

## Relação da densidade de carga superficial com a agregação estrutural macromolecular do ácido húmico.

Jonas Pertusatti\* (PG), Alexandre G. S. Prado (PQ), \*jonaspertusatti@gmail.com

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

Palavras Chave: Ácido húmico, densidade de carga superficial, agregação molecular.

### 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 e águas, tais como: agregação, estabilidade, sorção e transporte de compostos orgânicos hidrofóbicos, biodisponibilidade e complexação de metais presentes no ambiente, apresentam capacidade tampão, entre outros<sup>1</sup>.

O objetivo deste trabalho foi determinar a densidade de carga superficial do AH e compará-la com o valor  $\beta$  que se relaciona à agregação da estrutura macromolecular, 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 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 ( $\rho$ ) do AH foi determinada a partir da equação (1)<sup>2</sup>:

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

O valor  $\beta$  foi obtido utilizando suspensão aquosa de AH 0,5 mg L<sup>-1</sup> e NaHCO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, o pH foi ajustado com HCl ou NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>, que foi submetida a análise em UV/Vis para se determinar a razão das absorvâncias em 465 e 665 nm ( $E_4/E_6$ ) em função do pH e aplicá-la na fórmula de Doty e Steiner<sup>3</sup>:

$$\beta = 4 - 6,435 \log(E_4 / E_6) \quad (2)$$

O valor  $\beta$  está diretamente relacionado ao nível de condensação da estrutura macromolecular, valores mais elevados indicam conformação mais condensada da macromolécula húmica.

A Fig. 1 mostra que em pH ácido  $\beta$  é elevado indicando maior condensação molecular, pois as cargas superficiais protonadas (AH/H<sup>+</sup>) favorecem interações intra e intermoleculares por ligações de hidrogênio, van der Waals e nos orbitais- $\pi$  dos anéis

aromáticos conjugados levando a uma conformação mais agregada. No intervalo de pH entre 4,0 e 6,0 ocorre a neutralização das cargas ( $\rho \sim 0$ ), bem como se observa valores mais baixos de  $\beta$  mostrando que o AH adquire uma forma estendida, devido ao aumento das repulsões intramoleculares. Em pH > 6,0 começa a ocorrer a desprotonação do AH, formando grupos carboxilatos que aumentam as repulsões moleculares. Em pH elevado o alto valor de  $\beta$  pode ser explicado pela ionização completa dos grupos ácidos que juntamente às propriedades anfífilas do AH podem induzir a formação de estruturas pseudomicelares.

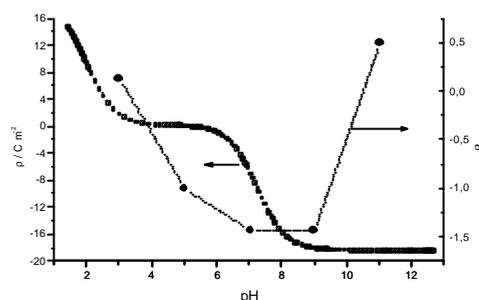


Fig. 1. Variação da densidade de carga superficial  $\rho$  (C m<sup>-2</sup>) em função do pH e variação de  $\beta$  em função do pH.

### Conclusões

O AH apresentou em pH < 4,0 a superfície protonada e um alto grau de agregação, formando estruturas supramoleculares enoveladas. Entre os pH's 4,0 e 6,0 a carga dos sítios superficiais é mínima e a macroestrutura se torna mais estendida. Em pH > 6,0 os sítios encontram-se desprotonados e a superfície possui carga negativa. Estas técnicas se mostraram úteis para melhor compreender a reatividade superficial do ácido húmico, bem como a relação entre sua estrutura e o pH do meio.

### Agradecimentos

CAPES e CNPq.

<sup>1</sup>Pertusatti, J.; Prado, A. G. S.. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 314, 484.

<sup>2</sup>Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L.L., *Appl. Catal B*, **2008** *in press*.

<sup>3</sup> Zara, L.F.; Rosa, A.H.; Toscano, I.A.; Rocha, J.C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1014.