452	43,5	0,744	0,738	43,5	3,77	3,51
50,1	5,36	19,16	0,611	0,389	56,2	0,738	0,731	56,2	4,03	3,41
51,82	5,64	20,86	0,644	0,357	66,8	0,730	0,722	66,8	4,20	3,34
54,82	6,09	22,92	0,668	0,332	75,8	0,722	0,712	75,8	4,33	3,29

TABELA 13.10. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de ferro(III).

1,922·10⁻³ moles Al/g pectinato

$\frac{m \text{ PAI}}{(\text{mg})}$	$\frac{[\text{Fe}] \cdot 10^4}{\text{Normal}}$	$\frac{[\text{Al}] \cdot 10^4}{\text{Normal}}$	X(Fe)	X(Al)	$kc \cdot 10^4$	$\gamma^\pm(\text{Fe})$	$\gamma^\pm(\text{Al})$	$k \cdot 10^4$	ln k	pH
106,9	3,93	8,84	0,108	0,892	2,7	0,788	0,788	2,7	-8,22	4,15
101,7	6,03	10,85	0,139	0,861	3,7	0,768	0,766	3,7	-7,91	4,10
102,8	6,86	12,64	0,160	0,84	5,3	0,756	0,751	5,3	-7,55	4,05
104,0	10,63	16,21	0,203	0,797	7,9	0,73	0,722	7,9	-7,14	3,99
102,8	14,61	18,5	0,237	0,763	9,5	0,713	0,707	9,5	-6,96	3,91
102,3	19,3	23,65	0,3	0,7	17,7	0,689	0,679	17,7	-6,33	3,83
104,0	24,1	28,93	0,362	0,638	30,9	0,669	0,655	30,9	-5,78	3,74

TABELA 13.11. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de cobre.
9,8·10⁻⁴ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Cu) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^3}{\text{Molar}}$	X(Cu)	X(Al)	kc·10 ¹	$\gamma_{\pm}(Cu)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	k·10 ¹	$\gamma_{\pm}(Cu)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	k·10 ¹	ln k	pH
Interação específica													
50,0	0,55	0,94	0,48	0,52	1,57	0,755	0,669	1,24	0,753	0,648	1,16	-2,15	4,19
49,8	0,77	1,21	0,62	0,378	2,60	0,728	0,632	1,97	0,726	0,612	1,85	-1,69	4,20
51,22	1,03	1,44	0,719	0,281	3,61	0,705	0,6	2,62	0,703	0,508	2,46	-1,4	4,25
50,12	1,75	1,67	0,848	0,152	5,32	0,66	0,54	3,56	0,661	0,524	3,35	-1,09	4,20
49,98	2,34	1,79	0,912	0,088	7,86	0,635	0,506	4,99	0,638	0,494	4,70	-0,75	4,23

TABELA 13.12. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de cobre.
 $1,40 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Cu) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^3}{\text{Molar}}$	X(Cu)	X(Al)	$kc \cdot 10^1$	$\gamma^\pm(Cu)$	$\gamma^\pm(Al)$	$k \cdot 10^1$	$\gamma^\pm(Cu)$	$\gamma^\pm(Al)$	$k \cdot 10^1$	ln k	pH
									Interação específica				
52,5	0,33	0,76	0,259	0,741	0,81	0,79	0,717	0,67	0,788	0,696	0,63	-2,77	4,23
49,0	0,68	1,30	0,474	0,526	1,72	0,734	0,641	1,31	0,732	0,62	1,24	-2,09	4,20
51,2	1,04	1,70	0,595	0,405	2,41	0,699	0,593	1,73	0,698	0,574	1,63	-1,82	4,20
54,0	1,40	2,15	0,713	0,287	3,82	0,672	0,557	2,62	0,672	0,54	2,46	-1,40	4,18
52,10	3,05	2,61	0,895	0,105	7,30	0,608	0,469	4,34	0,614	0,461	4,11	-0,89	4,15

TABELA 13.13. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de cobre.
 $1,564 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Cu) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^3}{\text{Molar}}$	X(Cu)	X(Al)	$kc \cdot 10^1$	$\gamma_{\pm}(Cu)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^1$	$\gamma_{\pm}(Cu)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	Interação específica	ln k	pH
49,65	0,33	0,79	0,254	0,746	0,83	0,789	0,716	0,68	0,787	0,695	0,65	-2,73	4,23
49,85	0,68	1,25	0,4	0,6	1,22	0,735	0,642	0,93	0,733	0,621	0,88	-2,44	4,25
49,50	1,06	1,55	0,5	0,5	1,47	0,7	0,595	1,06	0,699	0,575	1,0	-2,31	4,23
49,93	1,43	1,90	0,607	0,393	2,05	0,674	0,559	1,41	0,674	0,542	1,33	-2,02	4,25
49,90	1,88	2,22	0,711	0,289	2,91	0,65	0,526	1,90	0,651	0,511	1,79	-1,72	4,19
50,12	2,47	2,42	0,77	0,23	3,29	0,631	0,494	2,01	0,63	0,483	1,93	-1,64	4,15

TABELA 13.14. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de cobre.
 $1,922 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Cu) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^3}{\text{Molar}}$	X(Cu)	X(Al)	$kc \cdot 10^1$	$\gamma_{\pm}(Cu)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^1$	$\gamma_{\pm}(Cu)$	$\gamma_{\pm}(Al)$	Interação específica	ln k	pH
45,77	1,04	1,69	0,481	0,519	1,51	0,699	0,593	1,09	0,698	0,574	1,02	-2,28	4,18
45,80	1,39	2,21	0,627	0,373	2,66	0,672	0,557	1,83	0,672	0,539	1,71	-1,76	4,20
45,0	1,85	2,56	0,741	0,259	3,98	0,648	0,524	2,60	0,649	0,509	2,44	-1,41	4,25
47,92	2,42	2,85	0,774	0,226	4,04	0,625	0,492	2,50	0,628	0,481	2,37	-1,44	4,20
45,40	3,42	2,98	0,854	0,146	5,79	0,597	0,454	3,35	0,604	0,448	3,18	-1,15	4,15

TABELA 13.15. Troca iônica entre pectinato de alumínio e nitrato de cálcio.

9,8·10⁻⁴ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Ca) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{\text{Molar}}$	X(Ca)	X(Al)	$kc \cdot 10^3$	$\gamma^\pm(Ca)$	$\gamma^\pm(Al)$	$k \cdot 10^3$	$\gamma^\pm(Ca)$	$\gamma^\pm(Al)$	$k \cdot 10^3$	ln k	pH
									Interação específica				
25,35	7,01	3,84	0,386	0,614	3,5	0,507	0,379	1,48	0,523	0,374	1,76	-6,34	4,38
25,70	18,26	6,07	0,603	0,397	5,05	0,44	0,279	2,03	0,444	0,288	2,12	-6,16	4,36
25,40	22,48	6,70	0,673	0,327	6,14	0,432	0,263	2,27	0,432	0,274	2,47	-6,00	4,37
25,34	29,28	7,18	0,723	0,277	6,41	0,419	0,241	2,12	0,419	0,259	2,45	-6,01	4,34
25,27	35,15	7,65	0,772	0,228	7,36	0,407	0,23	2,35	0,412	0,251	2,72	-5,91	4,33
25,23	42,78	8,0	0,809	0,191	7,92	0,399	0,217	2,34	0,408	0,244	2,83	-5,87	4,35

TABELA 13.16. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de cálcio.
 $1,40 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Ca) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{\text{Molar}}$	X(Ca)	X(Al)	$kc \cdot 10^3$	$\gamma^{\pm}(Ca)$	$\gamma^{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^3$	$\gamma^{\pm}(Ca)$	$\gamma^{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^3$	ln k	pH
									Interação específica				
25,16	9,82	4,18	0,297	0,703	1,80	0,482	0,34	0,89	0,492	0,34	0,86	-7,06	4,40
25,5	14,0	5,55	0,389	0,611	2,52	0,458	0,301	1,09	0,463	0,308	1,12	-6,80	4,36
25,82	21,1	7,20	0,499	0,501	3,41	0,432	0,267	1,30	0,435	0,278	1,39	-6,58	4,38
28,41	29,26	9,64	0,607	0,393	5,09	0,415	0,24	1,70	0,418	0,259	1,94	-6,24	4,35
25,37	42,75	10,5	0,74	0,26	7,00	0,399	0,217	2,07	0,408	0,244	2,50	-5,99	4,35

TABELA 13.17. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de cálcio.
 $1,564 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Ca) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{\text{Molar}}$	X(Ca)	X(Al)	$kc \cdot 10^3$	$\gamma^{\pm}(Ca)$	$\gamma^{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^4$	$\gamma^{\pm}(Ca)$	$\gamma^{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^4$	ln k	pH
									Interação específica				
26,07	9,83	3,00	0,184	0,816	0,69	0,482	0,34	3,43	0,492	0,34	3,29	-8,01	4,42
24,89	14,1	3,95	0,254	0,746	0,96	0,458	0,301	4,13	0,463	0,308	4,24	-7,77	4,35
24,80	29,3	6,22	0,401	0,599	1,42	0,415	0,24	4,74	0,419	0,259	5,42	-7,52	4,40
25,51	36,33	7,43	0,465	0,535	1,78	0,407	0,23	5,68	0,411	0,249	6,54	-7,33	4,37
25,35	42,8	7,97	0,503	0,497	1,88	0,399	0,217	5,57	0,408	0,244	6,73	-7,30	4,35

TABELA 13.18. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de cálcio.
 $1,922 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Ca) \cdot 10^2}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{\text{Molar}}$	X(Ca)	X(Al)	$kc \cdot 10^3$	$\gamma^\pm(Ca)$	$\gamma^\pm(Al)$	$k \cdot 10^4$	$\gamma^\pm(Ca)$	$\gamma^\pm(Al)$	$k \cdot 10^4$	ln k	pH
									Interação específica				
26,6	3,83	3,57	0,175	0,825	0,77	0,482	0,34	3,82	0,492	0,34	3,67	-7,91	4,40
26,36	14,1	4,64	0,229	0,771	0,98	0,458	0,301	4,24	0,463	0,308	4,34	-7,74	4,40
26,75	36,3	10,13	0,493	0,507	2,71	0,407	0,23	8,66	0,411	0,249	6,64	-7,32	4,37
25,43	42,75	10,86	0,555	0,445	3,17	0,399	0,217	9,39	0,408	0,244	11,33	-6,78	4,45
24,88	49,8	12,1	0,631	0,369	4,16	0,395	0,21	11,8	0,407	0,24	14,49	-6,54	4,39
27,80	63,5	14,15	0,662	0,338	4,37	0,383	0,204	12,38	0,41	0,238	14,72	-6,52	4,35
25,50	21,1	6,66	0,34	0,66	1,63	0,432	0,267	6,22	0,435	0,278	6,64	-7,32	4,27

TABELA 13.19. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de manganês.
 $9,8 \cdot 10^{-4}$ moles Al/g PAI

$\frac{m \text{ PAI}}{\text{mg}}$	$\frac{C(\text{Mn})}{\text{Molar}}$	$\frac{C(\text{Al}) \cdot 10^4}{\text{Molar}}$	X(Mn)	X(Al)	$kc \cdot 10^3$	$\gamma^\pm(\text{Mn})$	$\gamma^\pm(\text{Al})$	$k \cdot 10^3$	ln k	pH
25,44	0,047	3,37	0,338	0,663	3,64	0,575	0,426	2,0	-6,22	5,45
26,17	0,085	5,14	0,5	0,5	6,07	0,517	0,361	2,96	-5,82	5,50
25,78	0,113	5,92	0,585	0,415	7,38	0,49	0,331	3,37	-5,69	5,53
26,04	0,151	6,66	0,653	0,347	8,29	0,464	0,303	3,54	-5,65	5,48
25,54	0,197	7,33	0,732	0,268	10,2	0,441	0,279	4,08	-5,5	5,50
25,75	0,244	7,79	0,772	0,228	10,8	0,424	0,261	4,08	-5,5	5,55

TABELA 13.20. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de manganês.
 $1,40 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Mn)}{\text{Molar}}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{\text{Molar}}$	X(Mn)	X(Al)	$kc \cdot 10^3$	$\gamma \pm (Mn)$	$\gamma \pm (Al)$	$k \cdot 10^3$	ln k	pH
25,12	0,095	1,32	0,352	0,648	2,85	0,507	0,340	1,28	-6,66	5,43
25,33	0,132	6,5	0,459	0,541	4,17	0,476	0,310	1,77	-6,34	5,51
25,7	0,197	8,33	0,58	0,42	5,85	0,441	0,275	2,28	-6,09	5,43
25,04	0,244	8,88	0,634	0,356	6,31	0,423	0,255	2,29	-6,08	5,50
25,19	0,288	9,40	0,668	0,332	6,58	0,411	0,244	2,32	-6,07	5,50
26,27	0,38	10,6	0,722	0,278	7,25	0,39	0,224	2,39	-6,04	5,42

TABELA 13.21. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de manganês.
 $1,564 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

m PAI mg	$\frac{C(Mn)}{Molar}$	$\frac{C(Al) \cdot 10^4}{Molar}$	X(Mn)	X(Al)	$kc \cdot 10^3$	$\gamma^{\pm}(Mn)$	$\gamma^{\pm}(Al)$	$k \cdot 10^4$	ln k	pH
25,21	0,095	3,73	0,237	0,763	1,23	0,507	0,342	5,6	-7,49	5,50
24,92	0,132	5,04	0,323	0,677	1,82	0,476	0,31	7,7	-7,17	5,52
27,10	0,197	6,75	0,398	0,602	2,27	0,441	0,275	8,83	-7,03	5,53
26,30	0,288	8,09	0,492	0,508	2,72	0,411	0,244	9,57	-6,95	5,50
25,80	0,335	9,16	0,567	0,433	3,58	0,399	0,23	11,9	-6,73	5,51

TABELA 13.22. Troca iônica entre pectinato de alumínio (PAI) e nitrato de manganês.
 $1,922 \cdot 10^{-3}$ moles Al/g PAI

$\frac{m \text{ PAI}}{\text{mg}}$	$\frac{C(\text{Mn})}{\text{Molar}}$	$\frac{C(\text{Al}) \cdot 10^{-4}}{\text{Molar}}$	X(Mn)	X(Al)	$kc \cdot 10^3$	$\gamma^{\pm}(\text{Mn})$	$\gamma^{\pm}(\text{Al})$	$k \cdot 10^4$	ln k	pH
24,7	0,091	3,69	0,194	0,806	0,95	0,511	0,345	4,31	-7,75	5,53
25,94	0,137	5,44	0,273	0,727	1,55	0,473	0,306	6,5	-7,34	5,48
23,84	0,196	7,69	0,42	0,58	2,84	0,442	0,275	11,0	-6,81	5,50
25,41	0,243	9,35	0,479	0,521	3,55	0,424	0,255	12,84	-6,66	5,47
25,25	0,286	10,32	0,532	0,468	4,10	0,411	0,244	14,45	-6,54	5,50
26,9	0,377	12,17	0,589	0,411	4,62	0,391	0,227	15,57	-6,46	5,45

TABELA 13.23. Dados relativos às medidas viscosimétricas das amostras de pectinas.

