

## ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO SISTEMA FERRO III - ÁCIDO LÁCTICO

PIMENTA, A. A. S. e SILVA CARMO, M. M.

*Laboratório de Radioquímica da Faculdade de Ciências de Lisboa*  
Lisboa - Portugal

### SUMÁRIO

Trabalho de espectrofotometria que mostra, através do método das variações contínuas, que, em meio azótico, o ião férrico e o ácido láctico se combinam para formarem um complexo na proporção molar de 1:1, estável numa região de pH compreendida entre 1,5 e 2,5.

### I — INTRODUÇÃO

#### A — *Notas prévias*

O trabalho cujos resultados se apresentam nesta comunicação faz parte de um programa de investigações que tem por objectivo estabelecer as bases para separar vestígios de elementos de massas ponderáveis de outros.

Em certos casos, estes problemas têm um interesse primordial; basta recordar que proporções da ordem de 0,0001 % de alguns elementos — terras raras, por exemplo — são suficientes para diminuir, apreciavelmente, a qualidade do urânio a usar nas barras dos reactores nucleares.

No caso presente, o objectivo final em vista é a separação entre urânio e quantidades infinitesimais de outros elementos. Para melhor se abordar tal problema, convém fazer um estudo prévio do comportamento daqueles elementos em condições experimentais pré-estabelecidas, tais como aquelas em que eles possam intervir na formação de complexos com variados aniões, nomeadamente os de natureza orgânica. Como regra, estes últimos complexam de modo menos estável do que os inorgânicos mas, em muitos casos, o produto orgânico permite resultados quantitativos e de alta precisão.

Diferentes métodos se têm ensaiado, alguns deles com assinalado êxito. Entre estes, figuram os de permuta entre iões em solução e os da periferia de resinas sintéticas.

Como EDWARD FREILING e LELAND BUNNEY [1] afirmam, os complexos lácticos permitem quando da aplicação dos citados métodos, uma selectividade consideravelmente maior do que a dos complexos cítricos, para certas separações como as das terras raras entre si. Dadas as afinidades que se julga existirem entre estas e os elementos que formam o grupo dos actinídios [2], pareceu de interesse averiguar se o ácido láctico proporcionaria idênticas vantagens em separações entre urânio e outros elementos, não só do referido grupo em que modernamente ele foi integrado, mas também no caso de outros sistemas: «urânio-ferro», «urânio-terras raras», etc.

Por enquanto, e na presente comunicação, dá-se conta, apenas, dos resultados que directamente se obtiveram com o sistema «Ferro III — ácido láctico».

*Método das variações contínuas* — Ao averiguar a conduta do sistema em estudo, fez-se uso do «método das variações contínuas», proposto por P. Job [3] e [4].

É já sabido que para determinar a composição máxima em complexo para uma série de misturas, basta estudar a variação de uma adequada propriedade dessas misturas em função da sua composição molar. Para aplicar o método de Job, essa propriedade deve ser praticamente independente dos constituintes simples ou, pelo menos, aditiva em relação a eles. A densidade óptica é, entre outras, uma propriedade que obedece àquelas condições e a sua medida permite uma determinação muito exacta da composição máxima em complexo, tanto mais que se fez uso do Espectrofotómetro Beckmann modelo DU que permite efectuar os ensaios com uma grande precisão e fidelidade.

Nestas condições, haverá um máximo ou um mínimo para uma mistura de uma certa composição; tem-se admitido que essa propriedade é o índice da formação do complexo cuja fórmula corresponde exactamente à «composição máxima» <sup>(1)</sup>.

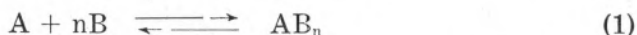
Segundo Job, «é condição necessária e suficiente para que a composição máxima não varie se se mudam as concentrações das duas soluções simples, que essas duas soluções sejam equimoleculares. Neste caso, e somente neste caso, a composição máxima corresponde à proporção dos dois constituintes que reagem para formarem o complexo. Se as concentrações molares das soluções não são as mesmas, a posição do máximo é função da constante de equilíbrio e mede, portanto, a estabilidade do complexo».

