

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



03544513

(BU)

*DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E ESTUDO DAS
CARACTERÍSTICAS DE COMPLEXAÇÃO DE COMPOSTOS HÚMICOS
SEDIMENTARES POR MÉTODOS QUÍMICOS
E POTENCIOMÉTRICOS.*

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM QUÍMICA

ALUNA: KARINE AREND
ORIENTADORA: Dra. MARIA MARTA DE SOUZA SIERRA

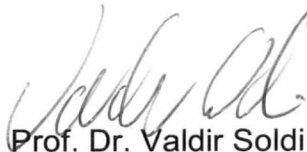
FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
MAIO - 1999

CONSULTA LOCAL

**DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS E ESTUDO DAS
CARACTERÍSTICAS DE COMPLEXAÇÃO DE COMPOSTOS HÚMICOS
SEDIMENTARES POR MÉTODOS QUÍMICOS
E POTENCIOMÉTRICOS.**

KARINE AREND

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA
ORIENTADORA E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



Prof. Dr. Valdir Soldi

Coordenador



Profa. Dra. Maria Marta de Souza Sierra

Orientadora

Banca examinadora:



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz



Profa. Dra. Neiva Deliberali Rosso



Profa. Dra. Maria Graça Nascimento

Se queremos progredir,
não devemos
repetir a história,
mas fazer uma história nova.

Gandhi

Aos meus pais, Oldemar e Luiza,
por tudo, principalmente pela
educação e amor que me deram.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Marta de Souza Sierra, pela orientação, confiança em mim depositada e pela paciência.

Ao Prof. Dr. Bruno Szpoganicz, pela utilização do laboratório e ajuda na discussão do trabalho.

Aos colegas dos laboratórios 216 e 311, em especial ao Marcelo Giovanela, pela ajuda no trabalho e ao Gilmar pela amizade.

Ao Jadir e à Graça, pelos favores prestados.

À Izabel Cristina, pelas longas horas de conversa.

A todos os amigos que, de uma forma ou outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus familiares pela atenção integral, muito carinho e apoio. Em especial, aos meus sobrinhos, pelo sorriso inocente.

Ao Marcelo, por ser um companheiro fantástico.

A Deus, por ter me orientado e iluminado em todas as horas, principalmente em momentos mais difíceis.

À UFSC, em particular, ao Departamento de Química.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	1
ABSTRACT	3
ÍNDICE DE TABELAS	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	11
1.1 AS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E SUA IMPORTÂNCIA NO AMBIENTE	11
1.2 ORIGEM, COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ESTRUTURA DAS SH.....	12
1.3 CLASSIFICAÇÃO DAS SH	18
1.4 REATIVIDADE DAS SH.....	19
1.4.1 Grupos Funcionais	19
1.4.2 Interações SH-metal.....	20
1.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÁCIDAS E COMPLEXANTES DAS SH	22
1.5.1 Análise Clássica dos Grupos Funcionais	22
1.5.2 Potenciometria.....	23
1.6 OBJETIVOS	25
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL.....	26
2.1 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DOS SEDIMENTOS	26
2.1.1 Secagem e Amostragem	28

2.2 EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS HÚMICOS	29
2.3 ANÁLISE CLÁSSICA DE GRUPOS FUNCIONAIS.....	30
2.3.1 Determinação da Acidez Total	30
2.3.2 Determinação da Acidez Carboxílica.....	31
2.3.3 Determinação da Acidez Fenólica	31
2.4 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA	32
2.4.1 Sistema Operacional	32
2.4.2 Aplicação da Potenciometria para as SH	33
2.4.3 Programa BEST7	35
2.4.4 Titulações em Presença de Metais	35
2.4.5 Método de Gran Modificado	37
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.1 ANÁLISE CLÁSSICA DOS GRUPOS FUNCIONAIS.....	39
3.2 POTENCIOMETRIA.....	42
3.2.1 Programa BEST7	42
3.2.2 Método de Gran Modificado	55
3.2.4 Complexação de metais	64
CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO	69
BIBLIOGRAFIA.....	71

RESUMO

As substâncias húmicas (SH) são os componentes majoritários do carbono orgânico e estão presentes em águas, sedimentos e solos. Estes compostos são responsáveis por inúmeros processos físicos, químicos e geoquímicos nestes ambientes. O estudo das interações entre SH e metais, por exemplo, tem recebido uma atenção especial, pois o potencial das SH para formar complexos solúveis com metais tóxicos é uma importante questão ambiental. Porém, para realizar uma avaliação das interações SH-metais, é necessário conhecer as características ácidas das SH.

Neste trabalho, foram estudadas, através de métodos químicos e de titulação potenciométrica, as características ácidas de SH sedimentares extraídas dos manguezais dos Rios Itacorubi e Rationes (Ilha de Santa Catarina). Os dados potenciométricos foram tratados por regressão linear da curva de titulação, usando o método modificado de Gran, assim como por regressão não-linear, usando o programa BEST7. As interações metal-SH foram estudadas com os seguintes íons metálicos: Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} .

Os resultados apresentados indicam que há diferença entre os valores encontrados para a acidez das SH quando se compara a análise clássica e a potencimetria. Através do estudo de uma mistura modelo, observou-se que este último método é, entretanto, eficaz no estudo das características ácidas de substâncias com variado gradiente de acidez.