Cp g/100 ml solução	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4	
	η_{sp}/Cp	$\ln(\eta_{sp}/Cp)$	η_{sp}/Cp	$\ln(\eta_{sp}/Cp)$	η_{sp}/Cp	$\ln(\eta_{sp}/Cp)$	η_{sp}/Cp	$\ln(\eta_{sp}/Cp)$
0,05	5,00±0,03	1,61±0,05	4,66±0,04	1,54±0,06	4,06±0,04	1,40±0,06	3,66±0,03	1,30±0,04
0,10	5,34±0,04	1,68±0,07	5,08±0,03	1,63±0,05	4,57±0,04	1,52±0,06	4,20±0,04	1,43±0,06
0,15	5,55±0,1	1,71±0,1	5,47±0,04	1,70±0,07	5,00±0,04	1,61±0,06	4,87±0,03	1,58±0,05
0,20	6,04±0,05	1,80±0,09	6,05±0,05	1,80±0,09	5,64±0,05	1,73±0,09	5,34±0,05	1,68±0,08
[η]	4,71±0,1		4,28±0,05		3,65±0,04		3,24±0,05	
M	74300±1200		69200±550		61400±550		56100±700	
GM	72,7±0,3		63,8±0,3		49,8±0,5		40,6±0,3	

TABELA 13.24. Pressão de vapor, atividade e coeficiente osmótico de soluções de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Valores experimentais^{72,73} corrigidos pelo valor mais recente da pressão de vapor da água⁷⁵.

m (molal)	P (mm Hg)	Atividade	ϕ	$(\phi-1)/m^{1/2}$	$\gamma^\pm$
0,0	23,766**	1,0	0,0	-2,8812***	1,0
0,1	23,648	0,9950	0,6889	-0,9807	0,2733
0,2	23,500	0,9888	0,7800	-0,4919	0,2157
0,4	23,235	0,9777	0,7830	-0,3431	0,196
0,6	22,860	0,9619	0,8979	-0,1318	0,2066
0,8	22,405	0,9428	1,0217	-0,0243	0,2313
1,0	21,911	0,9220	1,1264	0,1264	0,265
1,5	20,386	0,8579	1,4176	0,3409	0,3912
2,0	18,561	0,7813	1,7133	0,5044	0,6184
2,5	16,678	0,7020	1,9639	0,6096	0,9527
3,0	14,860	0,6256	2,17	0,6755	1,304
0,0025*	-	-	-	-	0,7056
0,01*	-	-	-	-	0,543
0,04*	-	-	-	-	0,365

* Valores não experimentais, obtidos a partir do gráfico.

** Valor mais recente da pressão de vapor da água⁷⁵.

*** Valor obtido a partir das considerações das refs. (76) e (77).

TABELA 13.25: Interação do alumínio com celulose

pH	Massa celulose adicionada/g	Massa total celulose/g	Moles alumínio solução 10^5	Moles alumínio fase sólida 10^5
2,75	0	0	4,73	0
	2,4872	2,4872	4,73	0
	2,51	4,9972	4,73	0
2,82	5,0	9,9972	4,73	0
3,82	0	0	3,847	0
	4,0	4,0	3,014	0,833
	2,995	6,995	2,326	1,521
3,90	3,0224	10,0174	1,657	2,19
(pH natural)	4,75	0	4,592	0
	4,9959	4,9952	2,87	1,722
	3,0113	8,0072	1,748	2,844
	2,0095	10,0167	1,113	3,479
	1,0005	11,0172	0,89	3,702
4,88	1,0071	12,0243	0,421	4,171
5,03	0	0	1,531	0
	2,0218	2,0218	0,873	0,658
	1,0054	3,0272	0,671	0,86
5,07	1,0017	4,04	0,291	1,24
5,3	0	0	0,25	0
5,4	3,9986	3,9986	0	0,25

TABELA 13.26. Titulação condutométrica da celulose.

[NaOH] = 0,02 M

Massa celulose = 5,0 g		Massa celulose = 6,0 g	
V (NaOH) (ml)	μ Siemens	V (NaOH) (ml)	μ Siemens
0,3	3,22	0,6	4,00
0,4	3,30	0,7	4,04
0,5	3,38	0,8	4,10
0,6	3,45	0,9	4,15
0,7	3,52	1,0	4,20
0,8	3,61	1,05	4,22
0,85	3,68	1,10	4,28
0,87	3,71	1,15	4,35
0,90	3,75	1,20	4,40
0,92	3,80	1,25	4,48
0,95	3,83	1,30	4,55
0,97	3,89	1,35	4,63
1,00	3,95		
1,02	3,99		
1,05	4,05		
1,07	4,10		

Volume final = 0,85 ml

 $3,57 \cdot 10^{-6}$ moles - COOH/
g celulose

vide gráfico 14.1

Média: $(3,49 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$ moles-COOH/g celulose

Volume final = 1,07 ml

 $3,4 \cdot 10^{-6}$ moles - COOH/
g celulose

TABELA 13.27. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 1.
 $5,19 \times 10^{-3}$ moles - $\text{COOH} \cdot \text{l}^{-1}$

V (ml)	pH	pK	α	$\alpha^{1/2}$
0	2,93	3,46	0,226	0,476
0,3	3,06	3,46	0,284	0,533
→ 0,5	3,16	3,47	0,327	0,572
0,6	3,22	3,49	0,349	0,591
0,7	3,27	3,49	0,375	0,612
0,8	3,33	3,51	0,400	0,632
0,9	3,39	3,52	0,427	0,653
1,0	3,45	3,53	0,455	0,675
1,20	3,59	3,57	0,513	0,716
1,40	3,73	3,60	0,576	0,759
1,60	3,89	3,64	0,642	0,801
1,70	3,98	3,66	0,676	0,822
1,85	4,12	3,69	0,728	0,853
1,95	4,22	3,71	0,764	0,874
2,05	4,34	3,74	0,799	0,894
2,10	4,41	3,76	0,817	0,904
2,20	4,56	3,80	0,853	0,924
→ 2,30	4,74	3,83	0,89	0,943
2,36	4,89	3,87	0,912	0,955
2,41	5,04	3,91	0,931	0,965
2,49	5,40	4,02	0,96	0,98

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

TABELA 13.28. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 1.

 $5,07 \times 10^{-3}$ moles - $\text{COOH} \cdot \text{L}^{-1}$

V (ml)	pH	pK	α	$\alpha^{1/2}$
0	2,99	3,59	0,202	0,449
0,3	3,11	3,54	0,272	0,522
0,5	3,21	3,54	0,320	0,565
0,7	3,32	3,55	0,372	0,610
0,9	3,44	3,57	0,428	0,654
→ 1,10	3,56	3,58	0,489	0,699
1,30	3,70	3,61	0,553	0,744
1,50	3,86	3,65	0,619	0,787
1,60	3,94	3,66	0,654	0,809
1,70	4,03	3,68	0,689	0,830
1,80	4,13	3,71	0,725	0,851
1,90	4,23	3,73	0,761	0,872
2,00	4,35	3,76	0,798	0,893
2,10	4,48	3,78	0,835	0,914
2,20	4,63	3,80	0,872	0,934
2,25	4,72	3,81	0,891	0,944
2,35	4,94	3,83	0,929	0,964
→ 2,45	5,30	3,84	0,967	0,983

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

Vide gráficos 14.3, 14.4 e 14.5.

TABELA 13.29. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 2.

 $5,16 \times 10^{-3}$ moles - $\text{COOH} \cdot \ell^{-1}$

V (ml)	pH	pK	α	$\alpha^{1/2}$
0,0	2,97	3,55	0,208	0,456
0,2	3,05	3,53	0,251	0,500
0,3	3,10	3,53	0,271	0,52
0,4	3,15	3,53	0,293	0,541
→ 0,5	3,20	3,53	0,317	0,563
0,6	3,25	3,53	0,343	0,585
0,7	3,32	3,56	0,365	0,604
0,8	3,39	3,58	0,390	0,625
1,0	3,52	3,61	0,447	0,669
1,1	3,58	3,62	0,478	0,692
1,2	3,66	3,65	0,509	0,713
1,3	3,75	3,68	0,539	0,734
1,4	3,81	3,68	0,573	0,757
1,5	3,90	3,71	0,607	0,779
1,6	3,98	3,73	0,641	0,800
1,7	4,08	3,76	0,676	0,822
1,8	4,16	3,77	0,712	0,844
1,9	4,27	3,80	0,747	0,864
2,0	4,36	3,80	0,784	0,885
2,1	4,51	3,85	0,82	0,906
2,2	4,64	3,86	0,857	0,926
→ 2,3	4,81	3,88	0,895	0,946

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

Vide gráficos 14.3, 14.4 e 14.5.

TABELA 13.30. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 2.

5,21 x 10⁻³ moles - COOH·ℓ⁻¹.

V (ml)	pH	pK	α	α ^{1/2}
0,0	2,96	3,53	0,210	0,458
0,2	3,04	3,51	0,252	0,502
0,3	3,08	3,50	0,276	0,525
0,4	3,13	3,50	0,297	0,545
→ 0,6	3,24	3,52	0,342	0,585
0,7	3,30	3,54	0,366	0,605
0,8	3,37	3,56	0,39	0,625
0,9	3,43	3,57	0,418	0,647
1,0	3,49	3,58	0,447	0,669
1,1	3,57	3,61	0,475	0,689
1,2	3,64	3,63	0,506	0,711
1,3	3,71	3,65	0,537	0,733
1,4	3,78	3,66	0,57	0,755
1,5	3,85	3,67	0,604	0,777
3,95	3,95	3,71	0,636	0,798
1,7	4,04	3,73	0,671	0,819
1,8	4,15	3,77	0,705	0,84
1,9	4,24	3,78	0,74	0,861
→ 2,0	4,35	3,81	0,776	0,88
2,1	4,49	3,85	0,813	0,901
2,2	4,63	3,88	0,85	0,922
2,3	4,80	3,91	0,886	0,941

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

TABELA 13.31. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 3.

 $2,67 \times 10^{-3}$ moles $\text{COOH} \cdot \text{g}^{-1}$

V (ml)	pH	pK	α	$\alpha^{1/2}$
0	3,16	3,62	0,259	0,509
0,10	3,24	3,63	0,291	0,539
→ 0,15	3,28	3,63	0,309	0,556
0,20	3,33	3,65	0,326	0,571
0,25	3,38	3,66	0,344	0,587
0,30	3,43	3,67	0,365	0,604
0,35	3,49	3,70	0,384	0,620
0,40	3,55	3,72	0,406	0,637
0,45	3,61	3,73	0,430	0,656
0,50	3,68	3,76	0,454	0,674
0,55	3,75	3,79	0,479	0,692
0,60	3,83	3,82	0,505	0,711
0,70	3,99	3,88	0,563	0,750
0,80	4,16	3,94	0,626	0,791
0,90	4,35	4,00	0,691	0,831
1,00	4,57	4,07	0,759	0,871
1,10	4,84	4,15	0,829	0,911
→ 1,16	5,04	4,26	0,872	0,934
1,20	5,26	4,30	0,901	0,949
1,24	5,48	4,36	0,930	0,964
1,28	5,82	4,45	0,959	0,979

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

TABELA 13.32. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 3.

 $4,96 \times 10^{-3}$ moles - $\text{COOH} \cdot \text{L}^{-1}$

V (ml)	pH	pK	α	$\alpha^{1/2}$
0	3,00	3,60	0,202	0,449
0,2	3,09	3,58	0,245	0,495
0,3	3,14	3,58	0,268	0,518
0,4	3,20	3,59	0,290	0,538
→ 0,5	3,26	3,60	0,314	0,560
0,6	3,33	3,62	0,337	0,581
0,7	3,39	3,63	0,366	0,605
0,8	3,46	3,65	0,394	0,627
0,9	3,54	3,68	0,422	0,650
1,0	3,62	3,70	0,453	0,673
1,10	3,70	3,73	0,485	0,696
1,20	3,79	3,76	0,517	0,719
1,30	3,87	3,78	0,552	0,743
1,40	3,96	3,81	0,587	0,766
1,50	4,06	3,84	0,623	0,789
1,60	4,16	3,87	0,659	0,812
1,70	4,27	3,91	0,697	0,835
1,80	4,38	3,94	0,735	0,857
1,90	4,50	3,97	0,773	0,879
→ 2,00	4,64	4,01	0,811	0,901
2,10	4,82	4,07	0,85	0,922
2,15	4,91	4,09	0,870	0,932
2,20	5,02	4,12	0,889	0,943

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

TABELA 13.33. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 3.

 $5,02 \times 10^{-3}$ moles - $\text{COOH} \cdot \ell^{-1}$

V (ml)	pH	pK	α	$\alpha^{1/2}$
0	2,96	3,51	0,218	0,467
→ 0,6	3,29	3,57	0,342	0,585
0,7	3,36	3,60	0,367	0,606
0,8	3,43	3,62	0,394	0,628
0,9	3,50	3,64	0,423	0,650
1,0	3,58	3,66	0,452	0,672
1,10	3,66	3,69	0,483	0,695
1,20	3,75	3,73	0,514	0,717
1,30	3,83	3,75	0,548	0,740
1,40	3,92	3,78	0,582	0,763
1,50	4,02	3,81	0,617	0,786
1,60	4,12	3,85	0,653	0,808
1,70	4,23	3,88	0,689	0,830
1,80	4,33	3,91	0,727	0,853
1,90	4,45	3,94	0,764	0,874
2,00	4,60	3,99	0,802	0,896
2,10	4,75	4,03	0,840	0,917
→ 2,20	4,93	4,07	0,879	0,938
2,30	5,17	4,12	0,918	0,958
2,35	5,34	4,17	0,937	0,968
2,39	5,51	4,21	0,953	0,976
2,41	5,62	4,23	0,961	0,980

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

Vide gráficos 14.3, 14.4 e 14.5.