---

<sup>(1)</sup> P. Job chamou, por comodidade, «composição máxima» àquela que corresponde ao volume da mistura para o qual a concentração do complexo é máxima.

## B — Informação teórica

Representem-se por A e B os dois constituintes que hão-de reagir para formarem o complexo, segundo o esquema:



Prepare-se uma solução de concentração C em moléculas simples de A por litro e uma solução de igual concentração em moléculas simples de B. Misture-se, em seguida, um volume x litros de solução inicial de B com um volume (1-x) litros de solução inicial de A ( $x < 1$ ) e admita-se que, por efeito da mistura, não há variação sensível de volume. Procure-se o valor de x para o qual a concentração do complexo, na solução, é máxima. Se se representarem por  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  as concentrações de equilíbrio respectivamente dos constituintes A e B e do complexo  $AB_n$ , os teores de A e de B na mistura, exprimem-se por:

$$C_1 = C(1-x) - C_3 \quad (2)$$

$$C_2 = Cx - nC_3 \quad (3)$$

A l. d. m. aplicada ao equilíbrio (1) dá:

$$C_1 C_2^n = K C_3 \quad (4)$$

Uma vez que são calculadas  $C_1$  e  $C_2$ , a concentração do complexo depende exclusivamente da composição x da mistura considerada.

Assim, haverá um máximo na curva  $C_3 = f(x)$  se:

$$\frac{d C_3}{dx} = 0 \quad (5)$$

Diferenciando as equações (2), (3) e (4) vem:

$$\frac{d C_1}{dx} = -C - \frac{d C_3}{dx}$$

$$\frac{d C_2}{dx} = C - n \frac{d C_3}{dx}$$

$$\frac{d C_1}{dx} \cdot C_2^n + n C_1 C_2^{n-1} \frac{d C_2}{dx} = K \frac{d C_3}{dx}$$

e por virtude de (5) resulta:

$$\frac{d C_1}{dx} = - \frac{d C_2}{dx}$$

e

$$- C_2^n \frac{d C_2}{dx} + n C_1 C_2^{n-1} \frac{d C_2}{dx} = 0$$

$$\frac{d C_2}{dx} (n C_1 C_2^{n-1} - C_2^n) = 0$$

e por ser:

$$\frac{d C_2}{dx} \neq 0$$

vem:

$$n = \frac{C_2^n}{C_1 C_2^{n-1}} \text{ ou } n = \frac{C_2}{C_1}$$

ou ainda, atendendo a (2) e (3):

$$n = \frac{C_x - n C_3}{C(1-x) - C_3}$$

donde

$$\boxed{n = \frac{x}{1-x}}$$

Quer dizer, conhecido o valor de x para o qual  $C_3$  é máximo, pode determinar-se n.

Ora, como em primeira aproximação, as concentrações de equilíbrio diferirão pouco das iniciais, poder-se-á escrever para o presente sistema:

$$[Fe^{++}] <> C_1$$

e

$$[LH] <> C_2$$

Representando por R a relação:

$$R = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$$

tem-se:

$$R = \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{+++}] + [LH]}$$

em que  $[Fe^{+++}]$  e  $[LH]$  representam as concentrações iniciais naqueles componentes.

Desta forma, n e R estão relacionados pela expressão:

$$R + R_n = 1$$

## II — EXPERIÊNCIA

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### A — Reagentes

Usaram-se reagentes de grande pureza e todos rigorosamente verificados. Os dois constituintes a estudar, nitrato férrico e ácido láctico foram respectivamente doseados pelo método Zimmermann-Reignhard e pelo método proposto por Fetzner e Jones [5].

