

## 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<sub>3</sub> 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 ambiente<sup>1</sup>.

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<sup>1,2</sup>. 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<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, resultantes de sua decomposição<sup>1,2</sup>.

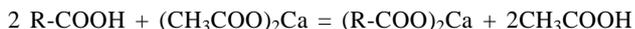
Um dos aspectos mais estudados sobre os ácidos húmicos é a sua capacidade de complexação com metais e agroquímicos<sup>3-5</sup>. A excepcional capacidade de complexação com metais ocorre devido ao grande número de grupos funcionais contendo oxigênio encontrados em sua estrutura, na forma de grupos ácidos: carboxílicos e fenólicos<sup>1,3-7</sup>. 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 Gupta<sup>8</sup>. 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.

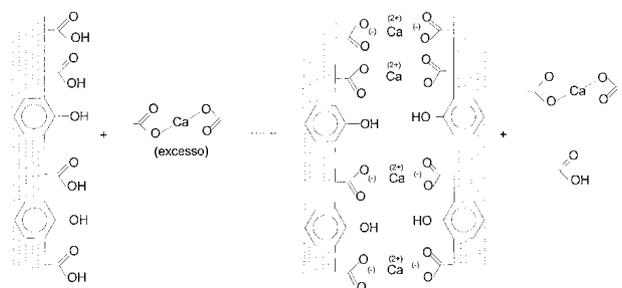
#### Acidez carboxílica<sup>8</sup>

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.

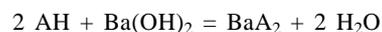
$$\text{Acidez carboxílica (mmol H}^+/\text{g de AH)} = (\text{V}_{\text{B2}} - \text{V}_{\text{B1}}) \times \text{C}_{\text{B}} \times 1000 / \text{m}_{\text{AH}} \quad (1)$$

Na qual V<sub>B1</sub> e V<sub>B2</sub> representam o volume (mL) de base padrão usado para a titulação do branco e da amostra, respectivamente, C<sub>B</sub> é a concentração da base (mol/L) e m<sub>AH</sub> é a massa de ácido húmico, em miligramas.

#### Acidez total<sup>8</sup>

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)<sub>2</sub> 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

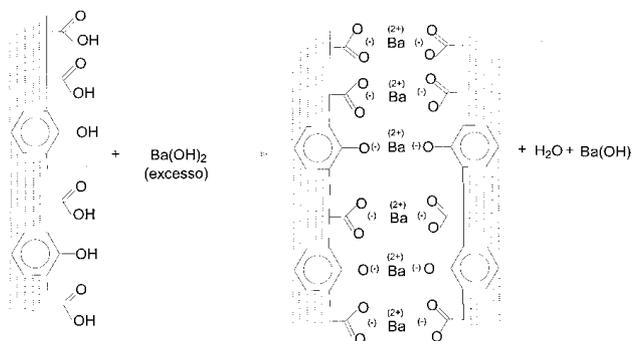


Figura 2. Esquema hipotético do ácido húmico com ênfase aos grupos carboxílicos e fenólicos e sua reação com hidróxido de bário.

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

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

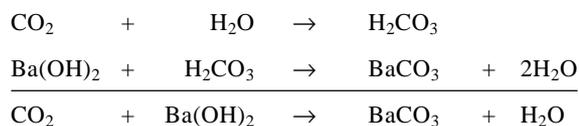
Na qual  $V_{A1}$  e  $V_{A2}$  representam os volumes, em mililitros, da solução ácida padronizada usada para a titulação do branco e da amostra, respectivamente.  $C_A$  é a concentração do ácido em mol/L e  $m_{AH}$  é a massa de AH (em mg) usada na titulação.

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 Gupta<sup>8</sup> 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,  $C_7H_6O_2$  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 carboxílica<sup>8</sup>

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 fenólica<sup>8</sup>

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 Gupta<sup>8</sup>. Porém, durante a filtração da suspensão e titulação foi usado o esquema representado na Figura 3.

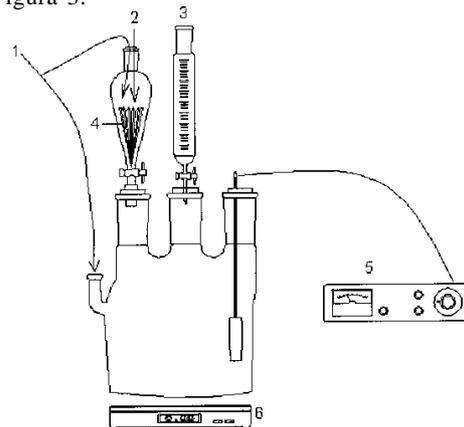


Figura 3. Esquema de filtração e titulação de ácido húmico para a determinação de acidez. (1) Entrada de  $N_2$ . (2) Funil isolado do ar. (3) Bureta com o titulante. (4) Filtro com a amostra. (5) pHmetro. (6) Agitador magnético.

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<sup>+</sup>/g) sem o uso do sistema de filtração e titulação.

Amostra	Ácido Húmico Acidez			Ácido Benzóico Acidez total
	carboxílica	fenólica	total	
1 <sup>a</sup> replicata	2,27	2,43	4,70	8,52
2 <sup>a</sup> replicata	2,34	3,00	5,34	8,39
3 <sup>a</sup> 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<sup>+</sup>/g) usando o sistema de filtração e titulação.

Amostra	Ácido Húmico Acidez			Ácido Benzóico Acidez total	Ácido Salicílico
	carboxílica	fenólica	total		
1 <sup>a</sup> replicata	2,27	1,78	4,05	8,36	9,15
2 <sup>a</sup> replicata	2,30	1,77	4,07	8,43	9,25
3 <sup>a</sup> 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<sup>+</sup>/g. Sem o sistema de filtração, o valor obtido foi de 8,55 ± 0,18 mmol H<sup>+</sup>/g (Tabela 1). Com o sistema, o valor foi de 8,39 ± 0,04 mmol H<sup>+</sup>/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<sup>+</sup>/g. Entretanto, devido à formação da chamada "ponte salicílica", a ionização do segundo H<sup>+</sup> é desfavorecida, levando a valores mais baixos de acidez. Calculando-se a quantidade de H<sup>+</sup> através da segunda constante ácida, esse valor seria 8,6 mmol H<sup>+</sup>/g. Fazendo-se a titulação do ácido salicílico com o sistema aqui desenvolvido, o valor encontrado foi de 9,20 ± 0,05 mmol H<sup>+</sup>/g.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

Na acidez carboxílica 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

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