TABELA 13.34. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 3.

 $1,031 \times 10^{-2}$ moles - $\text{COOH} \cdot \ell^{-1}$

V (ml)	pH	pK	α	$\alpha^{1/2}$
0	2,75	3,43	0,173	0,415
0,2	2,80	3,42	0,193	0,440
0,4	2,86	3,43	0,212	0,461
0,6	2,92	3,44	0,234	0,484
→ 0,8	2,99	3,45	0,256	0,506
1,0	3,05	3,46	0,282	0,531
1,2	3,12	3,47	0,308	0,555
1,4	3,20	3,50	0,335	0,578
1,6	3,27	3,51	0,364	0,603
1,8	3,35	3,54	0,394	0,628
2,0	3,43	3,56	0,426	0,652
2,2	3,51	3,58	0,458	0,677
2,4	3,59	3,60	0,492	0,701
2,6	3,68	3,64	0,526	0,725
2,8	3,76	3,65	0,561	0,749
3,00	3,84	3,67	0,597	0,773
3,20	3,93	3,69	0,633	0,796
3,40	4,03	3,72	0,669	0,818
3,60	4,13	3,75	0,706	0,840
3,75	4,21	3,77	0,734	0,857
4,05	4,40	3,83	0,790	0,889
4,20	4,50	3,85	0,818	0,905
4,35	4,62	3,88	0,846	0,920
4,55	4,79	3,91	0,884	0,940
→ 4,73	5,02	3,93	0,919	0,958
4,95	5,49	4,10	0,961	0,980

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

TABELA 13.35. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 4.

 $5,42 \times 10^{-3}$ moles - $\text{COOH} \cdot \text{g}^{-1}$

V (ml)	pH	pK	α	$\alpha^{1/2}$
0	2,98	3,60	0,193	0,440
→ 0,4	3,15	3,56	0,279	0,529
0,5	3,21	3,58	0,299	0,547
0,7	3,33	3,61	0,346	0,588
0,9	3,46	3,64	0,397	0,630
1,10	3,61	3,69	0,452	0,672
1,30	3,77	3,75	0,512	0,715
1,40	3,85	3,77	0,543	0,737
1,60	4,03	3,84	0,608	0,780
1,70	4,13	3,88	0,641	0,801
1,80	4,22	3,90	0,676	0,822
1,90	4,32	3,93	0,710	0,843
2,00	4,42	3,95	0,745	0,863
2,10	4,54	3,99	0,781	0,883
2,20	4,67	4,02	0,816	0,903
2,30	4,82	4,06	0,852	0,923
2,40	5,00	4,10	0,888	0,942
→ 2,48	5,18	4,14	0,916	0,957
2,52	5,29	4,16	0,931	0,964
2,56	5,52	4,28	0,945	0,972
2,62	5,76	4,29	0,967	0,983

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

Vide gráficos 14.3, 14.4 e 14.5.

TABELA 13.36. Titulação potenciométrica das pectinas - Amostra 4.

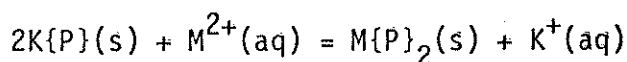
 $5,46 \times 10^{-3}$ moles - $\text{COOH} \cdot \text{g}^{-1}$

V (ml)	pH	pK	α	$\alpha^{1/2}$
0,2	3,10	3,65	0,219	0,468
0,4	3,20	3,65	0,263	0,513
0,6	3,31	3,66	0,311	0,557
0,8	3,44	3,69	0,361	0,601
→ 1,0	3,58	3,73	0,415	0,645
1,20	3,73	3,77	0,475	0,689
1,40	3,89	3,83	0,537	0,733
1,50	3,98	3,86	0,569	0,755
1,60	4,06	3,88	0,603	0,776
1,70	4,15	3,91	0,636	0,798
1,80	4,24	3,93	0,670	0,819
1,90	4,35	3,97	0,705	0,839
2,00	4,46	4,01	0,739	0,860
2,20	4,68	4,05	0,810	0,900
2,25	4,76	4,08	0,828	0,910
2,30	4,83	4,09	0,845	0,919
2,35	4,91	4,11	0,863	0,929
2,40	5,00	4,13	0,881	0,939
2,45	5,10	4,15	0,899	0,948
→ 2,50	5,21	4,17	0,917	0,958
2,55	5,35	4,19	0,935	0,967
2,60	5,56	4,25	0,953	0,976
2,64	5,77	4,30	0,967	0,983

As setas indicam o intervalo utilizado para se obter a constante de ionização intrínseca e pK a $\alpha = 0,5$.

TABELA 13.37. Coeficiente de seletividade³¹, K^* , a $(X(M) = 0,5)$, para a troca iônica entre pectato de potássio (ligação cruzada) e cátions bivalentes.

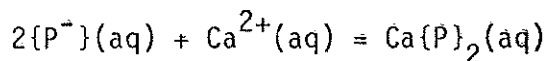
Força iônica = 0,15



M^{2+}	Cu	Pb	Co	Ca	Sr	Mg
$K(S(M) = 0,5)$	3300	2580	241	121	120	26

* $K = \frac{\bar{X}(M) \cdot (X(K))^2}{(\bar{X}(K))^2 \cdot X(M)}$ onde $\bar{X}$ e X são frações equivalentes dos correspondentes cátions em equilíbrio nas fases sólida e líquida, respectivamente.

TABELA 13.38. Constante de estabilidade¹⁰ de pectinatos de cálcio.

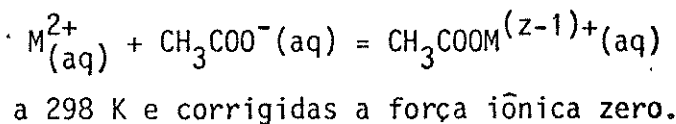


Origem das pectinas: maçã

GM	K	
	I = 0,15	I = 0,01
5,6	776 ± 53	15488 ± 1780
26,3	257 ± 12	2455 ± 57
29,3	132 ± 9	2692 ± 186
58,0	49 ± 3	
77,3		288 ± 4
89,8		182 ± 4
95,3		148 ± 7
0,0*	1030	23400

* Extrapolado a GM = 0,0.

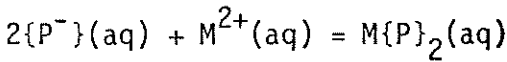
TABELA 13.39. Constante de equilíbrio dos ions com ácido acético



M^{Z+}	K	Ref.
Fe ³⁺	631,0	120
Pb ²⁺	478,6	"
Cu ²⁺	169,8	"
Cd ²⁺	85,1	"
Al ³⁺	50,0-85,0	121*
Zn ²⁺	37,2	120
Ni ²⁺	26,9	"
Mn ²⁺	25,1	"
Fe ²⁺	25,1	"
Co ²⁺	24,0	"
Sr ²⁺	15,5	"
Ca ²⁺	15,1	121
Ba ²⁺	14,1	120

* Os dados da referência 121 para o ion Al³⁺ referem-se a força iônica 1,0 (K = 32,4). Utilizando-se os dados desta referência para outros ions a forças iônicas 0,0, 0,5 e 1,0, estimamos o valor de K para o Al³⁺ a força iônica zero.

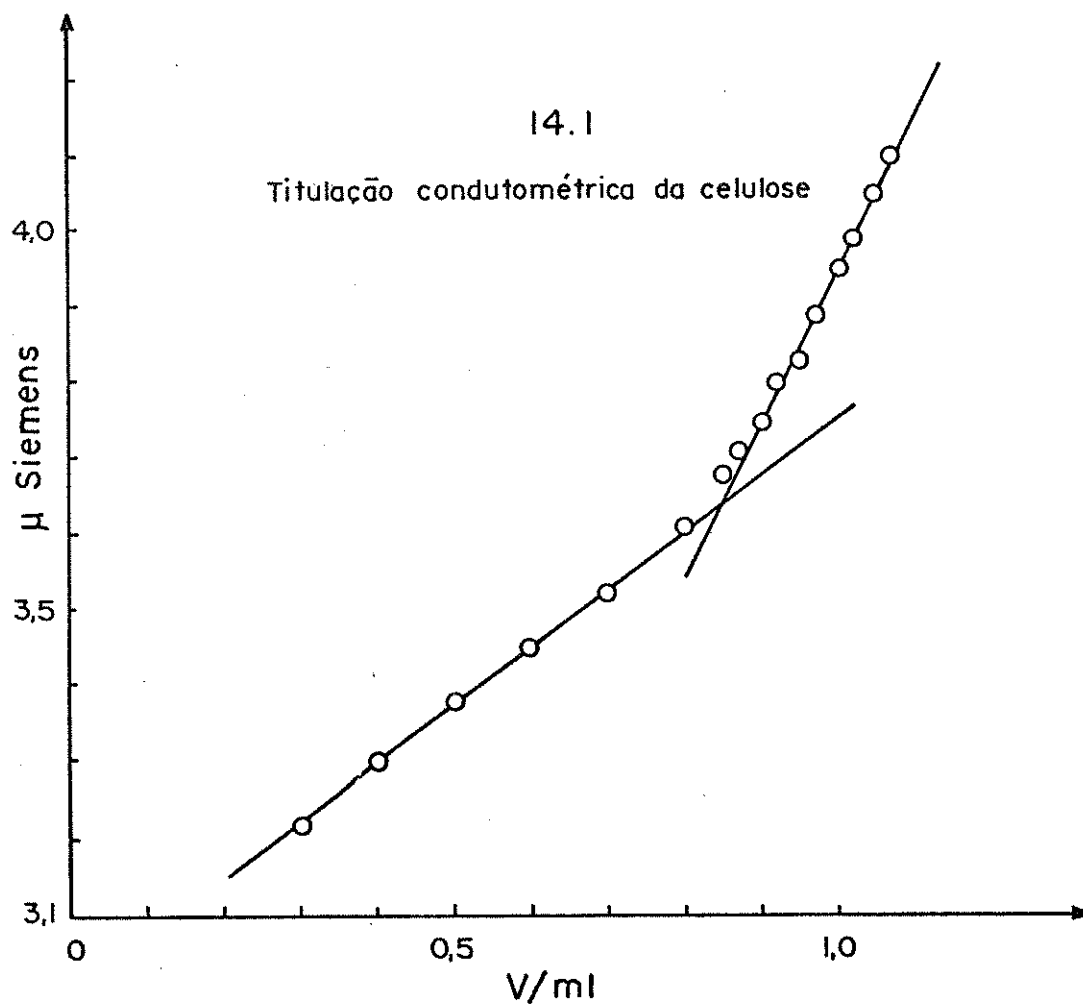
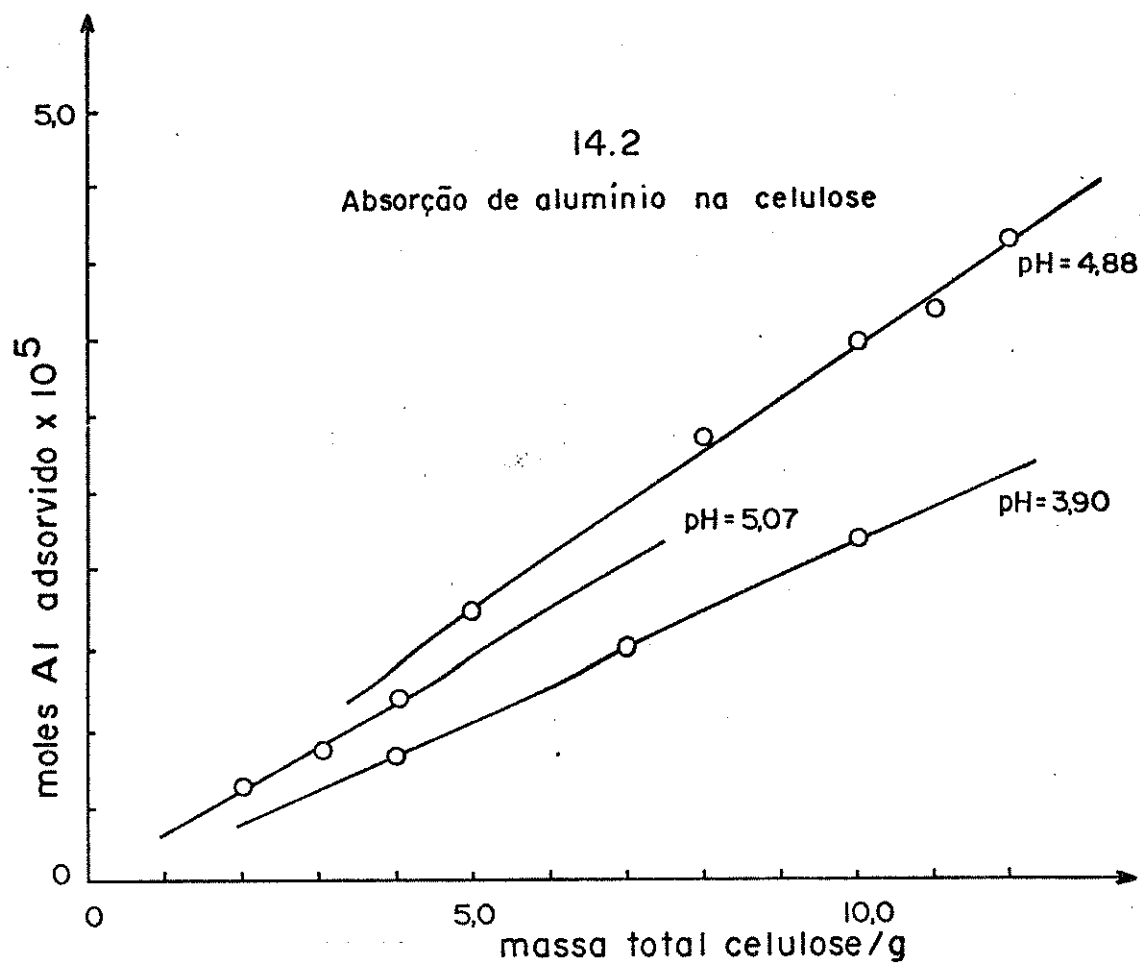
TABELA 13.40. Constantes de estabilidade¹⁹ de pectinatos de chumbo e magnésio a GM = 0,0.

