TITULAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS UTILIZANDO HIDRÓXIDO DE BÁRIO COMO AGENTE TITULANTE

Bruno Alves Moreira[1]; Edemar Benedeti Filho[2]

1.Estudante do Curso de Química – Licenciatura da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: bruno.a.moreira@hotmail.com;

2.Professor do curso de Química – Licenciatura da UEMS, Unidade Universitária Dourados; E-mail: edemarfilho@yahoo.com.br.

Área temática: Ciências exatas e da terra; Química Analítica.

Resumo:

O ácido húmico (AH) apresenta grande relevância ambiental, uma vez que é encontrado em abundância em solos, turfas e sedimentos; é originado da decomposição química e biológica de resíduos orgânicos e da atividade sintética da biota do solo, trata-se do maior composto orgânico do planeta, o que faz reforçar a importância de seu estudo. Este composto orgânico possui basicamente compostos carboxílicos e fenólicos, porém, existe uma infinidade de outros grupos que contribuem de certa maneira para a complexidade deste material. Para extrair e purificar o ácido húmico utiliza-se um processo criterioso e proposto pela "Internacional Humic Substances Society" (IHSS), usando NaOH como base extratora. Neste trabalho executaremos a titulação utilizando $Ba(OH)_2$ como agente titulante para observar a possibilidade de outros compostos orgânicos de ácidos fracos estarem presentes na matriz do AH. As técnicas analíticas empregadas para a determinação destes grupos funcionais serão a potenciometria e a condutometria.

Palavras - chave: Substâncias húmicas; ácido húmico; técnicas eletroanalíticas.

Introdução.

O solo, tecnicamente conhecido como manto de intemperismo, situa-se acima da litosfera e se constitui como um depósito de matéria orgânica, elementos gasosos e minerais, possui capacidade de armazenar água e nutrientes necessários para sustentar e alimentar vegetais, sendo assim este se estabelece como um dos cernes do ecossistema. Todos estes fatores citados, entre muitos outros, contribuem para realçar a importância do estudo dos solos e suas frações (CHEN,1978).

A região do Pantanal sul-mato-grossense tem um solo de composição predominante argilo-arenosa e são caracterizados como pobres em sua parte mais profunda, mas como muito férteis na camada superficial, graças à deposição de matéria orgânica resultante da

decomposição de restos animais e vegetais, o que pode significar uma quantidade grande de substâncias húmicas (ALHO et al, 2005)

Os componentes que constituem a fase sólida dos solos são os componentes minerais e orgânicos. Os componentes orgânicos ou matéria orgânica representa todo tipo de matéria de origem orgânica, reconhecível ou não. Dos componentes orgânicos listados, o húmus do solo é o mais importante, ou melhor, significante. Este por sua vez, é constituído das frações conhecidas como ácido húmico, ácido fúlvico e humina (KONONOVA, 1966).

As substâncias húmicas originam-se da degradação química e biológica de resíduos orgânicos e da atividade sintética da biota do solo. Os produtos então formados associam-se em estruturas complexas mais estáveis, de coloração escura, elevado peso molecular, separadas com base em características de solubilidade. Tratam-se de substâncias complexas das quais ainda são se sabem exatamente a estrutura molecular e todas as propriedades, mas algumas propostas revelam a presença de fenóis e ácido carboxílicos como principais grupos, apesar de haver uma infinidade de outras funções orgânicas que fazem contribuir de certa maneira para a complexidade desta substância (SCHNITZER et al, 1972).

Para se determinar a acidez total segue-se o processo de titulação com hidróxido de bário que é realizada pela reação do ácido húmico com o hidróxido de bário, o qual reage tanto com os grupos carboxílicos como com os fenólicos. A reação do ácido húmico (AH) com $Ba(OH)_2$ segue a seguinte estequiometria, como mostrado na equação 01.

$$2\ AH + Ba(OH)_2 \leftrightarrow BaA_2 + 2\ H_2O \qquad (01)$$

Na prática, coloca-se o AH para reagir com o excesso de hidróxido de bário, titulando-se o filtrado e a água de lavagem com HCl até pH = 8,4. Durante a filtração e titulação a solução saturada de humato de bário, em presença de hidróxido de bário, fica exposta ao ar, formando carbonato de bário. Um dos erros encontrados nas medidas da acidez total do AH deve-se, logo, a formação de $BaCO_3$, pela presença de CO_2 do ar durante a filtração e titulação , contudo pode-se anular o efeito realizando a titulação em atmosfera de N_2 (BENEDETTI-FILHO et al, 2000).