Os valores referentes às características ácidas dos ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH), extraídos dos manguezais de Itacorubi e de Ratoles, foram semelhantes e mostraram que não há diferença significativa na acidez das SH dos dois manguezais. No entanto, há diferenças de acidez entre AF e AH, como esperado. Comparando-se os métodos de tratamento dos dados experimentais da potenciometria, observou-se semelhança nos valores de concentrações dos grupos ácidos, porém, pequenas diferenças nos valores registrados para as constantes de protonação.

O estudo da interação de AF e metais indica que, nas condições experimentais, e acima de pH 5, a interação do AF com o íon cobre é mais forte do que com os íons zinco. Uma avaliação mais criteriosa foi realizada utilizando-se o programa BEST7. No entanto, as baixas concentrações e a variedade de espécies formadas dificultam a obtenção de resultados precisos. Porém, percebe-se que há formação de complexos hidroxó, no caso da interação de AF e íons cobre.

ABSTRACT

The humic substances (HS) are the major components of organic carbon and are present in the soils, lakes, rivers and seas. These components are responsible for innumerable physical, chemical and geochemical processes in these environments. The study of the interaction between HS and metals, for example, have received a special attention because the potential of the HS to form soluble complexes with toxic metals is an important factor in the environmental problems. However, in order to make an evaluation of interactions between HS and metals it is necessary to know the acid characteristics of the HS.

In this research it was studied, through chemical methods and potentiometric titration, the acid characteristics of the HS sediments extracted from the swamps of the Rivers Itacorubi and Ratonos (Santa Catarina Island). The potentiometrics data were dealt by linear regression of the titration curve, and also by non-linear regression, using BEST7 Program. Interactions between metal and HS were studied with the following metallic ions: Cu^{2+} , Zn^{2+} and Fe^{3+} .

The obtained results indicated that there were differences between the values found for the acidity of the HS when the classic analysis is compared with the potentiometry. Through the study of a standard mixture it was observed that the latter method is effective in the study of the acid characteristics of substances with a variable gradient of acidity.

The values regarding to the acid characteristics of the fulvic (FA) and humic acids (HA) extracted from the Itacorubi and Ratonos swamps where similar and

demonstrated that there were no significant differences in the acidity of the HA of the two swamps. However, there were differences in the acidity between the FA and HA, which were normally expected. Comparing the methods of experimental treatment data with potentiometry, it was observed similarity in the concentration values in the acids groups. Nevertheless small differences in the values registered for the protonation constants.

The interaction study of the FA and metals indicated that in the experimental conditions, and above pH 5, the FA interaction with ion copper is stronger than with ion zinc. An evaluation more criterious was carried out using the BEST7 Program. However, the low concentrations and the variety of formed species brought difficulties in obtaining trustworthy results. However, it was noticed that were hydroxide complexes formed in the case of FA and Cu^{2+} ions interactions

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Faixa de composição elementar de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) de solos.	19
Tabela 2	Abundância estimada de grupos funcionais (meq.g^{-1}) em ácidos húmicos e fúlvicos de solo.	20
Tabela 3	Valores referentes ao logaritmo das constantes de equilíbrio de moléculas contendo grupos funcionais semelhantes aos do SH.	37
Tabela 4	Concentração em grupos funcionais ácidos nos ácidos fúlvicos.	40
Tabela 5	Concentração em grupos funcionais ácidos nos ácidos húmicos.	41
Tabela 6	Valores de acidez (meq.g^{-1}) da mistura-modelo tratados pelo programa BEST7. Média de três titulações.	45
Tabela 7	Valores referente ao logaritmo das constantes de protonação referentes aos ácidos da mistura modelo comparados com os valores reportados na literatura.	46

- Tabela 8 Concentração em grupos funcionais ácidos (meq.g^{-1}) de AF e AH tratados pelo programa BEST7. 51
- Tabela 9 Valores referente ao logaritmo das constantes de protonação de AF e AH tratados pelo programa BEST7. 52
- Tabela 10 Concentração em grupos funcionais ácidos (meq.g^{-1}) de AF tratados pelo método de Gran e pelo programa BEST7. 60
- Tabela 11 Valores de acidez (meq.g^{-1}) da mistura-modelo calculados através do método modificado de Gran. 60
- Tabela 12 Valores de Log das constantes de protonação de AF tratados pelo método de Gran e pelo programa BEST7. 63
- Tabela 13 Valores de Log das constantes de protonação para mistura-modelo tratados pelo método de Gran. 63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Esquema simplificado do processo de humificação.	13
Figura 2	Estruturas hipotéticas de ácidos húmicos e fúlvicos provenientes de diferentes ambientes.	15
Figura 3	Compostos benzenocarboxílicos mais produzidos por degradação oxidativa de substâncias húmicas.	16
Figura 4	Compostos fenólicos mais produzidos por degradação oxidativa de substâncias húmicas.	16
Figura 5	Estrutura proposta por Schulten e Schnitzer para AH.	17
Figura 6	Modelo de ácido fúlvico (A) e ácido húmico (B) apresentados por Stevenson.	18
Figura 7	Diferentes formas da ligação SH-metal.	21
Figura 8	Locais de amostragem no Manguezal do Rio Itacorubi (Ilha de Santa Catarina, SC)	27