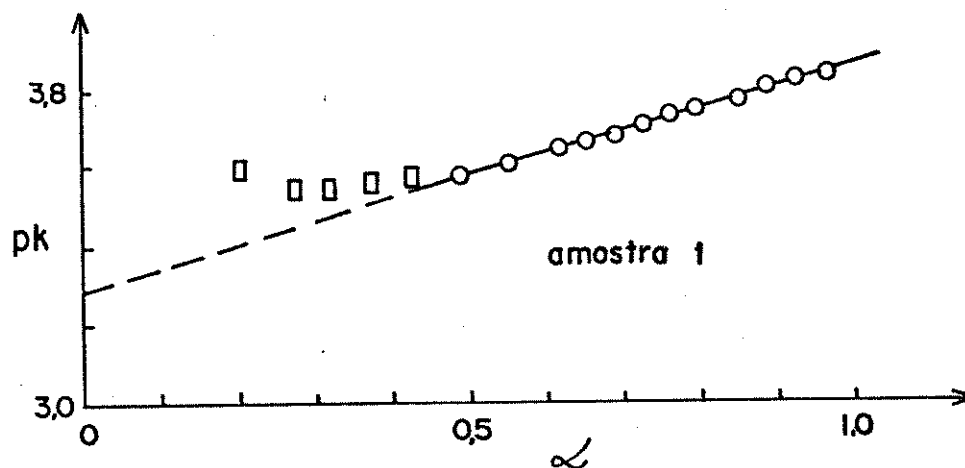
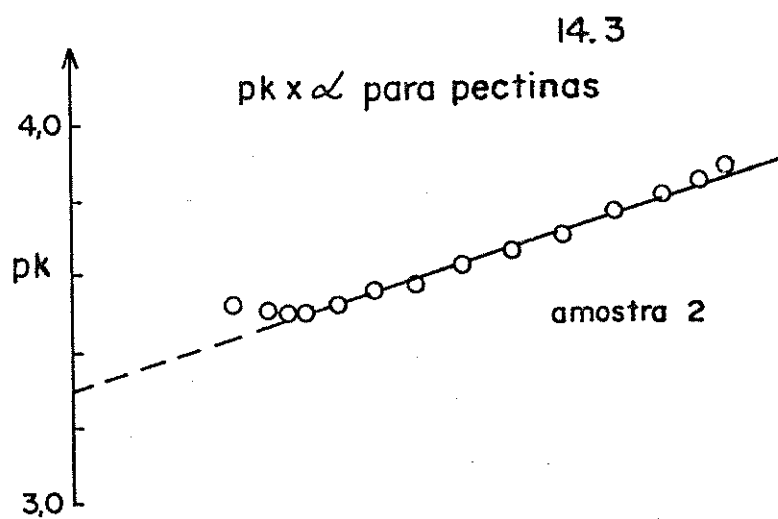
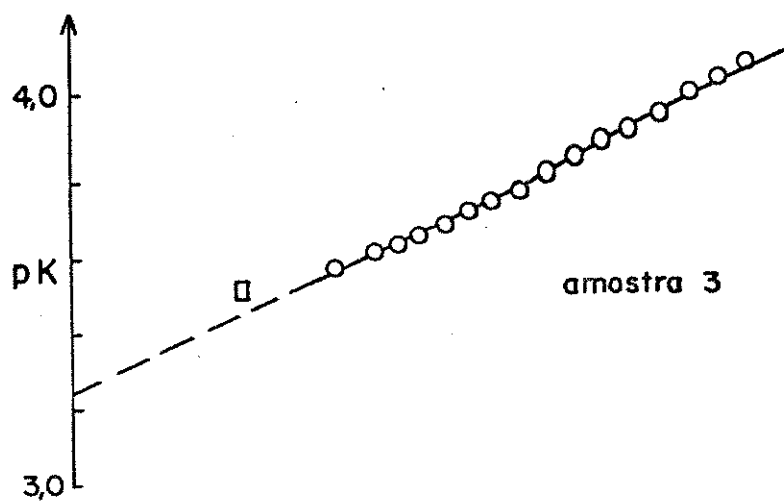
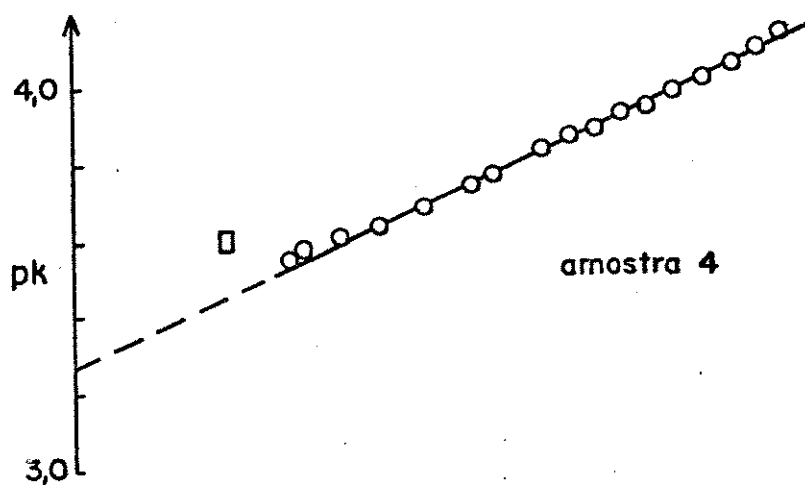


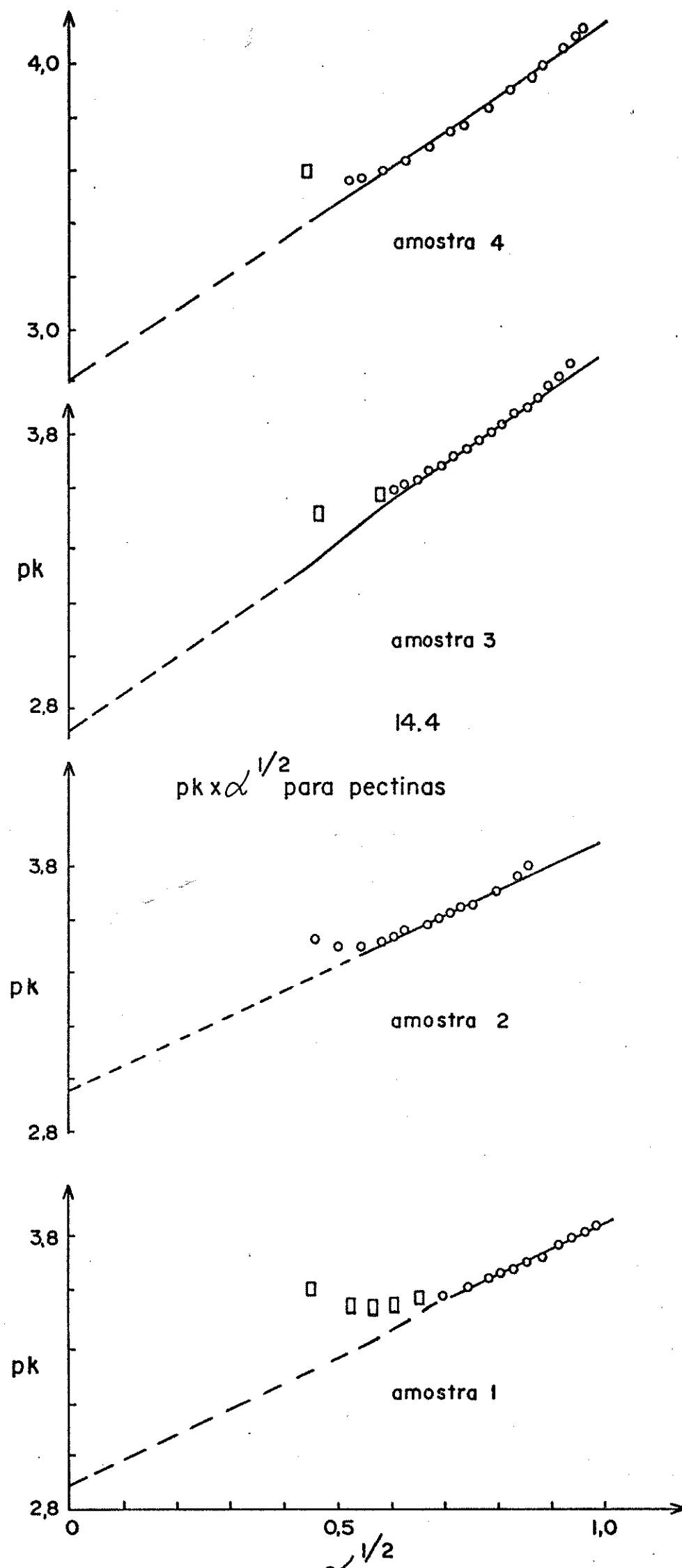
	<u>Pectina cítrica</u>	
M^{2+}	K	I
Pb ²⁺	45709	0,30
Mg ²⁺	209,5	0,15

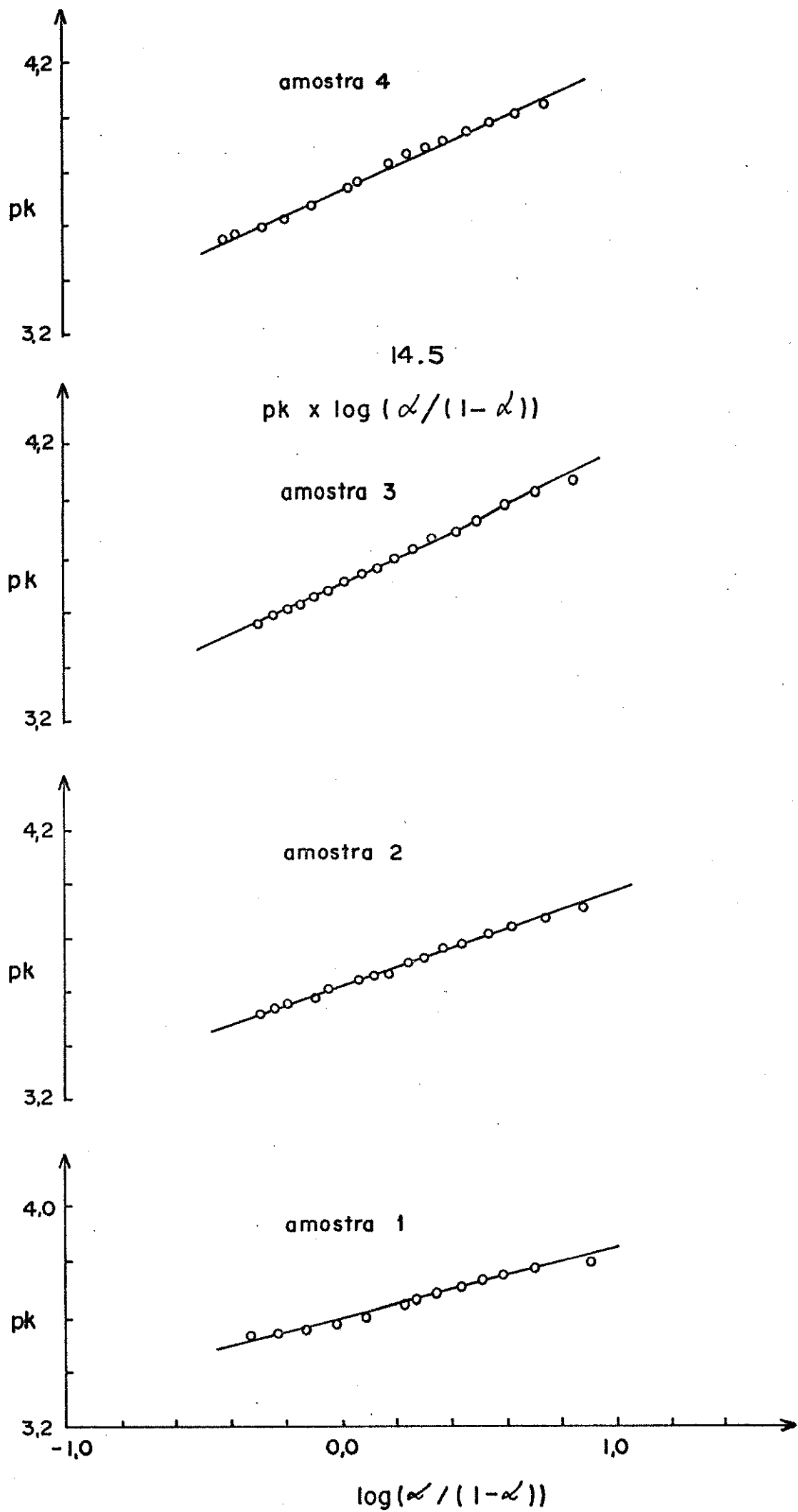
14. GRÁFICOS

- 14.1 Titulação condutométrica da celulose
- 14.2 Absorção do alumínio na celulose
- 14.3 $pK \times \alpha$ para as pectinas
- 14.4 $pK \times \alpha^{1/2}$ para as pectinas
- 14.5 $pK \times \log(\alpha/(1-\alpha))$ para as pectinas
- 14.6 $\ln \eta_{sp} \times C_p$ para as pectinas
- 14.7 massa molar das pectinas x GM
- 14.8 a 14.12 Troca iônica entre pectinatos de alumí
nio e nitratos de cobre, ferro, zinco ,
cálcio e manganês
- 14.13 $(\phi-1)/m^{1/2}$ para nitrato de alumínio
- 14.14 Concentração x tempo de troca
- 14.15 Titulação potenciométrica das pectinas