Partindo de soluções equimoleculares preparou-se uma série de novas soluções misturando o nitrato férrico e o ácido láctico em várias proporções e por forma a que o número total de moles dos dois constituintes fosse constante em todas aquelas soluções, bem como o volume total das mesmas.

O pH e a força iônica foram mantidos constantes através de cada série de soluções.

#### B — Aplicação do método óptico

Mediu-se a densidade óptica de cada solução, à temperatura ambiente,  $(18 \pm 0,2) ^\circ C$ , e a vários comprimentos de onda entre 345 e 485 m. $\mu$ .

Os quadros I e II e o gráfico da figura 1, traduzem os resultados obtidos.

## QUADRO I

-- Determinação da relação de ferro para lactato no complexo --  
*Ferro total mais ácido láctico* =  $8 \times 10^{-3}$  moles por litro

R	Comprimentos de onda em m.μ.								pH
	345	365	385	405	425	445	465	485	
0,3 ... ..	1,478	1,325	0,980	0,610	0,350	0,181	0,088	0,041	2,100
0,4 ... ..	2,290	1,959	1,438	0,870	0,498	0,259	0,124	0,057	2,075
0,5 ... ..	2,700	2,140	1,548	0,939	0,535	0,278	0,138	0,061	2,075
0,6 ... ..	2,510	2,050	1,438	0,840	0,481	0,251	0,121	0,056	2,100
0,8 ... ..	2,400	1,620	1,015	0,575	0,318	0,167	0,083	0,041	2,100
$4 \times 10^{-3}$ moles/l de nitrato férrico em NO <sub>3</sub> H 0,01N (sem ác. láctico)	1,210	0,495	0,168	0,042	0,018	0,010	0,008	0,005	2,100
$4 \times 10^{-3}$ moles/l de ácido láctico (sem ferro)	0,006	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	2,100

A todas as soluções se adicionou ácido azótico suficiente para evitar a hidrólise. O desvio dos valores de pH é inferior a 0,02, valor que corresponde à precisão de leitura do aparelho (pH — Meter tipo E — 196).

## QUADRO II

*Determinação da relação de ferro para lactato no complexo*  
*Ferro total mais ácido láctico* =  $5 \times 10^{-2}$  moles por litro

R	Comprimentos de onda em m.μ.			
	425	445	465	485
0,2 ... ..	2,110	1,068	0,504	0,225
0,4 ... ..	2,700	1,321	0,680	0,313
0,5 ... ..	2,600	1,430	0,695	0,318
0,6 ... ..	2,310	1,228	0,601	0,280
0,3 ... ..	1,640	0,910	0,469	0,239
$2,5 \times 10^{-2}$ moles/l de (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Fe em NO <sub>3</sub> H 0,01N (sem ácido láctico)	0,167	0,134	0,105	0,078
$2,5 \times 10^{-2}$ moles/l de ácido lác- tico (sem nitrato)	0,004	0,002	0,000	0,000

No gráfico, marcam-se em ordenadas os valores das diferenças entre os coeficientes de extinção observados e os que se calcularam na hipótese de não haver reacção entre ferro III e ácido láctico; em abscissas, os valores da relação:

$$R = \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{+++}] + [\text{LH}]}$$

a que se fez referência em I — B.