Figura 9	Local de amostragem no Manguezal do Rio Ratonos (Ilha de Santa Catarina, SC)	28
Figura 10	Esquema simplificado da extração das SH.	29
Figura 11	Célula utilizada para titulação potenciométrica.	33
Figura 12	Estruturas das moléculas utilizadas como modelo na mistura de ácidos para titulação potenciométrica: a) ácido 3,5-dihidroxibenzóico, b) ácido 2,4-dihidroxibenzóico e c) ácido ftálico.	34
Figura 13	Curvas de titulação potenciométrica de soluções contendo $2,0 \times 10^{-5}$ M de A) ácido 3,5-dihidroxibenzóico, B) ácido 2,4-dihidroxibenzóico e C) ácido ftálico em separado e, A+B+C) em conjunto; em atmosfera inerte (Ar), a 25°C e $\mu = 0,100\text{M}$ (KCl).	44
Figura 14	Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, para o sistema de mistura modelo contendo $2,0 \times 10^{-5}$ M de ácido 3,5-dihidroxibenzóico, ácido 2,4-dihidroxibenzóico e ácido ftálico.	48
Figura 15	Curvas de titulação potenciométrica das soluções contendo 40 mg.L^{-1} de AFI 1 e outra de AHI 1; a 25°C e $\mu = 0,100\text{M}$ (KCl).	49
Figura 16	Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, para o sistema contendo 40 mg.L^{-1} de AF.	53
Figura 17	Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, para o sistema contendo 40 mg.L^{-1} de AH.	54

- Figura 18 Curva de titulação potenciométrica da mistura ácida (HCl + ácido fúlvico) com solução padrão de NaOH 0,0200N. T = 25,0 °C e $\mu = 0,100M$. 55
- Figura 19 Curva de linearização obtida para a parte ácida. 57
- Figura 20 Curva de linearização obtida para a parte básica da titulação. 58
- Figura 21 Gráfico de Gran obtido para o ácido fúlvico. Onde V_s é o volume de base equivalente à neutralização do ácido forte (HCl); V_n , o volume de base equivalente à neutralização do grupo funcional carboxila e V_g , o volume de base equivalente à neutralização da mistura ácida HCl + AF. 59
- Figura 22 Gráfico para a obtenção dos valores de pKa referente ao AF. 62
- Figura 23 Curvas de titulação para o sistema AF - Cu^{2+} , contendo 40mg.L⁻¹ de AF, na ausência e presença de metal, em diferentes proporções; a 25°C e $\mu = 0,100M$ (KCl). 64
- Figura 24 Curvas de titulação para o sistema AF - Zn^{2+} , contendo 40mg.L⁻¹ de AF, na ausência e presença de metal, em diferentes proporções; a 25 °C e $\mu = 0,100M$ (KCl). 66
- Figura 25 Curvas de titulação para o sistema AF - M^{2+} , contendo 40mg.L⁻¹ de AF, na ausência e presença de diferentes metais; a 25 °C e $\mu = 0,100M$ (KCl). 67

Figura 26 Curvas de titulação para o sistema AF - Fe³⁺, contendo 68 40mg.L⁻¹ de AF, na ausência e presença de metal, em diferentes proporções; a 25 °C e $\mu = 0,100\text{M}$ (KCl).

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 As Substâncias Húmicas e sua Importância no Ambiente

O interesse em relação ao meio ambiente tem sido crescente nos últimos anos. A qualidade de recursos como a água, utilizada para o consumo, e o solo, usado para cultivo de alimentos, deve ser preservada. Entretanto, o crescimento do setor industrial e a explosão demográfica de certas regiões têm contribuído para alterar de forma significativa os ecossistemas, pois, geralmente, os dejetos industriais, o esgoto e lixo das cidades não têm destino adequado. Estes resíduos contêm substâncias tóxicas que levam à contaminação de águas, do ar e do solo.

Há, portanto, a necessidade de se conhecer o grau do impacto causado por estes resíduos, bem como a capacidade de recuperação dos ambientes eventualmente impactados. O estudo das características físico-químicas do material presente naturalmente nestes sistemas, e de suas interações com componentes introduzidos antropogenicamente são, nesse caso, de grande relevância.

As substâncias húmicas (SH) são os componentes majoritários (70%) do carbono orgânico (CO). Estão presentes em águas, sedimentos e solos (Stevenson, 1982). Estes compostos são responsáveis por inúmeros processos físicos, químicos e geoquímicos nestes ambientes. Eles são fonte de elementos essenciais à vida, como N e P. Constituem uma grande reserva de carbono orgânico e ainda, interagem com substâncias orgânicas e/ou inorgânicas no meio, tanto de origem

natural quanto antropogênica (Stevenson, 1982). Hesketh e colaboradores (1996) mostraram, por exemplo, que o destino de certos pesticidas e herbicidas no meio ambiente depende de suas interações com as SH. O estudo das interações entre SH e metais tem, igualmente, recebido uma atenção especial, pois o potencial das SH para formar complexos solúveis com metais tóxicos é um importante problema ambiental.

As ligações SH - metais acontecem através de adsorção na superfície, reações de troca catiônica e pelo fenômeno de quelação. As reações de quelação são as mais importantes, pois afetam profundamente a geoquímica dos íons metálicos. Estas reações alteram a solubilidade, mudam a valência e afetam o potencial redox dos metais, influenciando, em sua biodisponibilidade, transporte e migração no ambiente (Rashid, 1985). Recentemente, por exemplo, foi demonstrado que as SH atuam como aceptores de elétrons na respiração microbiana, estimulando a redução de metais contaminantes em solos e sedimentos (Lovley *et al.*, 1996).

