

Estudos físico-químicos da protonação e desprotonação da superfície do ácido húmico.

Jonas Pertusatti* (IC), Alexandre G. S. Prado (PQ), *jonaspertusatti@yahoo.com.br

Instituto de Química, Universidade de Brasília C.P. 4478, 70904-970 Brasília – DF.

Palavras Chave: Ácido húmico, densidade superficial de carga, entalpia.

Introdução

Ácidos húmicos (AH) constituem a maior fração da matéria orgânica do solo, sedimentos e águas superficiais. Os AH são uma mistura complexa de substâncias de diferentes tamanhos, massas molares e com grande número de grupos funcionais orgânicos. Eles controlam muitas propriedades físico-químicas do solo tais como: agregação, estabilidade, sorção e transporte de compostos orgânicos hidrofóbicos, biodisponibilidade e complexação de metais presentes no ambiente, apresentam capacidade tampão entre outros¹.

O objetivo deste trabalho é determinar a densidade superficial de carga do ácido húmico através de titulações simultâneas, potenciométrica e condutimétrica, com a protonação e desprotonação da superfície do AH e compará-la com a entalpia destas reações para melhor compreender sua reatividade e suas propriedades no ambiente.

Resultados e Discussão

A densidade de carga superficial foi obtida através de titulações potenciométricas e condutimétricas, as quais foram realizadas utilizando 50,0 mL de suspensão aquosa de AH 40,0 g/L. O AH foi totalmente protonado pela adição de 6,0 mL de HCl 1,0 mol/L, em seguida a suspensão foi titulada com NaOH 0,05 mol/L. A densidade de carga superficial do AH foi determinada a partir da equação (1)²:

$$r_0 = \frac{F}{A} \left(\frac{10^{-2pH} - K_1 K_2}{10^{-2pH} + K_1 \cdot 10^{-pH} + K_1 K_2} \right) N_T \quad (1)$$

onde ρ_0 é a densidade de carga superficial, F a constante de Faraday, A área superficial específica e N_T o número total de moles dos sítios superficiais². Os valores de K_1 ($9,33 \cdot 10^{-3}$) e K_2 ($5,24 \cdot 10^{-8}$) foram determinados através da equação de Henderson-Hasselbach² a partir dos dados da Fig. 1.

O calor da reação de protonação e desprotonação do AH foi determinado pela titulação calorimétrica de 20,0 mg de AH em 50,0 mL de água com adições incrementais de 0,5 mL de HNO₃ 0,50 mol/L ou de NaOH 0,50 mol/L a $25 \pm 0,01$ °C em um calorímetro isoperibólico.

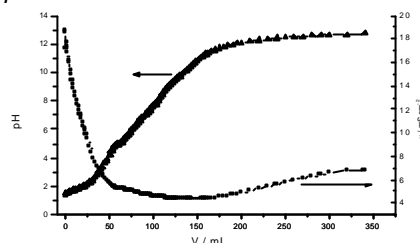


Fig. 1. Titulação potenciométrica (?) e condutimétrica (?) do ácido húmico.

A Fig. 2 mostra claramente que no intervalo de pH, entre 4,0 e 6,0, ocorre a neutralização das cargas, ou seja, a densidade superficial de carga é aproximadamente nula. Com o aumento do valor de pH tende a ocorrer a desprotonação do AH, formando grupos carboxilatos em pH > 6,0. Os resultados termodinâmicos corroboram com o efeito da densidade de carga superficial, onde pode-se observar um alto valor entálpico exotérmico ($-38,49$ kJ mol⁻¹), o que sugere a quimiossorção da hidroxila causada pela desprotonação do AH.

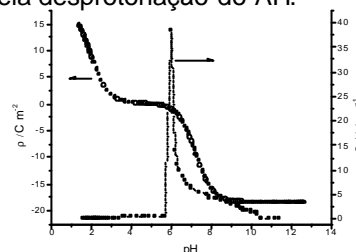


Fig. 2. Variação da densidade superficial de carga (o) e do fluxo de calor (l) em função do pH.

Conclusões

Os estudos mostram que este AH apresenta na região de pH < 4,0 a superfície protonada, H⁺/HA, ao passo que em pH > 6,0 os sítios encontram-se totalmente desprotonados e a superfície possui carga negativa pela quimiossorção da hidroxila. Entre os pH's 4,0 e 6,0, a carga dos sítios superficiais é mínima ($\rho_0 \sim 0$). Esta técnica provou ser uma ferramenta útil para melhor compreender a reatividade superficial do ácido húmico.

Agradecimentos

DPP-UnB e CNPq.

¹ Prado, A. G. S.; Airoidi, C. *Termochim. Acta.* **2003**, *405*, 287.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.;
Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E*, **2001**, *6*, 29.