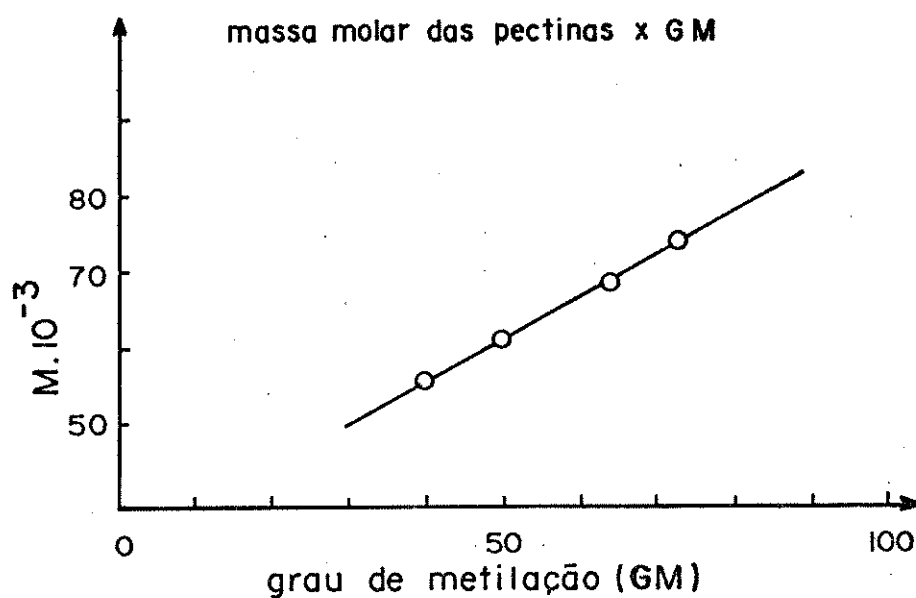




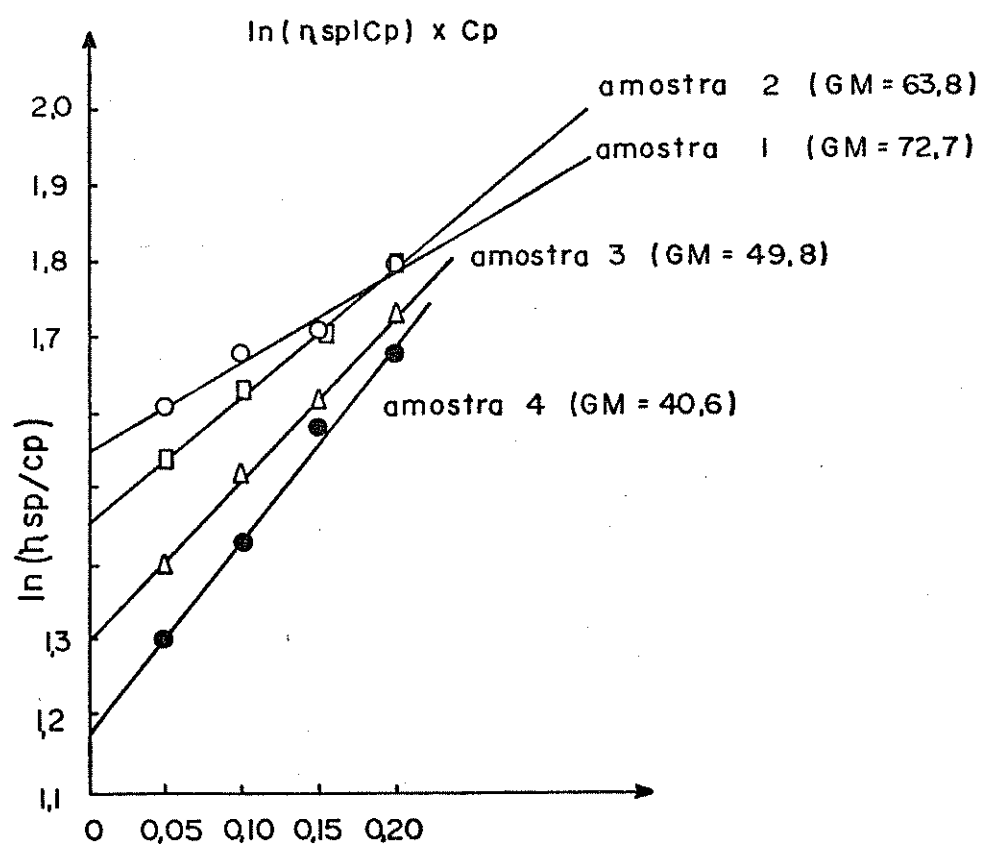


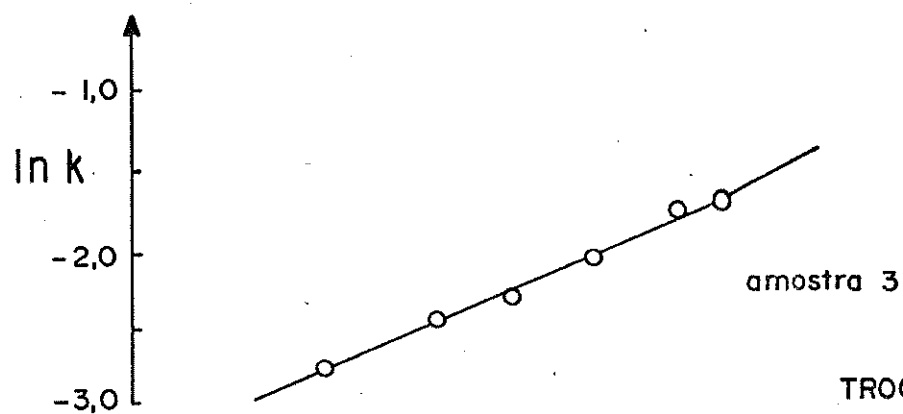
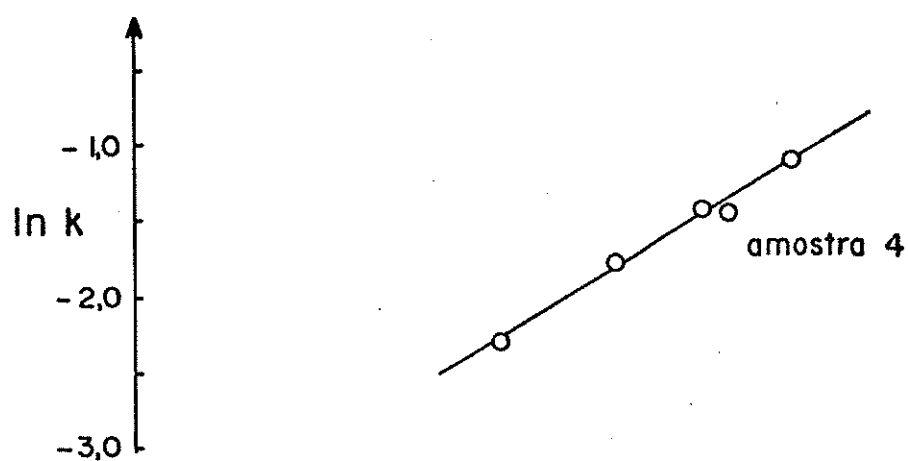


14.7



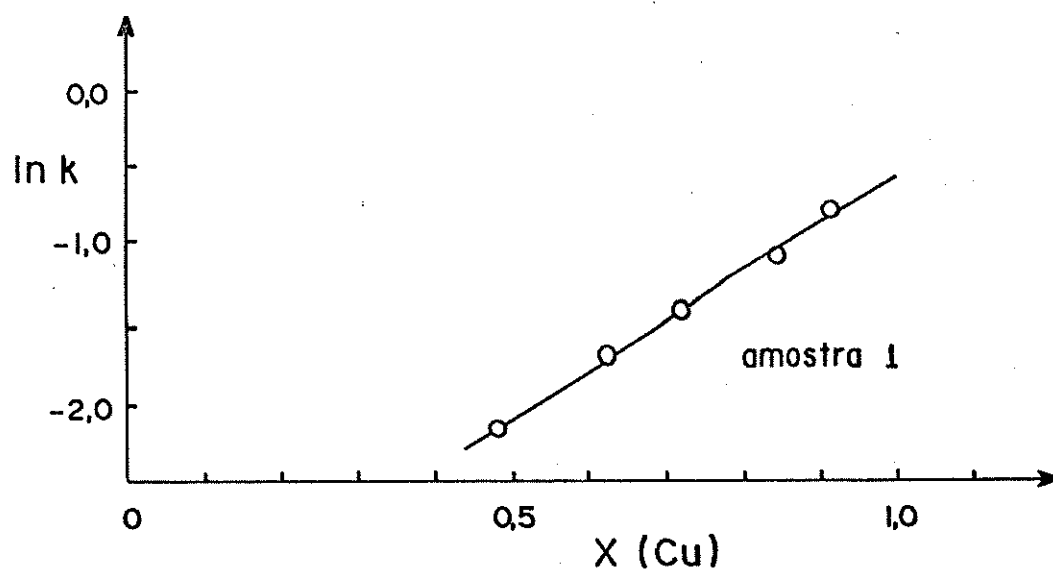
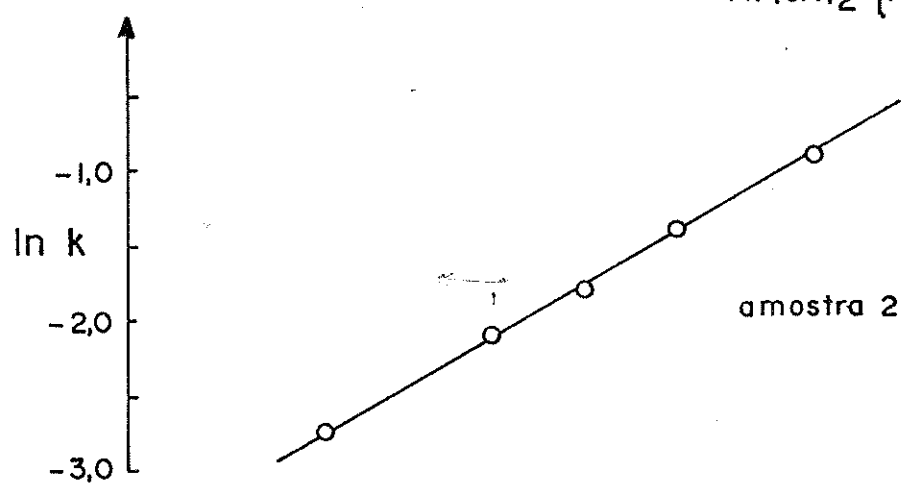
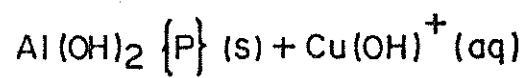
14.6

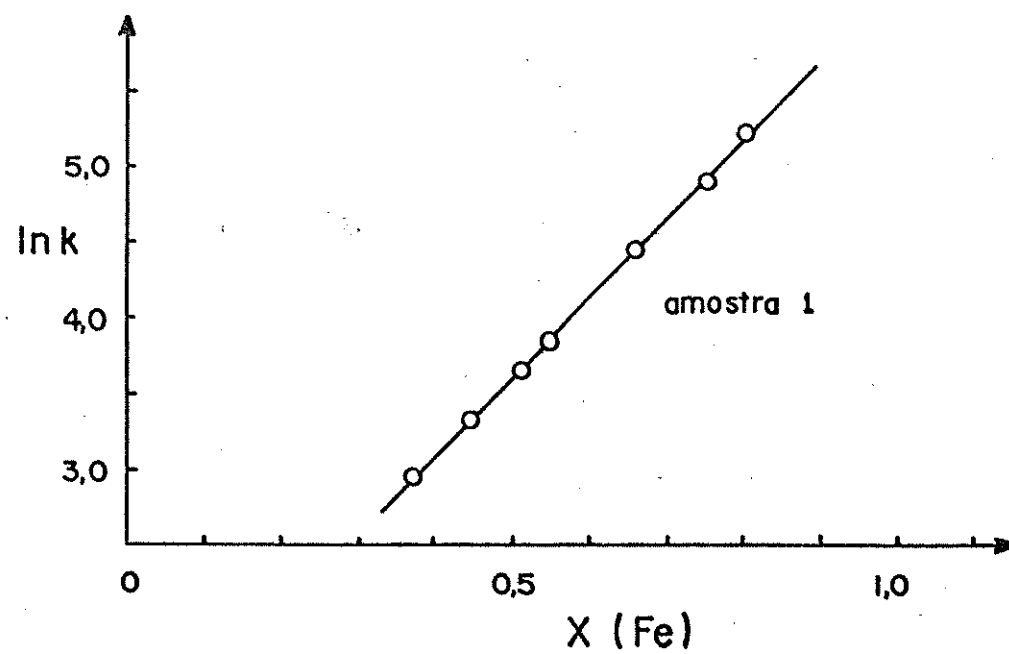
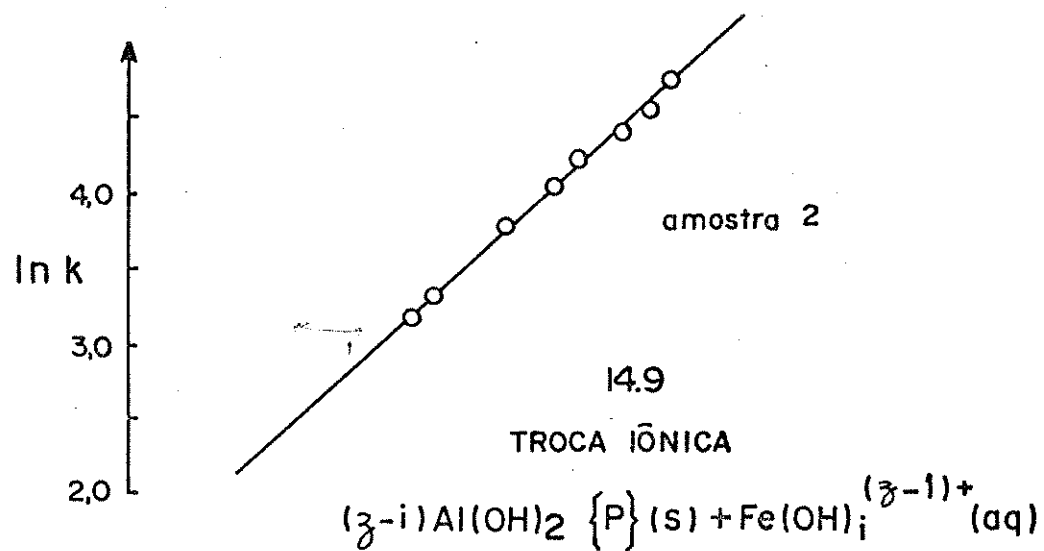
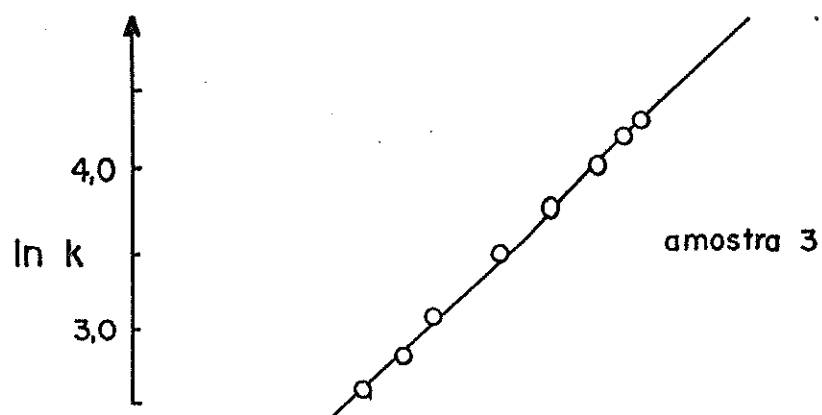
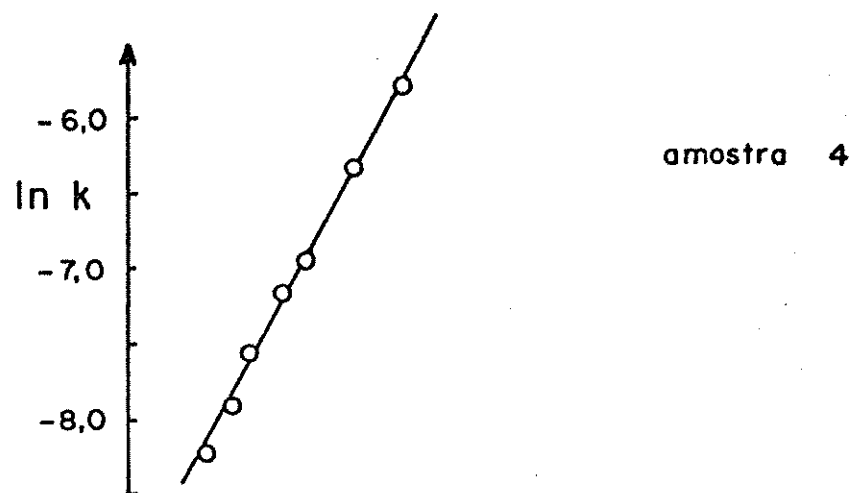