1.2 Origem, Composição Elementar e Estrutura das SH

As SH são resultantes de reações de policondensação e oxidação enzimática de carboidratos, proteínas, lipídios, lignina e tanino presentes nos produtos de decomposição de vegetais e outros organismos (Stevenson, 1982). O esquema apresentado na **Figura 1** mostra, de maneira simplificada, o processo de humificação. O número de moléculas precursoras, e de reações em que elas se 'combinam' é astronômico, o que explica a natureza heterogênea das SH, que apresentam porções alifáticas e aromáticas, com diferentes graus de polimerização, de condensação, massa molar, grau de aromatização, concentração de grupos funcionais e outras propriedades físico-químicas (Rashid, 1995). De maneira geral, elas se apresentam como estruturas de grande massa molar, com coloração variando de amarelo escuro a marron escuro.

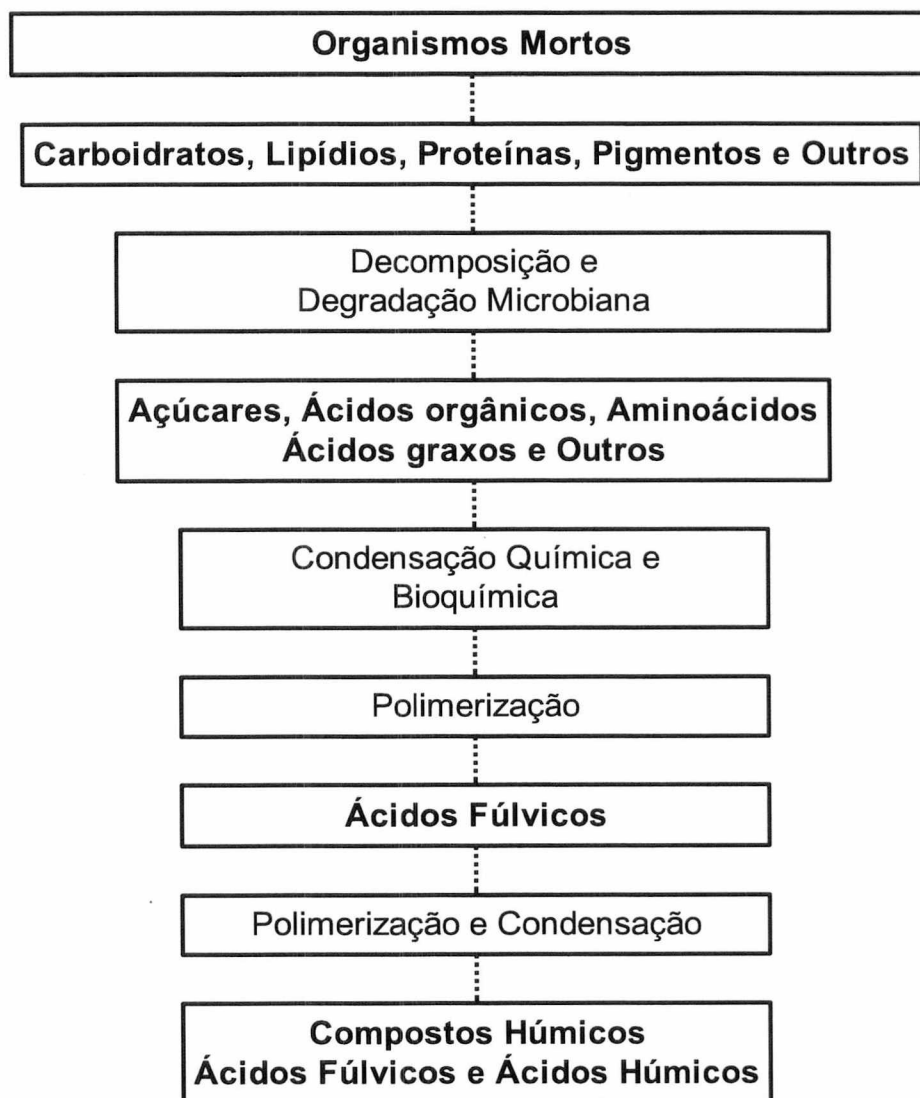


Figura 1. Esquema simplificado do processo de humificação.

A composição elementar das SH, bem como suas propriedades, podem variar de acordo com a fonte de matéria orgânica e local de sua formação. Na **Figura 2**, pode-se observar a diferença entre SH provenientes de diferentes ambientes.

Fatores como vegetação, clima e tipo de solo influenciam na humificação, determinando, de certa forma, as características das SH. O alto grau de alifaticidade

do húmus marinho, por exemplo, resulta da contribuição de lipídios de origem microbiana, particularmente algas. A abundância de substituintes policarboxílicos e fenólicos, no entanto, tem correlação com insumo terrestre, indicando que ligninas e, provavelmente, taninos são importantes na formação de húmus em ambientes continentais (Killops, 1993).

As estruturas das SH são descritas, comumente, como tendo certo número de unidades de ácidos orgânicos. Utilizam-se técnicas químicas, como a degradação oxidativa para investigação, sendo que a maioria dos produtos obtidos são ácidos carboxílicos, benzenocarboxílicos e ácidos fenólicos, cujas formas predominantes são mostradas nas **Figuras 3 e 4** (Rashid, 1985).

