

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE FILTRAÇÃO E TITULAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DE ÁCIDOS HÚMICOS

Alexandre G. S. Prado, Sidney M. Souza, Wilson T. Lopes da Silva e Maria O. de O. Rezende*
 Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 17/8/98; aceito em 14/4/99

DEVELOPMENT OF A FILTRATION AND TITRATION METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE ACIDITY OF HUMIC ACIDS. The acidity determinations method of humic acids (HA) content was developed by Schnitzer and Gupta and is a very well known procedure. Nevertheless, care is necessary to prevent measure errors due to non-controlled BaCO_3 production, during the filtration and titration of HA total acidity. To overcome this problem, we developed in our laboratory a simple filtration and titration system for the determination of HA acidity under inert atmosphere. This system enables a better reproducibility and accuracy of total, carboxylic and phenolic acidity measures than those by Schnitzer and Gupta method.

Keywords: humic acids; acidity; titration method.

INTRODUÇÃO

Ácidos húmicos (AH) são substâncias que desempenham importante papel no ambiente¹.

A germinação de sementes, por exemplo, está ligada diretamente à quantidade de ácidos húmicos no solo, pois, graças à coloração escura que possuem, absorvem bem o calor. A elevada retenção de água pelos ácidos húmicos auxilia na conservação dos solos contra a erosão^{1,2}. Os ácidos húmicos cimentam as partículas do solo em agregados ao se combinarem com os minerais e também atuam como fertilizantes naturais, cedendo nutrientes às plantas como NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , resultantes de sua decomposição^{1,2}.

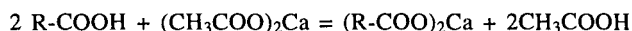
Um dos aspectos mais estudados sobre os ácidos húmicos é a sua capacidade de complexação com metais e agroquímicos³⁻⁵. A excepcional capacidade de complexação com metais ocorre devido ao grande número de grupos funcionais contendo oxigênio encontrados em sua estrutura, na forma de grupos ácidos: carboxílicos e fenólicos^{1,3-7}. A determinação correta da acidez do ácido húmico, portanto, é de suma importância, visto que sua acidez está diretamente relacionada com sua reatividade.

O método mais utilizado na determinação de acidez do ácido húmico foi desenvolvido por Schnitzer e Gupta⁸. Por este método, observam-se duas reações distintas. Uma para a determinação da acidez carboxílica e a outra para acidez total. Acidez fenólica é obtida pela diferença entre acidez total e a carboxílica.

Acidez carboxílica⁸

A determinação da acidez carboxílica é feita pela reação do ácido húmico com acetato de cálcio. O acetato de cálcio reage apenas com os grupos carboxílicos do ácido húmico, desprotonando-os (Figura 1).

A reação do ácido húmico com o acetato de cálcio segue a seguinte estequiometria:



Na determinação da acidez carboxílica o ácido húmico é

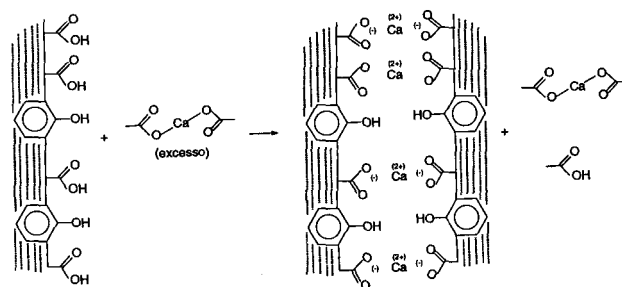


Figura 1. Esquema hipotético do ácido húmico com ênfase à visualização dos grupos carboxílicos e fenólicos e a sua reação com acetato de cálcio.

colocado em presença com uma quantidade de acetato de cálcio em solução aquosa desionizada. A solução permanece sob agitação durante um dia, isolada do ar. A suspensão formada é filtrada e lavada com água pura desionizada. A mistura (filtrado + água de lavagem) é titulada com solução padrão de NaOH até pH = 9,8. A acidez é determinada segundo a equação 1.