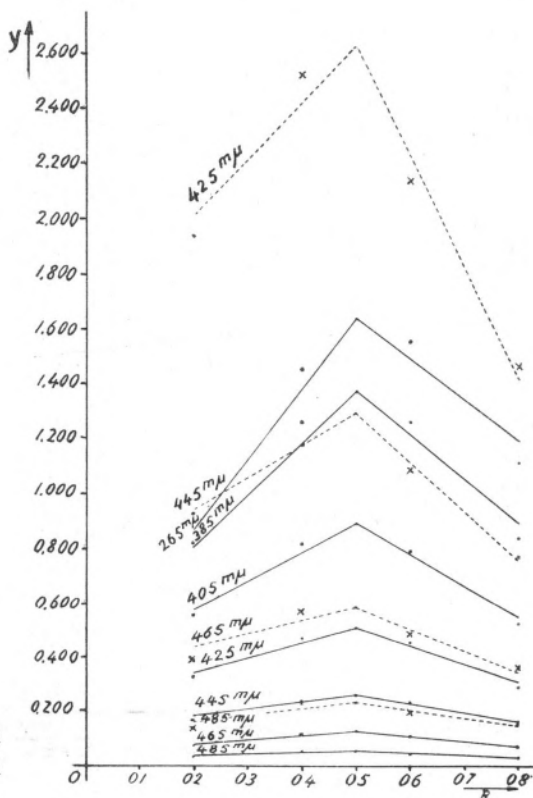


FIG. 1. Método das variações contínuas aplicado ao sistema «Ferro III - ácido Láctico

Em cada solução:

/°  $[\text{Fe}^{+++}] + [\text{LH}] = 8 \times 10^{-3} \text{ m/l}$

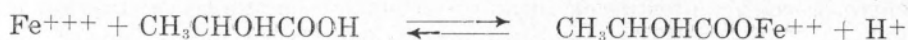
/x  $[\text{Fe}^{+++}] + [\text{LH}] = 5 \times 10^{-2} \text{ m/l}$

### C — Discussão dos resultados

a) O gráfico apresenta um máximo para  $R = 0,5$  a todos os comprimentos de onda e a diferentes concentrações iniciais, o que prova a presença de um único complexo em solução no qual a proporção do ferro III para o ácido láctico é unitária,  $n = 1$ , e o complexo



será da forma  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOFe}^{++}$ , correspondente ao equilíbrio:



b) Os resultados experimentais sobre o efeito de pH na formação do complexo, são traduzidos pelo gráfico da figura 2.

Verificou-se que o complexo é relativamente estável entre os valores limites de pH: 1,5 — 2,5, sendo 2,05 o valor óptimo e correspondente ao ponto de tangência da recta cujo coeficiente angular é igual à unidade.

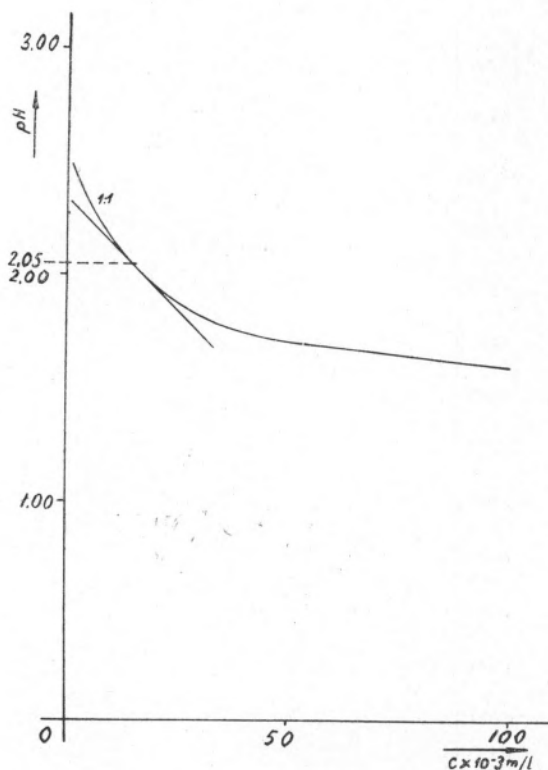


FIG. 2. Efeito do pH do complexo, para a razão molar 1:1

Isaac Feldman e Jean Havill [6] mostraram que a um valor de  $\text{pH} = 3,5$ , o método das variações contínuas aplicado ao sistema «uranil-lactato» apresenta um máximo perto de  $R = 0,5$ . Deste resultado e daquele a que acaba de se chegar no presente trabalho, é de prever que o ácido láctico venha a ser um bom eluente na separação, em coluna, de urânio e ferro, uma vez que se seleccionem os valores de pH em cada caso.