O presente estudo trata da utilização de hidróxido de bário como agente titulante nas análises condutométricas e potenciométricas com o intuito da caracterização de ácidos húmicos de solos da região do Pantanal-MS. Um comparativo com o método tradicional no qual é utilizado hidróxido de sódio para esta titulação, o desenvolvimento de uma nova metodologia é no sentido de obter melhores resultados com respeito aos grupos ácidos tituláveis, principalmente ácidos orgânicos fracos, não visíveis em uma titulação com meio de sódio. A base desta utilização depende necessariamente do uso do eletrodo de vidro em

condições de força iônica constante, bem como determinações mais exatas quanto possível da resposta do eletrodo às variações da concentração de íons H^+.

Materiais e Métodos.

Foram extraídas de frações húmicas oriundas dos solos coletados na região do Pantanal, em específico uma amostra que chamamos de Ponto 41, conforme a metodologia empregada para a separação de substratos húmicos padronizada pelo "Internacional Humic Substances Society" (IHSS) (RAIJ, 2001). Os ácidos húmicos extraídos foram titulados respectivamente potenciométricamente e condutométricamente com incrementos constantes de NaOH e com $Ba(OH)_2$. Os valores obtidos foram tratados utilizando o programa Origin™ para obtenção dos pontos de equivalência dos grupos ácidos e fenólicos. Estes resultados demonstram um sistema comparativo entre as bases utilizadas no procedimento.

Resultados e Discussão.

Utilizamos a mesma amostra de solo (Ponto 41) para as titulações condutométricas e potenciométricas com as diferentes bases titulantes, hidróxido de sódio e bário, com o intuito de obtermos resultados possíveis de serem comparados com uma única variável, o agente titulante. Portanto as análises foram realizadas em condições semelhantes.

Em se tratando das análises potenciométricas, os volumes de equivalência foram determinados a partir de uma análise gráfica utilizando o programa Origin™. A figura 1a ilustra a curva potenciométrica para o sódio e a figura 1b para o bário.

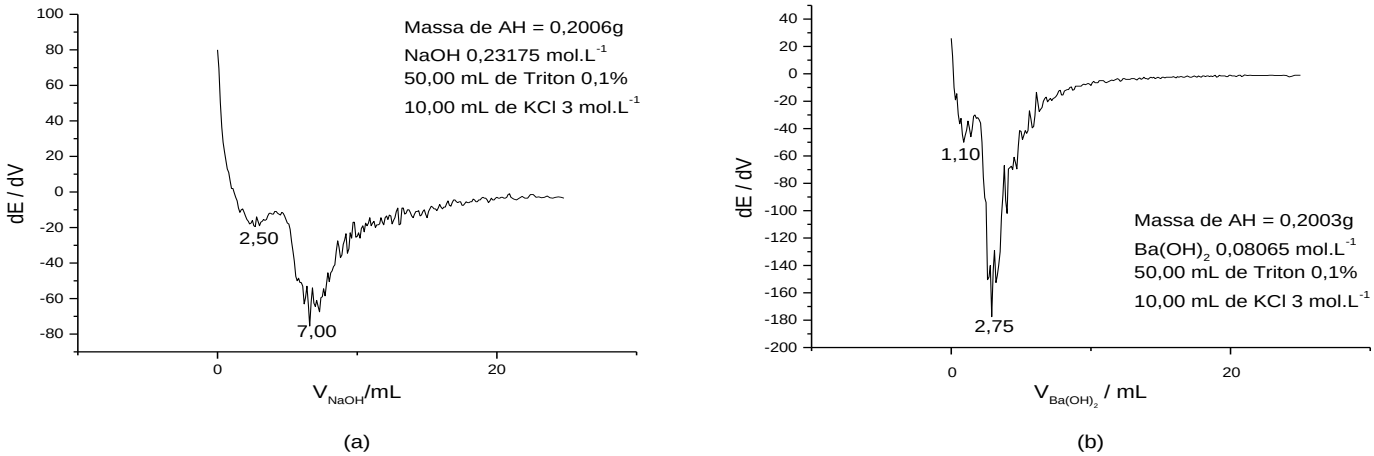
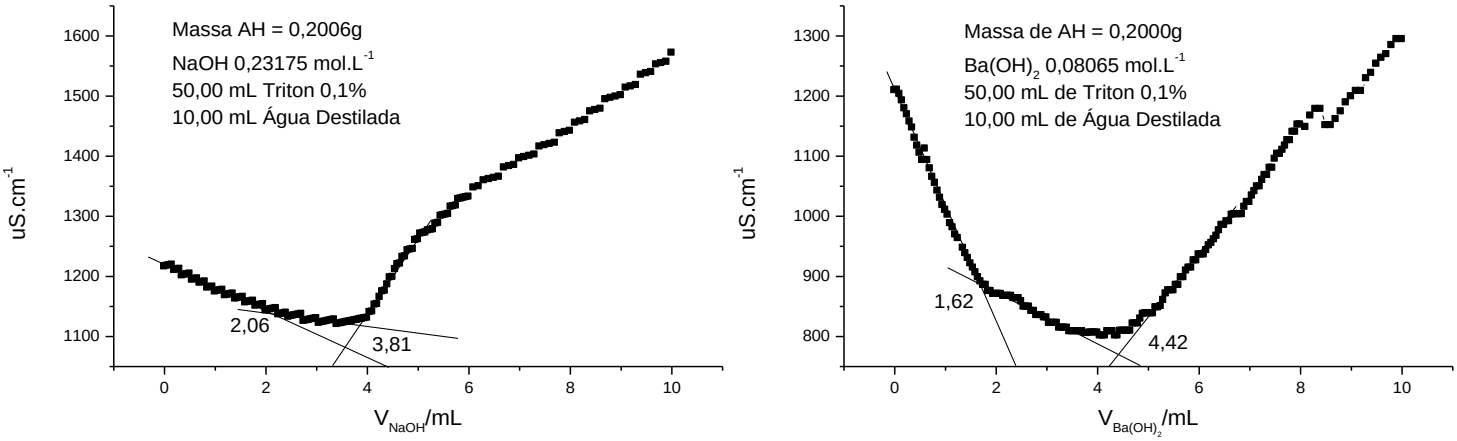


