

COMUNICAÇÕES

IONIC-EXCHANGE BETWEEN ALUMINIUM PECTINATE AND CALCIUM, MANGANESE, ZINC, COPPER AND IRON-(III) NITRATES IN AQUEOUS SOLUTION

Renato Atílio Jorge e Aécio Pereira Chagas
Instituto de Química, Universidade Estadual de
Campinas, CP 6154, 13100 Campinas (SP), Brasil

Recebido em 19/06/84

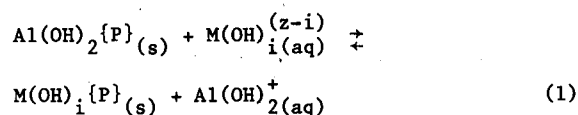
Abstract. The ion-exchange equilibrium between aluminium pectinate and calcium, manganese, zinc, copper and iron-(III) was studied in aqueous solution at 298 K. The empirical equilibrium constant show that the interaction metal-pectine decrease in the order Fe(III) > Al > Cu > Zn, Mn > Ca. Pectine 63,8% methyl esterificated and with 1.40×10^{-3} mol Al/g was used.

Introdução

A importância biológica da pectina na retenção de ions metálicos do solo pela superfície da raiz das plantas é bastante conhecida.¹⁻³ A remoção de cations diretamente da fase sólida do solo ocorre por um processo de troca iônica. Neste processo estes cations são ligados à pectina e/ou polissacarídeos ácidos.⁴⁻⁵

O alumínio é tóxico às plantas.^{1,6-8} A redução na densidade populacional e na estatura das árvores do cerrado está relacionada com um elevado teor de alumínio trocável no solo.⁶

Devido à importância da pectina e do alumínio no processo de absorção de ions e no crescimento das plantas, estudamos o equilíbrio de troca iônica entre pectinato de alumínio sólido e nitratos de cálcio, manganês, zinco, cobre e ferro(III) em solução aquosa a 298 K, representado quimicamente pela equação:



onde: {P} = sítio ativo do pectinato, constituído de uma carboxila e seu entorno molecular; $\text{M(OH)}_i^{(z-i)}$ = Ca(OH)^+ , Mn(OH)^+ , Zn(OH)^+ , Cu(OH)^+ , Fe(OH)_2^+ .

A constante de equilíbrio empírica (K) foi calculada pela equação⁹⁻¹⁰:

$$\ln K = \int_0^1 \ln k dx \quad (2)$$

onde k é o quociente de equilíbrio:

$$k = \frac{x(M) c(Al)}{x(Al) c(M)} \quad (3)$$

c = concentração total do ion na solução aquosa; x = fração molar do metal na fase sólida.

Observou-se que $\ln k$ é uma função linear de x(M) e neste caso a integração da equação (2) reduz-se a uma interpolação de k a $x(M) = 0,5$, ou seja:⁹

$$K = \{k\}_{x(M) = 0,5} \quad (4)$$

Resultados e discussão

A tabela I mostra os resultados obtidos para uma pectina com $(63,8 \pm 0,3)\%$ metil esterificada e com $(1,40 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ moles de alumínio por grama de amostra (a espécie Al(OH)_2^+ substituiu o próton da carboxila não metilada).

Pela tabela I observa-se que a interação dos cations com os grupos carboxílicos da pectina decresce na seguinte ordem: Fe(III) > Al > Cu > Zn > Mn > Ca.

A grande preferência da pectina em relação ao alumínio está coerente com os resultados anteriores⁸, em que a absorção de alumínio nas raízes dos vegetais "in vivo" está diretamente associada com a desorção do ion cálcio. Esta preferência é indicativa que a acumulação do alumínio ocorre da combinação deste com os polissacarídeos ácidos nas paredes celulares das raízes.¹

A forte ligação da pectina com o alumínio pode levar à uma imobilização do metal nas paredes celulares das raízes, dificultando a troca iônica da pectina e/ou polissacarídeos ácidos com outros metais essenciais, tais como cálcio, zinco, manganês, potássio, cobre, etc. O ferro (III) sugere a mesma acumu

lação e imobilização, mas no entanto trabalhos anteriores¹¹ demonstraram que o transporte de ferro da raiz para as folhas envolve o complexo de citrato com ferro (III) e a absorção de ferro na soja envolve a redução de Fe(III) a Fe(II). O Fe(II) tem uma maior mobilidade¹² devido ao envolvimento de complexos de esfera externa com os grupos carboxílicos da pectina.