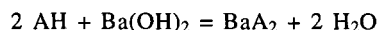
$$\text{Acidez carboxílica (mmol H}^+/\text{g de AH)} = \frac{(V_{B2} - V_{B1}) \times C_B \times 1000}{m_{AH}} \quad (1)$$

Na qual V_{B1} e V_{B2} representam o volume (mL) de base padrão usado para a titulação do branco e da amostra, respectivamente, C_B é a concentração da base (mol/L) e m_{AH} é a massa de ácido húmico, em miligramas.

Acidez total⁸

A determinação da acidez total é feita pela reação do ácido húmico com o hidróxido de bário, que reage tanto com os grupos carboxílicos como com os fenólicos (Figura 2).

A reação do ácido húmico (AH) com Ba(OH)_2 segue a seguinte estequiometria:



Na determinação da acidez total segue-se o mesmo processo da acidez carboxílica, porém coloca-se o ácido húmico para reagir com excesso de hidróxido de bário, titulando-se o filtrado e

*e-mail: mrezende@iqsc.sc.usp.br

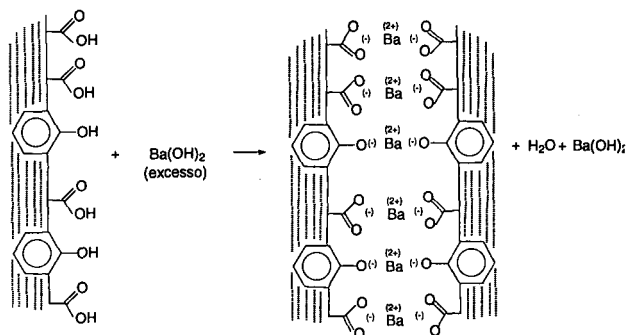


Figura 2. Esquema hipotético do ácido húmico com ênfase aos grupos carboxílicos e fenólicos e sua reação com hidróxido de bário.

a água de lavagem com HCl até pH = 8,4. A acidez é determinada pela equação 2.

$$\text{acidez total (mmol H}^+/\text{g de AH)} = \frac{(V_{A1} - V_{A2}) \times C_A \times 1000}{m_{AH}} \quad (2)$$

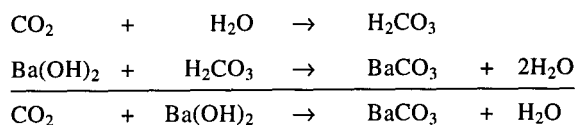
Na qual V_{A1} e V_{A2} representam os volumes, em mililitros, da solução ácida padronizada usada para a titulação do branco e da amostra, respectivamente. C_A é a concentração do ácido em mol/L e m_{AH} é a massa de AH (em mg) usada na titulação.

A acidez fenólica foi determinada por diferença entre a acidez total e a acidez carboxílica.

A determinação da acidez carboxílica pelo método de Schnitzer e Gupta⁸ é reprodutível e não exige maiores cuidados, porém a determinação da acidez total não é muito reprodutível.

Durante a filtração e titulação a solução saturada de humato de bário, em presença de hidróxido de bário, fica em exposição ao ar, formando BaCO_3 . Um dos erros encontrados nas medidas da acidez total do ácido húmico deve-se, portanto, à formação de carbonato de bário, pela presença de CO_2 do ar durante a filtração e titulação.

A formação de BaCO_3 leva a um erro durante a titulação, devido à diminuição da concentração de OH^- na solução, segundo as equações:



A formação de carbonato leva a um resultado de acidez equivocado do ácido húmico, pois quando o H_2CO_3 reage com Ba(OH)_2 , retira OH^- da solução de uma forma aleatória. Assim, podem ser determinados valores de acidez muito dispersos já que a quantidade de CO_2 em um laboratório é variável, acarretando grandes desvios nos valores obtidos e pondo em dúvida o resultado final.