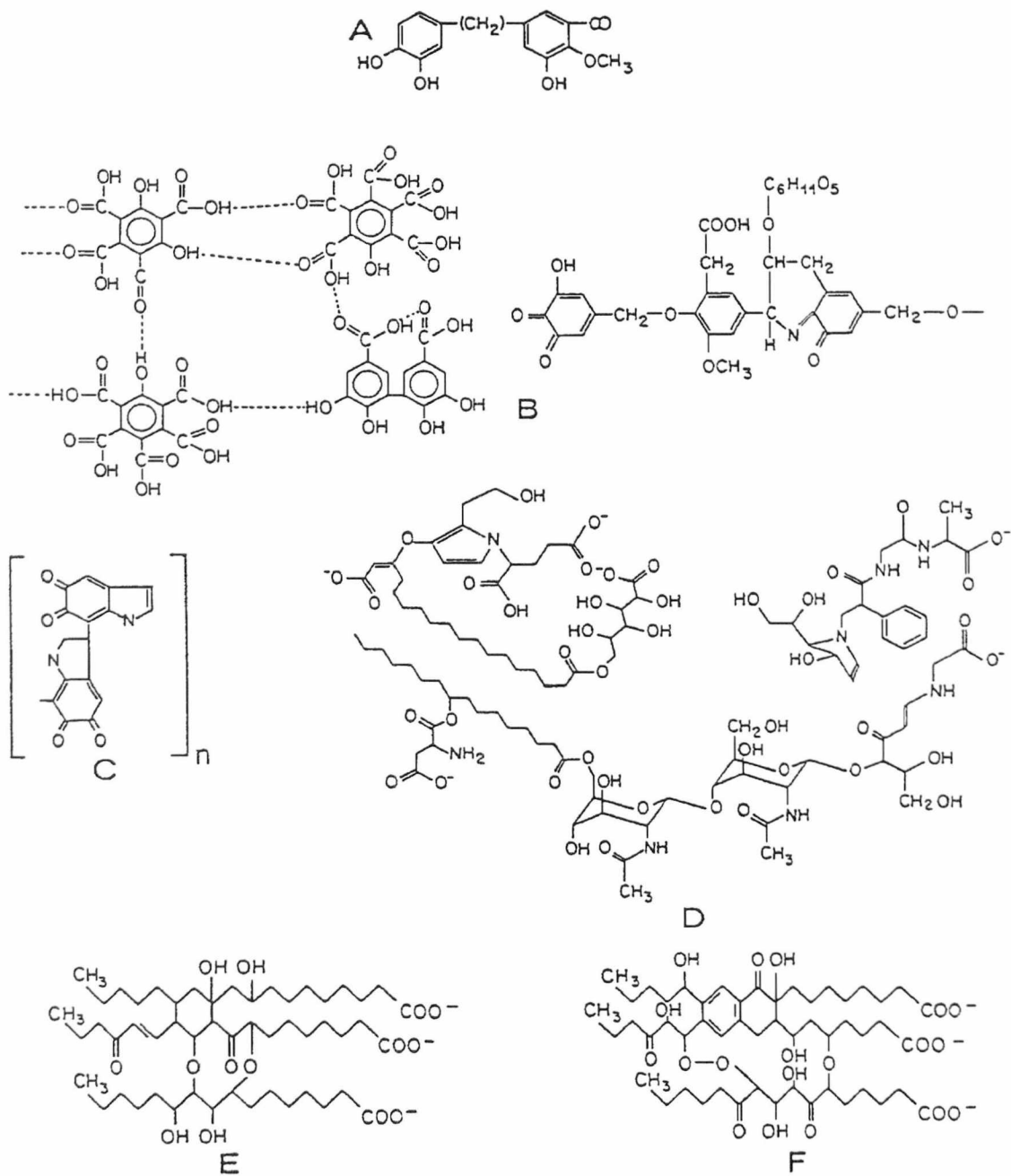


Figura 2. Estruturas hipotéticas de ácidos húmicos e fúlvicos provenientes de diferentes ambientes. A - Lagos (Christman, 1970; B - Solos (Schnitzer e Khan, 1972); C, D, E e F - Ambientes marinhos (Duursma, 1965; Gagosian e Stuermer, 1977; Harvey *et al.*, 1983).

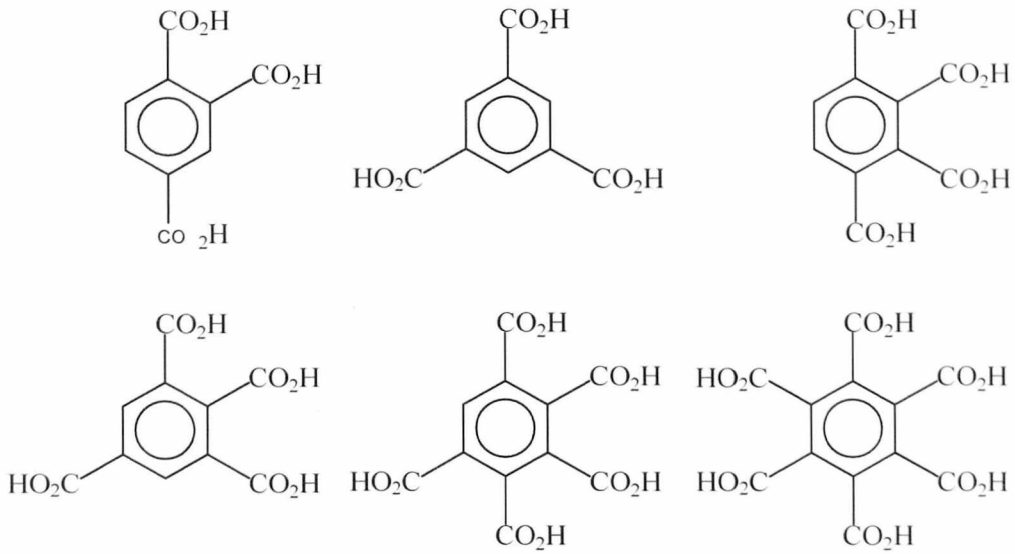


Figura 3. Compostos benzenocarboxílicos mais produzidos por degradação oxidativa de substâncias húmicas (Rashid, 1985).