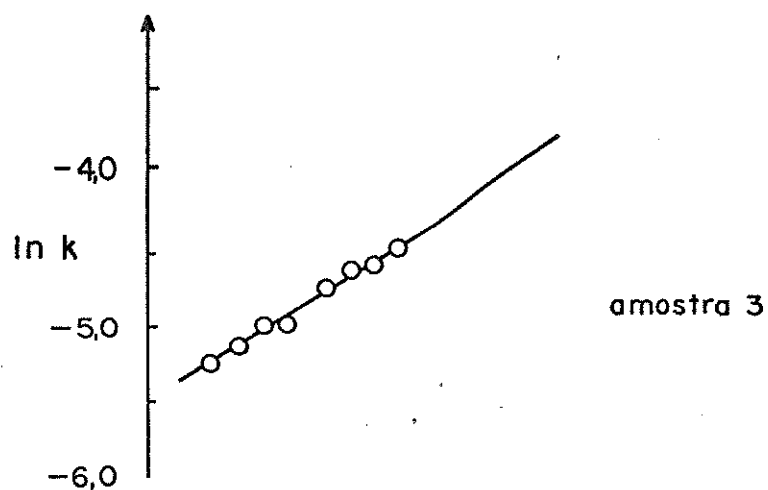
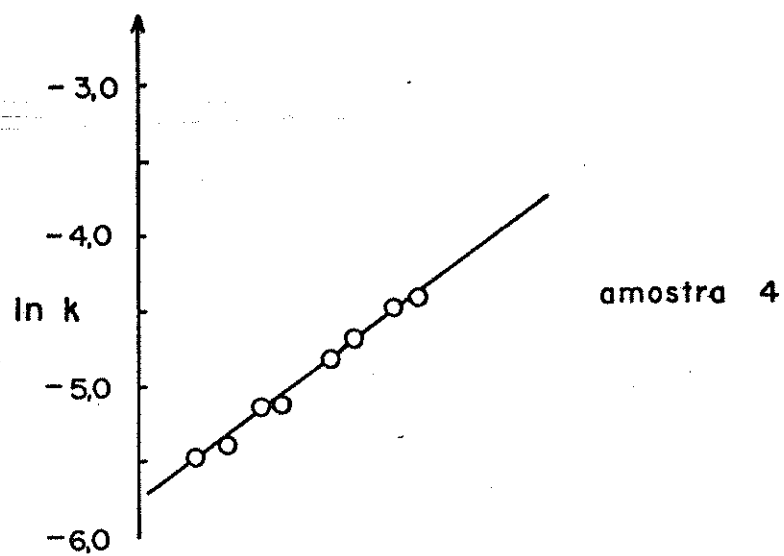


14.8

TROCA IÔNICA

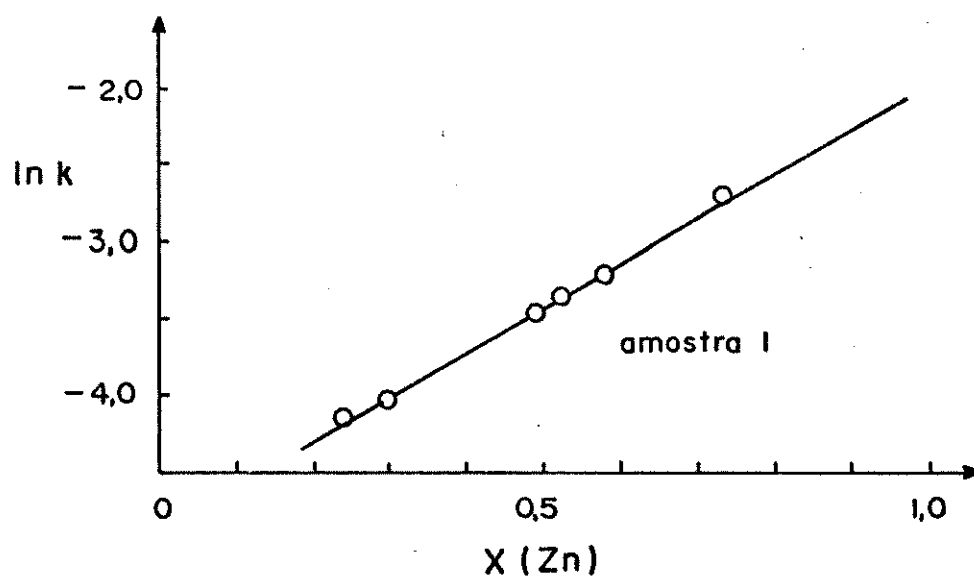
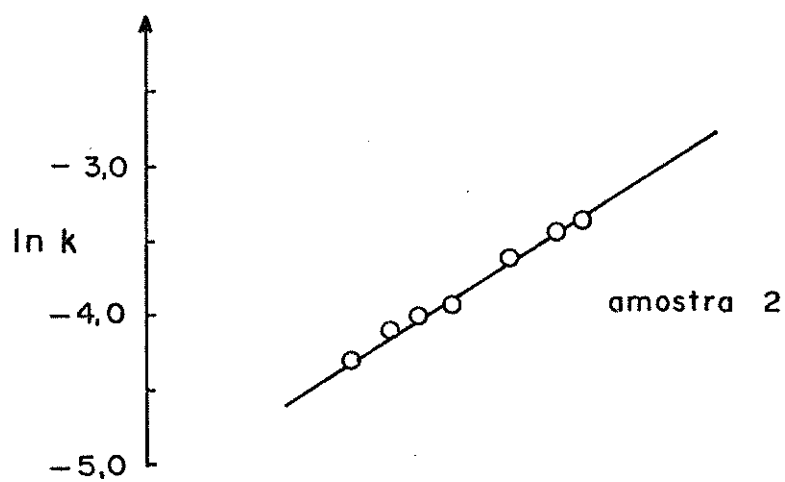
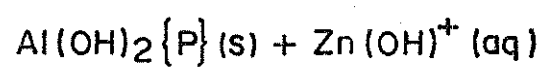


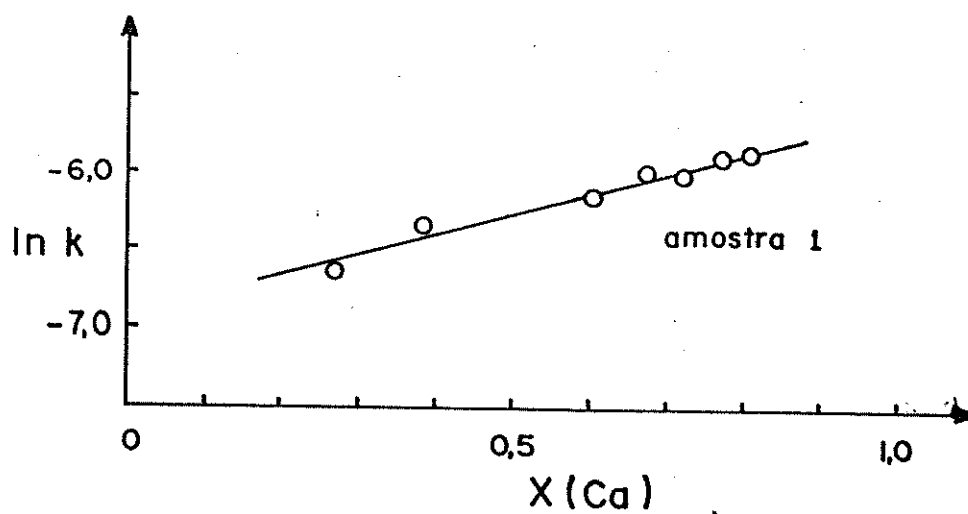
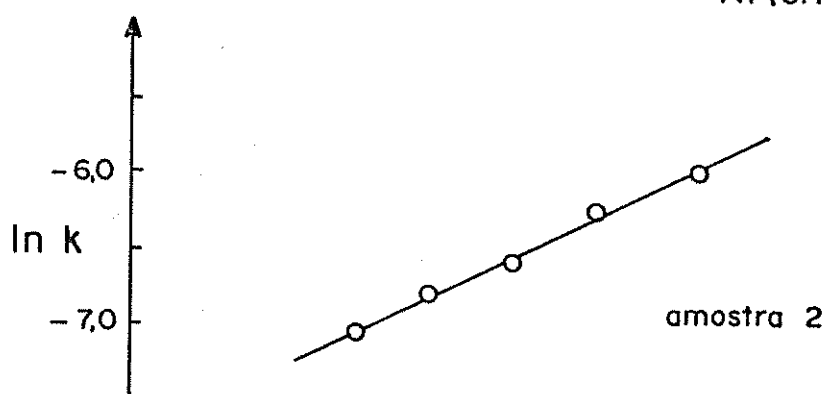
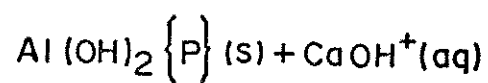
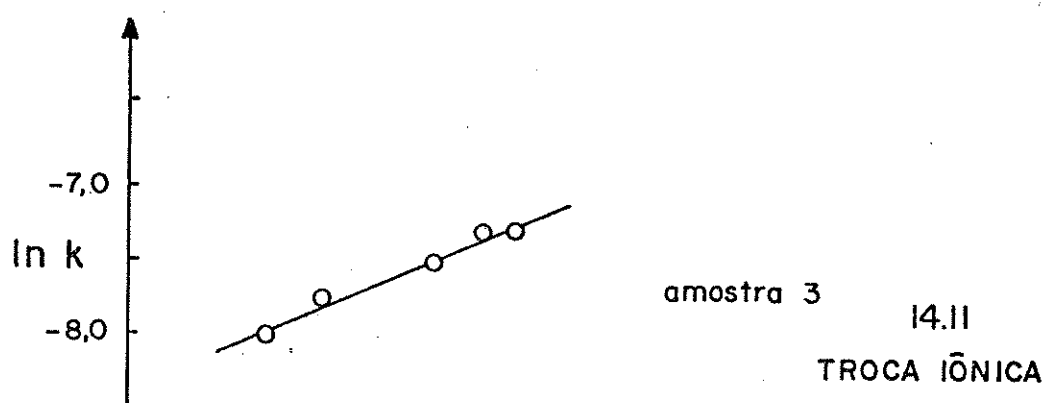
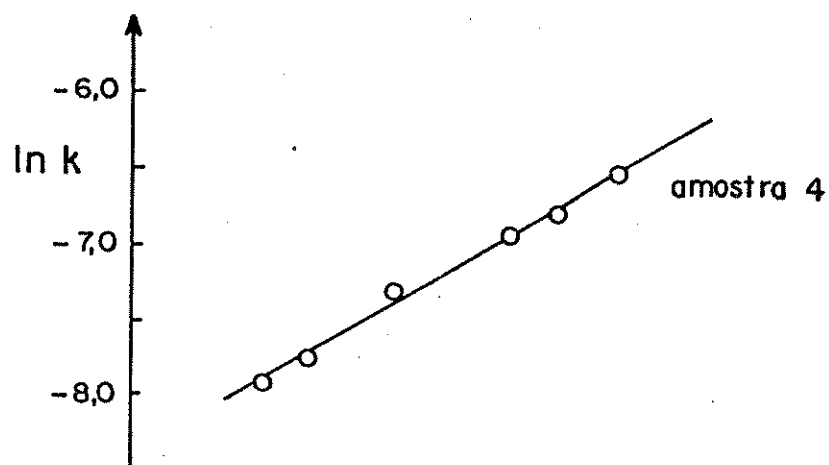