Tabela I. Constante de equilíbrio empírica (K) para a troca iônica entre pectinato de alumínio e $M(NO_3)$ em solução aquosa a 298 K.

M	pH	K
Ca	4,40	$(2,81 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
Mn	5,45	$(4,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
Zn	4,00	$(5,3 \pm 0,3) \times 10^{-2}$
Cu	4,20	$(1,83 \pm 0,06) \times 10^{-1}$
Fe (III)	4,10 a 3,60	(42 ± 3)

Continuaremos o estudo do equilíbrio de troca iônica com estes metais, variando a porcentagem de esterificação da pectina, para observar o efeito da variação do número de sítios disponíveis na constante de equilíbrio.

Parte Experimental: O pectinato de alumínio sólido foi colocado em soluções de nitrato dos metais citados na tabela 1, sob agitação e num termostato. Após atingido o equilíbrio foram feitas análises do metal e do alumínio na fase sólida e na fase líquida, utilizando-se métodos espectrofotométricos usuais, com as quais se obteve $x(M)$, $x(Al)$, $c(M)$, $c(Al)$.

Agradecemos o auxílio recebido do CNPq.

Referências Bibliográficas

1. M.E. Farago, *Coord. Chem. Rev.*, **36**, 155 (1981).
2. E. Epstein, *Plant Physiol.*, **36**, 437 (1961).
3. R.F.M. Van Steveninck, *Physiol. Plant.*, **18**, 54 (1965).
4. R. Ramamoorthy, *J. Theor. Biol.*, **66**, 527 (1977).

5. G.G. Leppart e J.R. Colvin, *J. Polymer. Sci. C*, **36**, 321 (1971).
6. R. Goodland, M.G. Ferri, "Ecologia do Cerrado", Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.
7. R. Goodland, II Simpósio sobre o cerrado, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1971, p. 44.
8. D.O. Huett, R.C. Menary, *Aust. J. Plant Physiol.*, **6**, 643 (1979).
9. D. Reichenberg in "Ion exchange", (J.A. Marinsky Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1966, p. 227, 274.
10. Y. Marcus, D.G. Howerly, "Ions exchange equilibrium constants", Butterworths, Londres, 1975.
11. L.O. Tiffin, *Plant Physiol.*, **45**, 280 (1970).
12. G. Micera, S. Deiana, C. Gessa, M. Petretera, *Inorg. Chim. Acta*, **56**, 109 (1981).

DETERMINATION OF SCANDIUM WITH SALICYLALDEHYDE AND 2-AMINOBENZENEARSONIC ACID

Pêrcio Augusto Mardini Farias, Leopoldo Hainberger and Henrique Antonio de Salles Andrade.
Departamento de Química da PUC/RJ.

Recebido em 19/06/84

ABSTRACT

A new method is described for the spectrophotometric determination of scandium by means of a colored complex formed with salicylaldehyde and 2-aminobenzenearsonic acid. Lambert-Beer's law is followed in the range of 0,2-2 $\mu\text{g/ml}$ of the final solution. The maximum amounts of 39 ions that may be present without interfering in the method are listed.

RESUMO

É descrito um novo método espectrofotométrico para determinar o escândio por meio do complexo colorido formado com salicilaldeído e ácido 2-aminobenzoarsônico. A Lei de Lambert-Beer é seguida entre 0,2 e 2 $\mu\text{g/ml}$ na solução final. São dadas as quantidades máximas de 39 ions que podem estar presentes sem interferir.