Para resolver este problema, foi desenvolvido em nosso laboratório um sistema de filtração e titulação para determinação da acidez total do ácido húmico que apresenta uma ótima reprodutibilidade e exatidão dos resultados.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Na determinação da acidez dos ácidos húmicos foram usados os seguintes materiais e reagentes: mesa agitadora TECNAL TE - 141, pHmetro Mettler Toledo, Ba(OH)_2 P.A. Vetec, H_3CCOONa P.A. Merck, NaOH P.A. Synth, HCl P.A.

Merck, N_2 (g) White Martins, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ P.A. Merck e ácido húmico de uma turfa das margens do Rio Mogi-Guaçu, no município de Luiz Antônio purificado em nosso laboratório.

PROCEDIMENTO

Acidez carboxílica⁸

A amostra de ácido húmico, 50 mg, foi colocada em um erlenmeyer juntamente com 50 mL de solução de 0,2 mol/L de acetato de cálcio em água, livre de CO_2 . A solução ficou em agitação por 24 horas. A suspensão foi filtrada em papel de filtro Whatman # 42. O resíduo lavado com água milli-Q* livre de CO_2 . A mistura (filtrado + água de lavagem) foi titulada com solução de NaOH 0,100 mol/L. A variação do pH foi acompanhada com auxílio de um pHmetro, até pH = 9,8.

Acidez total e fenólica⁸

Foi colocado em 20 mL de solução de hidróxido de bário 0,125 mol/L, 50 mg de ácido húmico. A solução ficou sob agitação durante 24 horas, isolada do ar. Da mesma maneira foi feito o preparo do branco, constituído apenas por 20 mL de solução de Ba(OH)_2 0,125 mol/L. A suspensão foi filtrada com o auxílio papel de filtro whatman # 42. O resíduo foi lavado com água ultra-pura, livre de CO_2 . A mistura (filtrado + água de lavagem) foi titulada com solução padronizada de HCl 0,05 mol/L padronizada, sob atmosfera inerte. A titulação foi acompanhada com auxílio de um pHmetro até pH 8,4.

O desvio encontrado nos resultados da acidez total levaram ao desenvolvimento de um novo sistema de filtração e titulação.

Sistema de filtração e titulação da acidez

A determinação da acidez total e carboxílica seguiu o mesmo procedimento de Schnitzer e Gupta⁸. Porém, durante a filtração da suspensão e titulação foi usado o esquema representado na Figura 3.

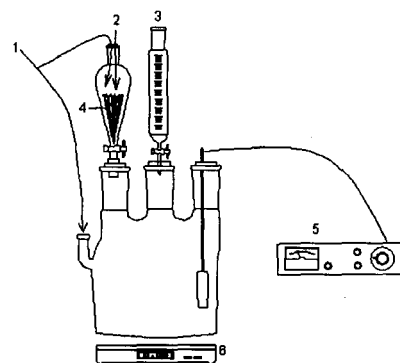


Figura 3. Esquema de filtração e titulação de ácido húmico para a determinação de acidez. (1) Entrada de N_2 . (2) Funil isolado do ar. (3) Bureta com o titulante. (4) Filtro com a amostra. (5) pHmetro. (6) Agitador magnético.

Nesse sistema a solução é filtrada em um funil de separação que contém em seu interior um filtro de papel whatman # 42 mantido isolado do ambiente, sob atmosfera de N_2 . O filtrado passa diretamente para uma cela, sob atmosfera de N_2 , onde estão acoplados o pHmetro e a bureta com o titulante, evitando, assim, o contato da amostra com o ar. O resíduo no funil é lavado com água ultra-pura desionizada. A solução é titulada sob agitação constante.

O sistema evita a formação de BaCO_3 , pois não permite o contato da amostra com o ar, durante a filtração e titulação.

RESULTADOS

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os valores de acidez para uma mesma amostra de ácido húmico, titulada segundo o procedimento padrão (Tabela 1), comparativamente ao procedimento utilizando o sistema em estudo (Tabela 2).

Tabela 1. Resultados de acidez do ácido húmico e do ácido benzóico (mmol H⁺/g) sem o uso do sistema de filtração e titulação.