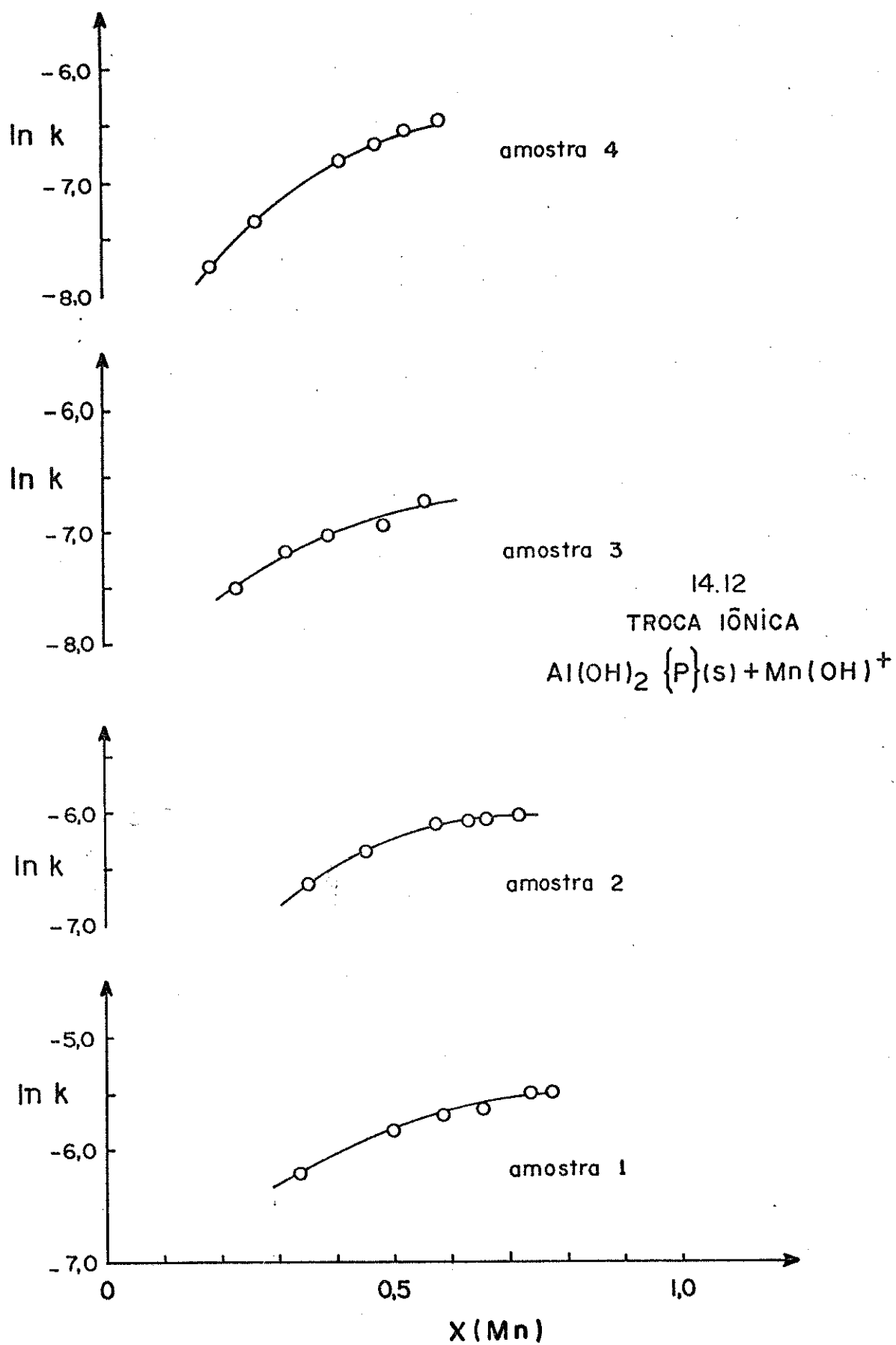


14.10

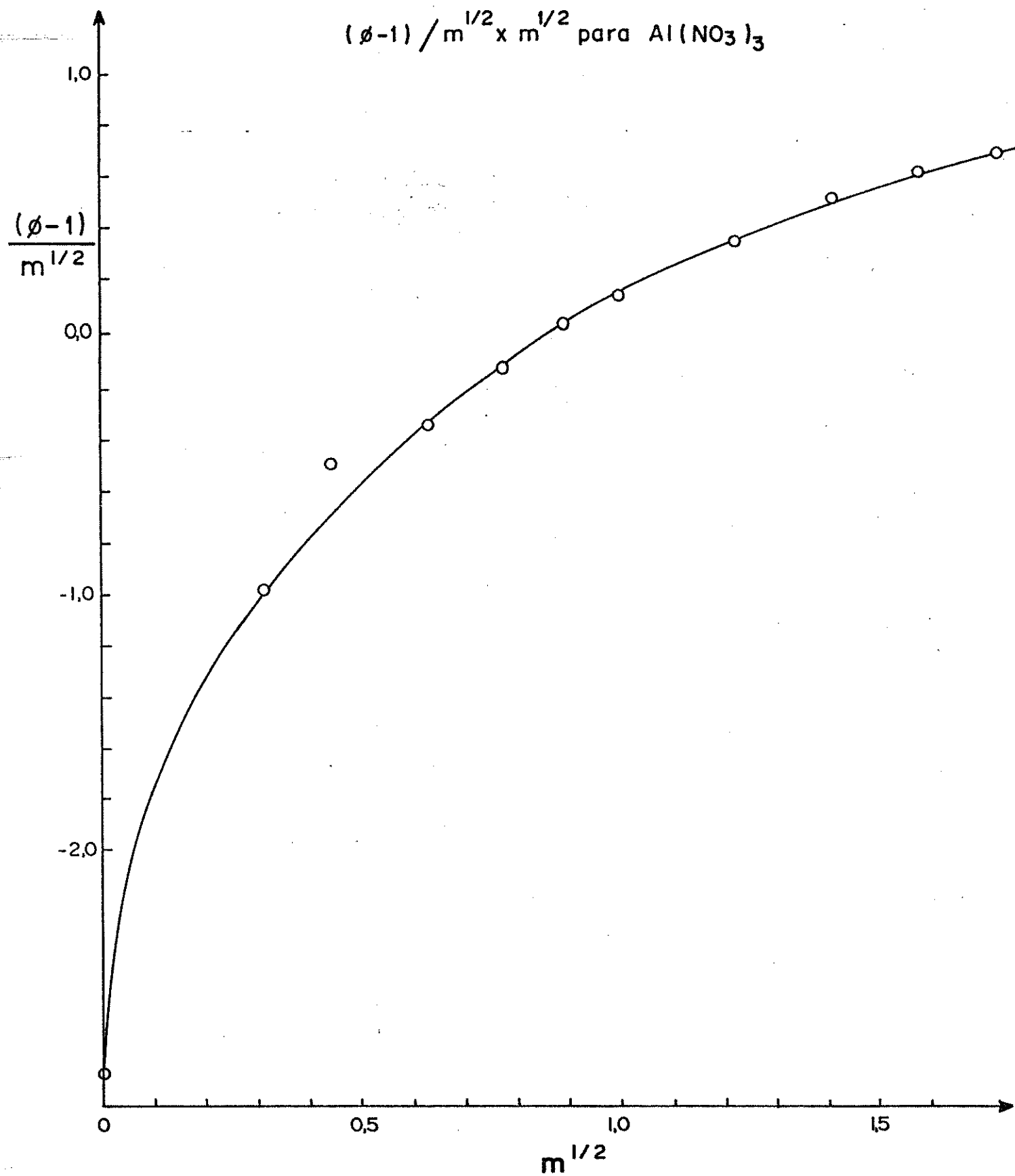
TROCA IÔNICA

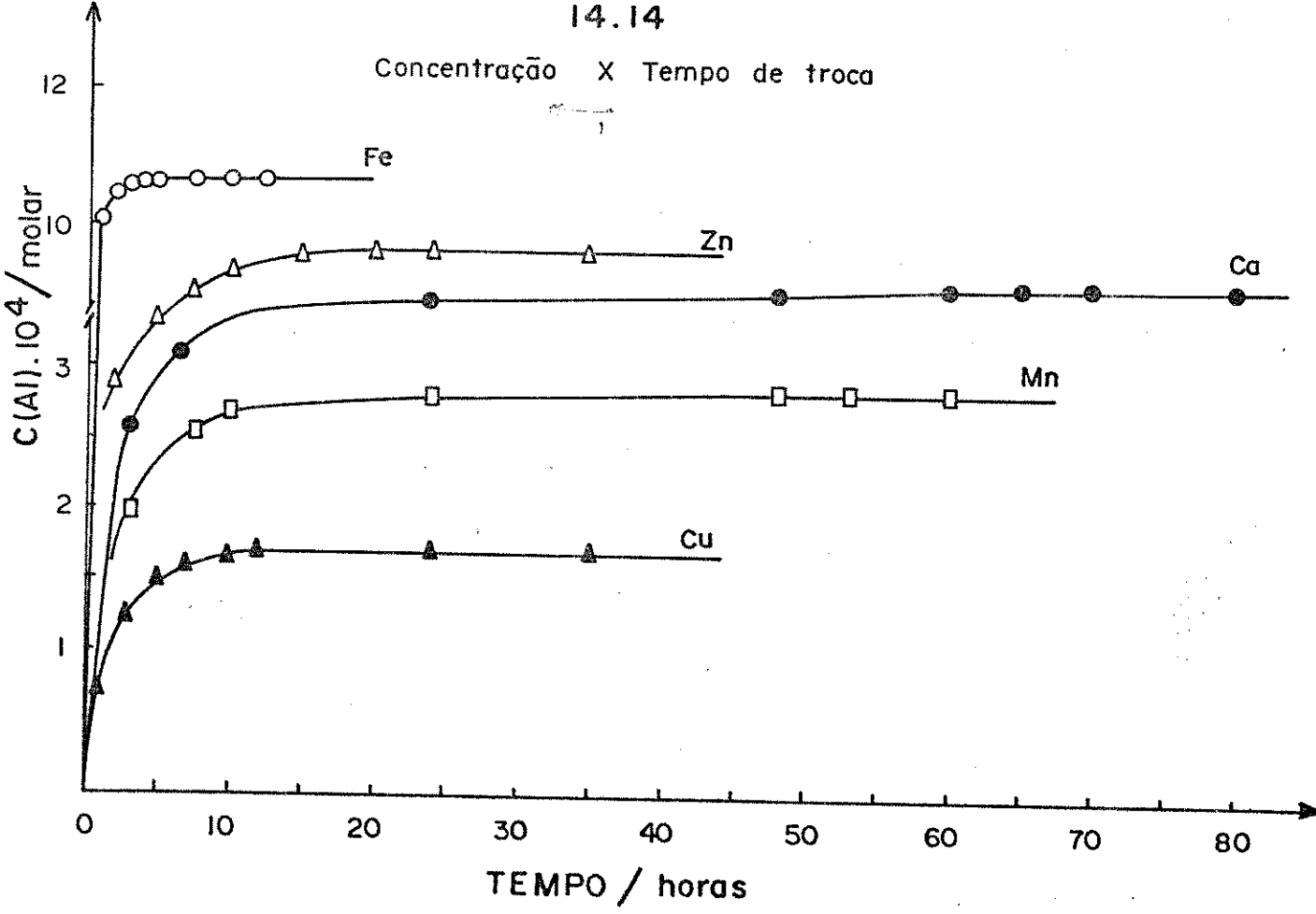
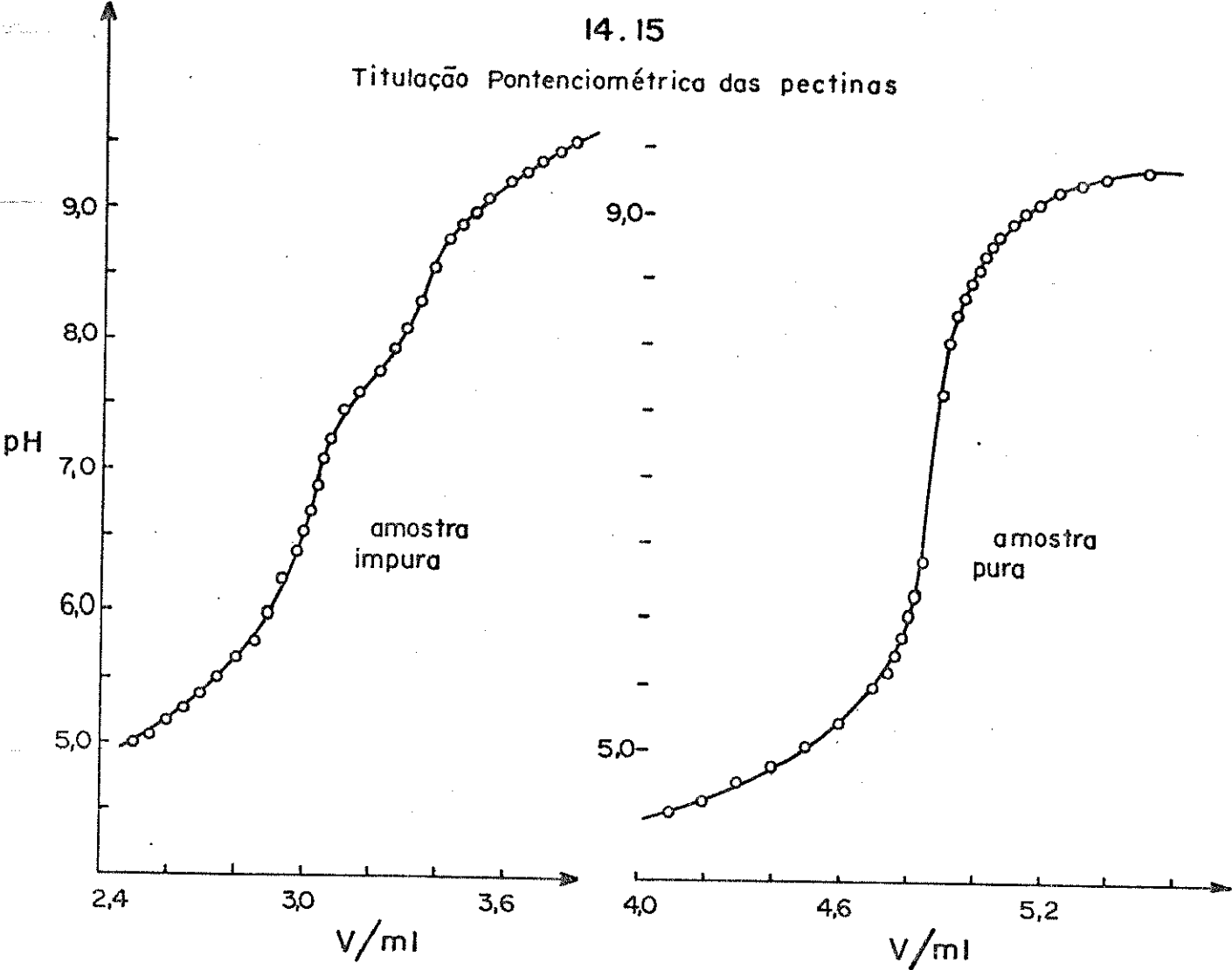