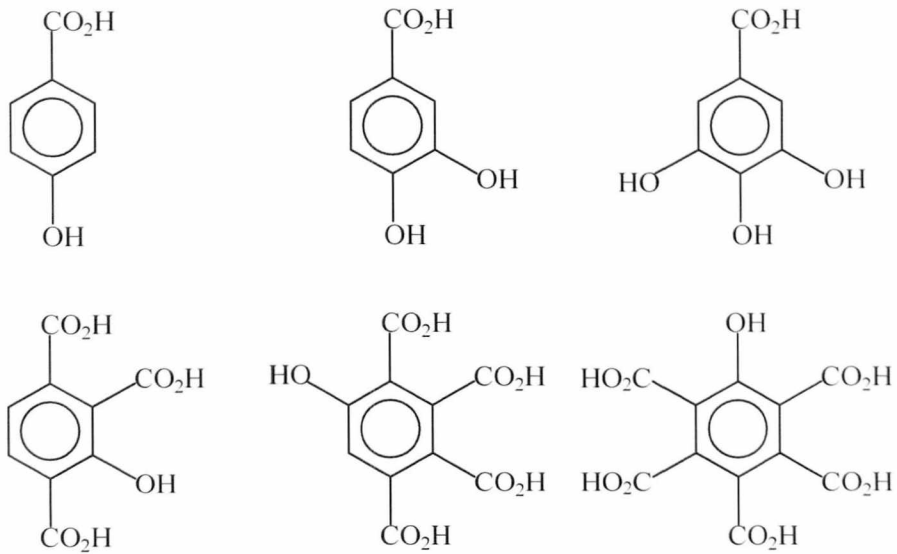


Figura 4. Compostos fenólicos mais produzidos por degradação oxidativa de substâncias húmicas (Rashid, 1985).

Através da análise conjunta de diversas técnicas, Schulten e Schnitzer (1994) propuseram a mais recente estrutura-modelo para AH (**Figura 5**). Esta estrutura consiste em um extenso esqueleto de carbono com átomos de O, H e N presentes nas proporções indicadas por dados analíticos. O oxigênio está presente na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, carbonilas, éster, éter e em anéis de cinco membros. Contudo, a exata combinação molecular e estrutural desses compostos dinâmicos são, ainda, objeto de estudo. Muito pouco se conhece, por exemplo, sobre a interação entre os grupamentos funcionais presentes na estrutura. Apesar disso, estas substâncias têm despertado interesse científico, pois têm aplicações na agricultura, indústria, farmácia e principalmente na área ambiental (MacCarthy e Rice, 1994).

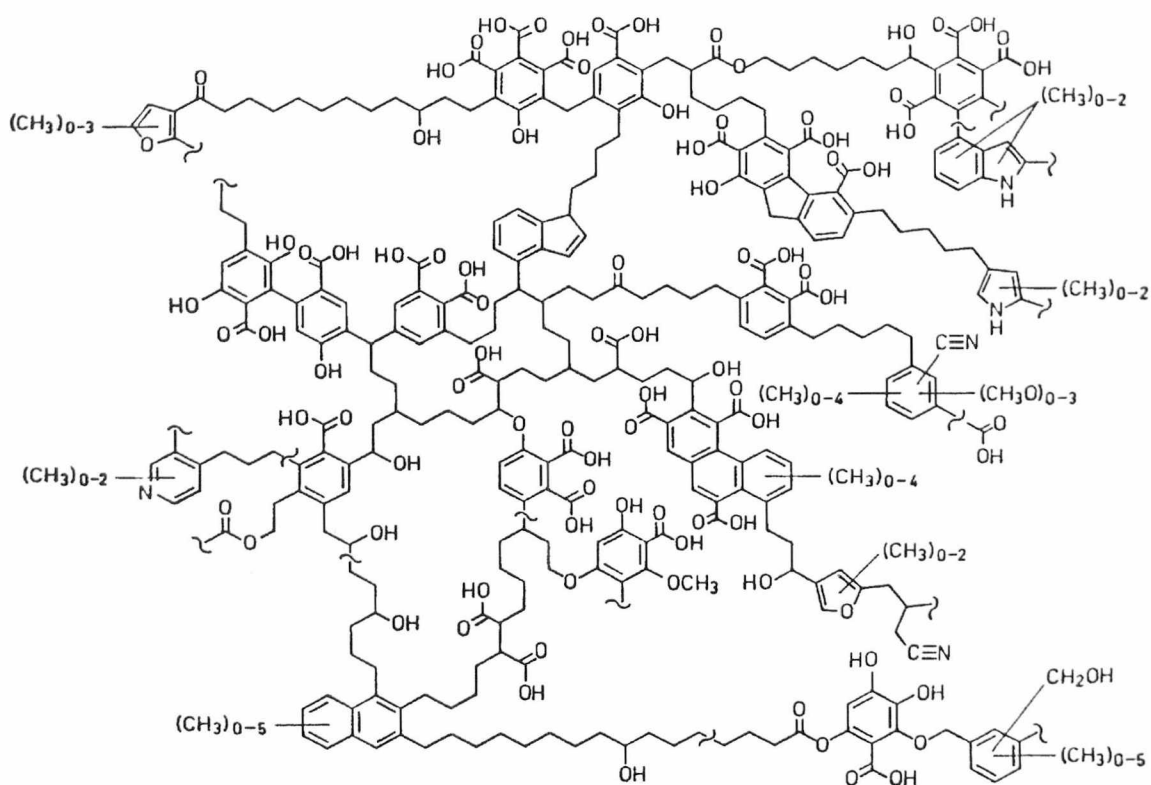


Figura 5. Estrutura proposta por Schulten e Schnitzer (1994) para AH.