Figura 1: (a) e (b) 1° derivada das curvas de titulação com NaOH e $Ba(OH)_2$, respectivamente.

A figura 2 (a) e (b) ilustram respectivamente, titulações condutométricas para o sódio e o bário.



(a) (b)

Figura 2: As curvas de titulação condutométricas com NaOH e Ba(OH)2, respectivamente.

A tabela 1 ilustra a comparação entre as duas bases para as duas diferentes análises executadas.

Tabela 1: Razão entre as quantidades estimadas dos grupos carboxílico e fenólico presentes na amostra de ácido húmico

	Amostra	- COOH mmol H^+ / g AH	- C_6H_5OH mmol H^+ / g AH	total mmol H^+ / g AH	(n_{C6H5OH}/n_{COOH})
Titulação potenciométrica	Titulado com NaOH	2,888	5,199	8,087	1,80
	Titulado com $Ba(OH)_2$	0,443	0,664	1,107	1,50
Titulação condutométrica	Titulado com NaOH	2,380	2,022	4,402	0,85
	Titulado com $Ba(OH)_2$	0,653	1,130	1,783	1,73

Conclusões.

Observa-se que ocorre uma diferença nos pontos de equivalência para as bases utilizadas. Notou-se que o bário apresentou melhor separação dos grupos orgânicos

presentes na matriz do ácido húmico, sendo um bom agente titulante, principalmente se quisermos saber quais as contribuições de outros grupos orgânicos presentes no ácido húmico, diferentes dos fenólicos e/ou carboxílicos. A metodologia proposta mostra resultados interessantes e que pode ser uma alternativa mais eficaz de análise de ácido húmico em substituição ao método tradicional.

Agradecimentos.

A PROPP pela bolsa de iniciação concedida e a Fundect pelo financiamento do projeto.

Referências.

ALHO, Cleber J. R.; GONÇALVES, Humberto C**.** Biodiversidade do Pantanal: Ecologia & Conservação. 1ª ed. Campo Grande: Editora UNIDERP, 2005. p. 145. ISBN 858739294-8

Benedetti-Filho, E.; Neves, E. F. A. & Javaroni, R. C. Potentiometric Determination Of Acid Groups In Humic Substances. In: 3rd International Colloquium On Process Related Environmental Chemistry (Preach), Leipzig, 2000.

Chen, Y.; Schnitzer, M.; *Soil Sci*. 1978, *125*, 7.

Kononova, M. M. Soil Organic Matter, It´S Nature, It´S Role In Soil Formation And In Soil Fertility. 2ª Ed. Pergamon Press: Nova Iorque, 1966.

Raij, B. V.; Andrade, J. C.; Antarella, H. & Quaggio, J. A. Instituto Agronômico. Campinas, 2001.

Schnitzer, M. & Khan, S. U. Humic Substances In The Environment. Marcel Dekker: Nova Iorque, 1972.