Amostra	Ácido Húmico			Ácido Benzóico
	carboxflica	fenólica	total	Acidez total
1ª replicata	2,27	2,43	4,70	8,52
2ª replicata	2,34	3,00	5,34	8,39
3ª replicata	2,37	2,79	5,16	8,75
Média	2,33	2,74	5,07	8,55
desvio padrão	0,06	0,39	0,33	0,18

Tabela 2. Resultados de acidez do ácido húmico, ácido benzóico e ácido salicílico (mmol H⁺/g) usando o sistema de filtração e titulação.

Amostra	Ácido Húmico			Ácido Benzóico	Ácido Salicílico
	carboxflica	fenólica	total	Acidez total	Acidez total
1ª replicata	2,27	1,78	4,05	8,36	9,15
2ª replicata	2,30	1,77	4,07	8,43	9,25
3ª replicata	2,30	1,82	4,12	8,38	9,20
Média	2,29	1,79	4,08	8,39	9,20
desvio padrão	0,02	0,05	0,03	0,04	0,05

Para fins de aferição do método, fez-se também a titulação com e sem o sistema, de um ácido padrão para a determinação de sua acidez total. Foi escolhido para tal o ácido benzóico o qual possui uma acidez total de 8,2 mmol H⁺/g. Sem o sistema de filtração, o valor obtido foi de 8,55 ± 0,18 mmol H⁺/g (Tabela 1). Com o sistema, o valor foi de 8,39 ± 0,04 mmol H⁺/g (Tabela 2). Estes valores mostram que este sistema possibilita, além da melhor repetibilidade, uma maior exatidão das determinações de acidez.

Outrossim, fez-se a determinação da acidez total do ácido salicílico. Se se considerasse a substituição total dos dois

hidrogênios ionizáveis da molécula, a acidez seria 14,48 mmol H⁺/g. Entretanto, devido à formação da chamada "ponte salicílica", a ionização do segundo H⁺ é desfavorecida, levando a valores mais baixos de acidez. Calculando-se a quantidade de H⁺ através da segunda constante ácida, esse valor seria 8,6 mmol H⁺/g. Fazendo-se a titulação do ácido salicílico com o sistema aqui desenvolvido, o valor encontrado foi de 9,20 ± 0,05 mmol H⁺/g.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sistema desenvolvido no laboratório, para filtração e titulação durante a determinação de acidez carboxflica e total, mostrou-se mais preciso e reprodutível que a metodologia padrão, sem o uso do sistema.

Na acidez carboxflica o erro e o desvio são pequenos, porém os resultados de acidez com aplicação do sistema são mais reprodutíveis. Já na acidez total e fenólica o erro é bem considerável, o que pode levar a resultados distorcidos. O sistema melhorou consideravelmente os resultados diminuindo o erro e o desvio-padrão das medidas, oferecendo ao método de determinação de acidez de ácidos húmicos maior confiabilidade e reprodutibilidade.

AGRADECIMENTOS

À Capes, pela concessão de bolsa a Alexandre Gustavo Soares Prado e a Wilson T. Lopes da Silva. À Fapesp, pela concessão de bolsa a Sidney Marques Souza, processo # 97/02097-7. Ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Barros, M. C. P.; Paula, J. R.; Rezende, M. O. O.; *Quím. Nova* **1994**, 17, 376.
- Schnitzer, M.; Skinner, S. I.; *Soil Science* **1968**, 105, 392.
- Burba, P.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 348, 301.
- Burba, P.; Rocha, J. C.; Klockow, D.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 800.
- Burba, P.; Rocha, J. C.; Schulte, A.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 346, 414.
- Senesi, N.; Sposito, G.; Martin, J. D.; *The Sci. Total. Environ.* **1986**, 55, 351.
- Ricca, G.; Frederico, L.; Astori, C.; Gallo, R.; *Geoderma* **1993**, 57, 263.
- Schnitzer, M.; Gupta, U. C.; *Soil Science Proceedings* **1965**, 274, 274.