1.3 Classificação das SH

As SH são classificadas, operacionalmente, de acordo com sua solubilidade em soluções aquosas como: ácidos fúlvicos (AF), solúveis em meio ácido e básico; ácidos húmicos (AH), solúveis em meio básico e insolúveis em meio ácido e humina, insolúvel em toda faixa de pHs. Os dois primeiros são os mais conhecidos e, na **Figura 6**, é possível observar a diferença entre eles, através de modelos que têm sido propostos na literatura (Stevenson, 1982).

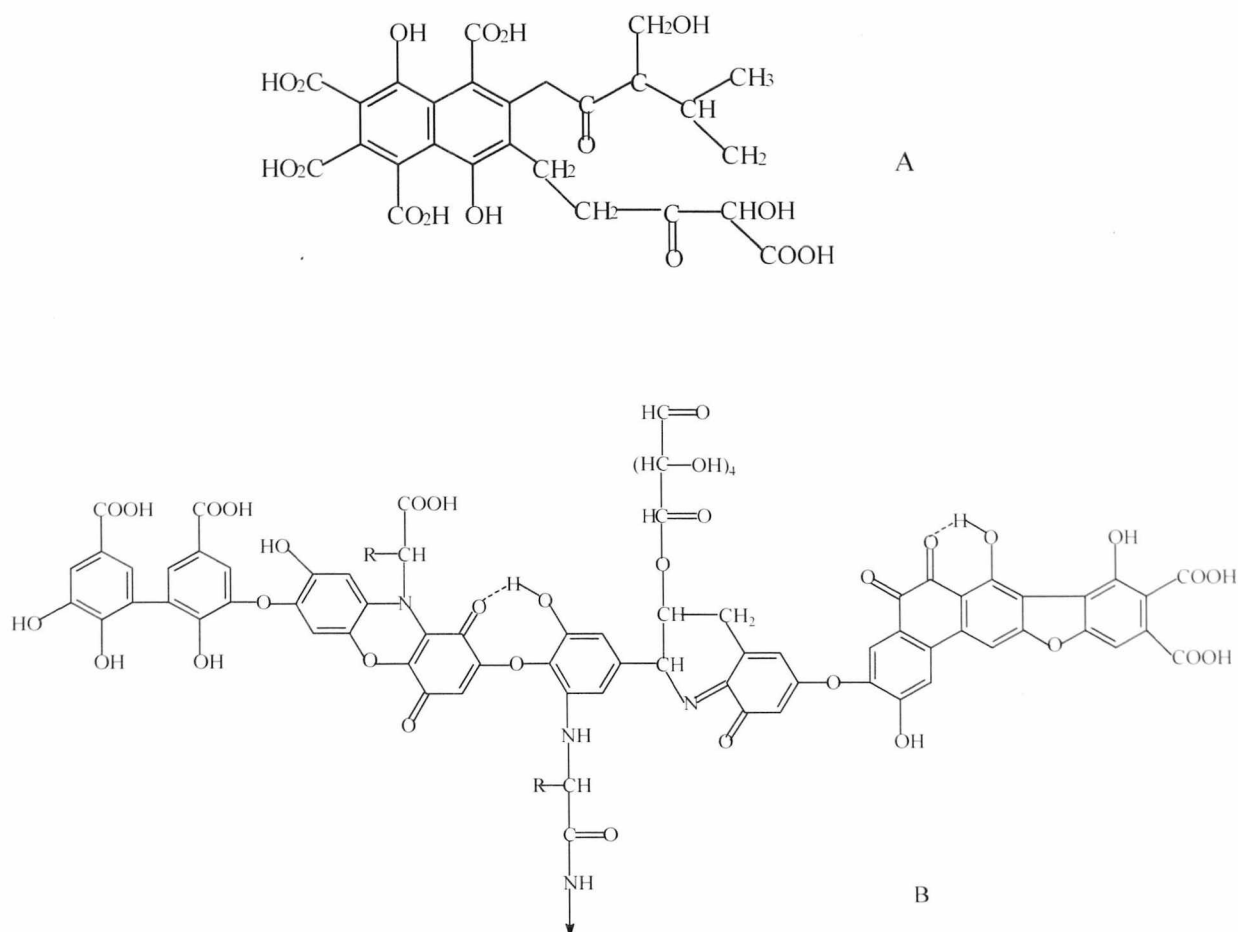


Figura 6. Modelo de ácido fúlvico (A) e ácido húmico (B) apresentados por Stevenson (1982).

A estrutura dos AH é, em geral, mais rica em carbono do que a dos AF. A quantidade relativa de O é maior para os AF devido a uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados. As diferenças nas composições elementares entre AF e AH, podem ser observadas na **Tabela 1**.

Tabela 1. Faixa de composição elementar de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) de solos (Schnitzer, 1978).

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
AH	53.6 - 58.7	3.2 - 6.2	0.8 - 5.5	32.8 - 38.3	0.1 - 1.5
AF	40.7 - 50.6	3.8 - 7.0	0.9 - 3.3	39.7 - 49.8	0.1 - 3.6

Pelo fato de a estrutura dos AH ser relativamente mais rica em C e, também, ter uma quantidade menor de grupos ácidos do que os AF, a molécula possui uma certa hidrofobicidade, resultando em uma solubilidade limitada em solução aquosa.