14.13

 $(\phi-1)/m^{1/2} \times m^{1/2}$ para $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 



1. M.D. Walkinshaw, S. Arnott, J. Mol. Biol., 153, 1055 (1981).
2. M.D. Walkinshaw, S. Arnott, J. Mol. Biol., 153, 1075 (1981).
3. E.R. Morris, D.A. Powell, M.J. Gidley, D.A. Rees, J. Mol. Biol., 155, 507 (1982).
4. D.A. Powell, E.R. Morris, M.J. Gidley, D.A. Rees, J. Mol. Biol., 155, 517 (1982).
5. V. Zitko, J. Rosik, J. Kubala, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 3902 (1965).
6. Z.I. Kertesz, "The pectic substances", Interscience Publishers, New York, 1951.
7. D.A. Rees, A.W. Wight, J. Chem. Soc., B, 1366 (1971).
8. K.J. Palmer, M.B. Hartzog, J. Am. Chem. Soc., 67, 2122 (1945).
9. N.F.M. Henry, K. Lonsdale, "International Tables for X-Ray Crystallography", The Kynoch Press, Birmingham, 3th ed., 1969.
10. R. Kohn, I. Furda, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 4470 (1967).
11. R. Kohn, Pure Appl. Chem. 42, 371 (1975).
12. G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith, D. Thom, FEBS Letters, 32, 195 (1973).
13. E.R. Morris, D.A. Rees, D. Thom, J. Welsh, J. Supr. Struct., 6, 259 (1977).
14. V. Tibensky, Chem. Zvesti, 22, 401 (1968).
15. J. Wallace, J. Kuc, H.N. Drandt, Phytopathology, 52, 1023 (1962).
16. H.H. Jellinek, S.P. Sangal, Water Res., 6, 305 (1972).
17. A.T. Masters, G.N. Richards, J. Appl. Polym. Sci., 8, 813 (1964).
18. Ch. Kratchanov, M. Popova, J. Chromatogr., 37, 297 (1968).
19. A. Malovíková, R. Kohn, Coll. Czech. Chem. Commun., 44, 2915 (1979).
20. W. Heri, H. Neukhom, H. Deul, Helv. Chim. Acta, 44, 1945 (1961).

21. R. Kohn, I. Furda, Z. Kopec, Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 264 (1968).
22. A. Katchalsky, J. Feitenson, J. Polymer Sci., 13, 385 (1954).
23. J. Somls, H. Deul, Helv. Chim. Acta, 38, 231 (1955).
24. R. Kohn, O. Luknar, Coll. Chem. Czech. Commun., 42, 731 (1977).
25. R. Kohn, I. Furda, Coll. Chem. Czech. Commun., 33, 2217 (1968).
26. R. Kohn, Carbohyd. Res., 20, 351 (1971).
27. S. Deiana, G. Micera, G. Mugglioli, C. Gessa, A. Pusino, Colloids and Surfaces, 6, 17 (1983).
28. S. Deiana, L. Erre, G. Micera, P. Pin, C. Gessa, Inorg. Chim. Acta, 46, 249 (1980).
29. B. Lakatos, L. Korecz, J. Meisel, Geoderma, 19, 149 (1977).
30. G. Micera, S. Deiana, C. Gessa, M. Petrera, Inorg. Chim. Acta, 56, 109 (1981).
31. R. Kohn, L'. Rexova-Berkova, O. Luknár, L'. Kuniak, Coll. Czech. Chem. Commun., 41, 1879 (1976).
32. H.H. Jellinek, Py-Yao, A. Chen, J. Polymer Sci, A1, 10, 287 (1972).
33. M.E. Farago, Coord. Chem. Rev., 36, 155 (1981).
34. E. Epstein, Plant Physiol., 36, 437 (1961).
35. R.F.M. Van Steveninck, Physiol. Plant., 18, 54 (1965).
36. S. Ramamoorthy, G.G. Leppard, J. Theor. Biol., 66, 527 (1977).
37. G.G. Leppard, J.R. Colvin, J. Polymer Sci., C, 36, 321 (1971).
38. J.A. Monro, D. Penny, R.W. Bailey, Phytochemistry, 15, 1193 (1976).
39. J.S. Bacon, Educ. in Chem., 16, 48 (1979).
40. F.G. Viets, Plant. Physiol. 19, 466 (1944).
41. I.N. Canal, J. Mielniczuk, Ciência e Cultura, 35, 331 (1983).
42. M. Verloo, L. Kiekens, A. Cottenie, Pedologie, XXX, 163 (1980).
43. A. Cottenie, R. Camerlynck, M. Verloo, A. Dhaese, Pure e Appl. Chem., 52, 45 (1979).

44. C.D. Foy, R.L. Chaney, M.C. White, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 29, 511 (1978).
45. D.T. Clarckson, British ecological society symposium, nº 9 (ed. I.H. Rorison), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1969, p. 381.
46. R. Goodland, M.G. Ferri, "Ecologia do cerrado", Editora da Universidade de São Paulo, S. Paulo, 1979.
47. E. Malavolta, J.R. Sarruge, V.C. Bittencourt, IV Simpósio sobre o cerrado, Editôra da Universidade de São Paulo, S. Paulo, 1977, p. 275.
48. R. Goodland, III Simpósio sobre o cerrado, Editôra da Universidade de São Paulo, S. Paulo, 1971, p. 44.
49. Y. Ogiwara, H. Kubota, *J. Polymer Sci, A-1*, 7, 2087 (1969).
50. R.A. Muzzarelli, G. Marcotrigiano, C.S. Lin, A. Frêche, *An. Chem.*, 39, 1962 (1967).
51. M.Z. Elzabee, S.M. Mattar, G.M. Habashy, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 14, 1776 (1976).
52. P.J. Peterson, *J. Exp. Bot.*, 20, 863 (1969).
53. R.G. Turner, *New Phytol.*, 69, 725 (1970).
54. R.G. Turner, C. Marshall, *New Phytol.*, 70, 539 (1971).
55. R.G. Turner, C. Marshall, *New Phytol.*, 71, 671 (1972).
56. M.E. Farago, A.J. Clarck, M.J. Pitt, *Inorg. Chim. Acta*, 24, 53 (1977).
57. M.E. Farago, M.J. Pitt, *Inorg. Chim. Acta*, 24, 127 (1977).
58. M.E. Farago, M.J. Pitt, *Inorg. Chim. Acta*, 24, 211 (1977).
59. M.E. Farago, W.A. Mullen, *Inorg. Chim. Acta*, 32, L93 (1979).
60. G.C. Gaines Jr., H.C. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 21, 714 (1953).
61. O.D. Bonner, W.A. Argersinger Jr., A.W. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1044 (1952).
62. A.M. Tolmachev, V.I. Gorshov, *Russian J. Phys. Chem.*, 40, 1031 (1966).
63. D. Reichenberg, "Ion Exchange" (Ed. J.A. Marinsky), Marcel Dekker, N. York, 1966, p. 227.
64. Y. Marcus, D.G. Howery, "Ion exchange equilibrium constants", IUPAC - Comission on equilibrium data, Butterworths, London, 1975.

65. G.N. Lewis, M. Randall, "Thermodynamics" (revised by K.S. Pitzer e L. Brewer), Mc Graw-Hill Book, New York, 2th-ed., 1961.
66. M.L. McGlashan, "The scope of chemical thermodynamics", (ed. The Chemical Society), A Specialist Periodical Report, Chemical Thermodynamics, vol. 1, Burlington House, London, 1973.
67. W.J. Moore, "Físico-Química", Editora Edgard Blücher, São Paulo, tradução da 4a. edição americana, 1976.
68. R.N. Goldenberg, J. Phys. Chem., Ref. Data, 8, 1023 (1979).
69. R.N. Goldenberg, J. Phys. Chem., Ref. Data, 10, 33 (1981).
70. M. Latimer, "The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions", Prentice Hall, New York, 2 th-ed., 1952.
71. J. Kielland, J. Am. Chem. Soc., 59, 1675 (1937).
72. J.N. Pearce, L.E. Blackman, J. Am. Chem. Soc., 57, 24 (1935).
73. J.N. Pearce, J. Am. Chem. Soc., 58, 376 (1936).
74. B.R. Staples, R. Nuttall, J. Phys. Chem., Ref. Data, 6, 385 (1977).
75. H.F. Stimson, J. Res. Nat. Bur. Stand., 73A 493 (1969).
76. M. Randall, A.M. White, J. Am. Chem. Soc., 48, 2512 (1926).
77. M. Randall, J. Am. Chem. Soc., 48, 2515 (1926).
78. R.H. Stokes, R.A. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 70, 1870 (1948).
79. H.S. Harned, R.A. Robinson, "Equilibrium Properties of Eletrolyte Solutions", The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, vol. 2, Topic 15, Pergamon Press, 1968, p. 11.
80. T. Alfrey Jr., P.W. Berg, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 7, 543 (1951).
81. R. Fuoss, M. Katchalsky, A. Lifson, Proc. Nat. Acad. Sci, USA, 37, 579 (1951).
82. G.S. Hartley, J.W. Roe, Trans. Faraday Soc., 36, 101 (1940).
83. A. Katchalsky, N. Shavit, H. Reisenberg, J. Polymer Sci, 13, 69 (1954).
84. Z. Alexandrowicz, A. Katchalsky, J. Polymer Sci, A1, 1, 3231 (1963).

85. G.S. Manning, *J. Chem. Phys.*, 51, 924 (1969); 51, 934 (1969).
86. G.S. Manning, A. Holtzer, *J. Phys. Chem.*, 77, 2206 (1973).
87. M. Nagasawa, T. Murase, K. Kondo, *J. Phys. Chem.*, 69, 4005 (1965).
88. M. Nagasawa, *Pure Appl. Chem.*, 26, 519 (1971).
89. G.S. Manning, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 23, 117 (1972).
90. A. Katchalsky, *Pure Appl. Chem.*, 26, 327 (1971).
91. P. Ander, *J. Chem. Educ.*, 56, 481 (1979).
92. H.S. Owens, H. Lotzkar, T.H. Schultz, W.D. MacLay, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1628 (1946).
93. M.L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2716 (1942).
94. M.A. Joslyn, G. de Lucca, *J. Colloid Sci*, 12, 108 (1957).
95. R. Kohn, I. Furda, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 32, 1925 (1967).
96. G. Schwarzenbach, H. Flascha, "Complexometric titrations", Methuen, London, 2th-ed., 1969.
97. A.A. Schilt, "Analytical applications of 1,10-phenanthroline and related compounds", Pergamon Press, Great Britain, 1969.
98. V. Suk, V. Miletuková, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 24, 3629 (1959).
99. A.P. Martinov, V.P. Novak, B.E. Resnik, *Zh. Anal. Khim.*, 33, 51 (1978).
100. A.I. Vogel, "Química Analítica Cualitativa", Editorial Kapelusz, Buenos Aires, 1959, 4a. edición, p. 155.
101. W.H. Smith, E.E. Sager, I.J. Siewers, *Anal. Chem.*, 21, 1334 (1949).
102. D.A. Holaday, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 989 (1940).
103. A.P. Martinov, V.P. Novak, B.E. Resnik, *Zh. Anal. Khim.*, 32, 519 (1977).
104. F.J. Langmyhr, K.S. Klausen, *Anal. Chim. Acta*, 29, 149 (1963).
105. F.J. Langmyhr, T. Stumpe, *Anal. Chim. Acta*, 32, 535 (1965).
106. Y. Ogiwara, H. Kubota, *J. Polymer Sci, A1*, 5 (1967).
107. C.F. Baes Jr., R.E. Mesmer, "The hydrolyses of cations, John Wiley, New York, 1976.

108. M.E. Farago, I.E.D.A.W. Mahmoud, *Inorg. Chim. Acta*, 80, 273 (1983).
109. R. Speiser, C.H. Hills, C.R. Eddy, *J. Phys. Chem.*, 49, 328 (1945).
110. R. Speiser, *J. Polymer Sci.*, 2, 281 (1947).
111. A. Cesàro, A. Ciana, C. Delben, G. Manzini, S. Paoletti, *Biopolymers*, 21, 431 (1982).
112. D.R. Briggs, *J. Phys. Chem.*, 38, 867 (1934).
113. C.R. Choppin, L. Kullberg, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 651 (1978).
114. R. Kohn, O Lucknár, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 40, 959 (1975).
115. R. Kohn, I. Furda, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 33, 3217 (1968).
116. R. Kohn, I. Furda, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 32, 1925 (1967).
117. I.M. Klotz, "The Proteins" (Ed. H. Neurath, K. Bailey), Vol. I, Part B, Academic Press, New York, 1953, p. 748.
118. K.E. Van Holde, "Bioquímica Física", Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1975.
119. A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1975, 4th-ed.
120. A.E. Martell, "Stability Constants of Metal Ion-complexes", (ed. The Chemical Society), special publications, nº 25 Burlington House, London, 1971.
121. A.E. Martell, R.M. Smith, "Critical Stability Constants", vol. 3, Plenum Press, New York, 1979.
122. G.L. Squires, "Practical Physics", Mc Graw-Hill Book Company, London, 1968.
123. T.E. Weir, C.R. Stocking, M.G. Barbour, "Botany: An introduction to plant biology", John Wiley e Sons, New York, 4th-ed., p. 165.
124. E.E. Epstein, *Sci. Am.*, 228, 48 (1973).
125. H.W. Woodhouse, *Chem. Br.*, 16, 72 (1980).
126. M. Keser, B.F. Neubaer, *Agron. J.*, 69, 347 (1977).
127. D.T. Clarckson, J. Sanderson, *J. Exp. Bot.*, 22, 837 (1971).
128. D.O. Huett, R.C. Menary, *Aust. J. Plant Physiol.*, 6, 643 (1979).

129. D.O. Huett, R.C. Menary, Aust. J. Plant Physiol. 7, 101 (1980).
130. R.T. Morrison, R.N. Boyd, "Organic Chemistry", Allyn and Bacon, Boston, 3th-ed., 1976.