1.4 Reatividade das SH

1.4.1 Grupos Funcionais

A capacidade tampão de solos e sedimentos pode ser atribuída à presença dos grupos funcionais nas moléculas húmicas. Entre eles, as hidroxilas fenólicas e os grupos carboxílicos são os mais significativos, sendo os últimos os mais reativos (Rashid, 1985). Sua concentração depende de vários fatores, como origem da matéria orgânica, grau de humificação, peso molecular e parâmetros ambientais. A concentração do grupo carboxila aumenta à medida que a massa molar das SH decresce. A **Tabela 2**, apresentada abaixo, mostra as diferenças na quantidade de grupamentos funcionais entre AF e AH. Estudos indicam que a quantidade de

grupamentos carboxílicos é menor em ambientes alterados antropogenicamente (Kerndorff e Schnitzer, 1979).

Tabela 2. Abundância estimada de grupos funcionais (meq.g⁻¹) em ácidos húmicos e fúlvicos de solo (Schnitzer, 1978).

	Total	Carb. COOH	Fenólico OH	Alcoólico OH	ceto C=O	Metóxi OCH₃
AH	5.6 - 8.9	1.5 - 5.7	2.1 - 5.7	0.2 - 4.9	0.1 - 5.6	0.3 - 0.8
AF	6.4 - 14.2	5.2 - 11.2	0.3 - 5.7	2.6 - 9.5	0.3 - 3.1	0.3 - 1.2

Os grupos fenólicos são também componentes reativos de moléculas húmicas e sua concentração também depende da origem. Estudos mostram que ácidos de origem marinha têm baixa concentração deste grupamento devido à natureza alifática da estrutura (Rashid, 1985).

1.4.2 Interações SH-metal

A principal dificuldade em estudar as interações SH-metal está no fato de as SH representarem uma mistura de diferentes moléculas contendo um diferente número de sítios de forças variadas. Sabe-se que cada grupo presente pode complexar um íon metálico definido. Sítios em material húmico, contendo ligante doador O- "duro", como grupos carboxilatos, têm afinidade por metais "duros" como Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ e Al³⁺. Sítios que contenham ligantes doadores N- e S- "moles" têm preferência por metais "moles" como no caso do Au⁺. É possível, então, que, de acordo com suas características funcionais, um composto húmico seja mais seletivo para um determinado metal que outro.

No entanto, como já mencionado, a diversidade de possibilidades de sítios aptos a complexar metais é grande. Há dúvidas, principalmente, com relação ao

número desses sítios presentes nos compostos húmicos. Na **Figura 7**, podem-se verificar algumas das possibilidades de ligação com metal: a ligação pode ocorrer como quelação entre: A) grupos carboxila e hidroxilas fenólicas, B) quelação entre dois grupos carboxila ou C) complexação com o grupo carboxila (Manahan, 1991).

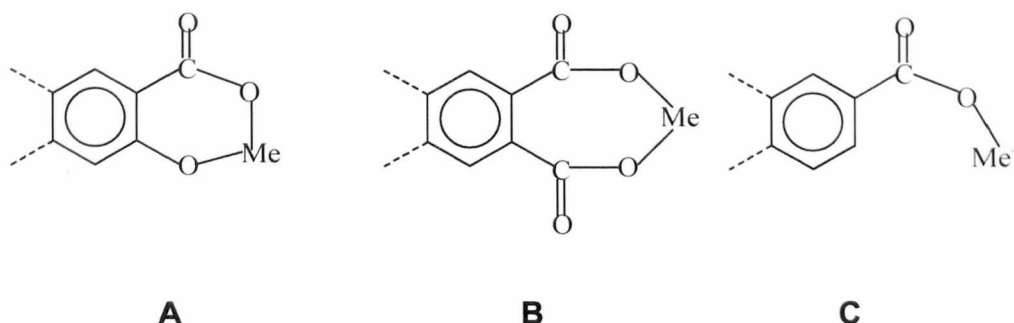


Figura 7. Diferentes formas da ligação SH-metal (Manahan, 1991).

As características funcionais não são o único fator considerado para determinar a intensidade da ligação Me-húmico. Laksman e colaboradores (1993), por exemplo, separaram AH em três frações de diferentes pesos moleculares e verificaram que Al^{3+} se liga mais fortemente com frações de mais alto peso molecular que frações de baixo peso molecular. Por outro lado, a estabilidade do complexo M-húmico não depende somente da natureza da SH mas, também, de outros fatores, tais como: a concentração de SH (Vasconcelos *et al.* 1996), a concentração de outros ligantes, naturais ou antropogênicos (Warwick *et al.* 1994), a presença ou não de outros metais (Einax e Kunze, 1996) e ainda das condições físico-químicas do meio (pH, força iônica e temperatura) (Vasconcelos *et al.* 1996).

Diferentes técnicas têm sido empregadas para estudar as interações húmicos-metais, tanto a nível de modelização com ácido fúlvico padrão (ex: Ryan e Weber, 1982: fluorimetria; Cabaniss e Shuman, 1988: eletrodos seletivos; Takamatsu e Yoshida, 1977: potenciometria; van den Hoop *et al.*, 1995: voltametria; Cleven e Leeuwen, 1986: polarografia e condutometria; Ephraim, 1992: ultrafiltração; Rao e colaboradores, 1994: troca catiônica, entre outras), como com amostras naturais de águas e sedimentos (Saar e Weber, 1980: potenciometria, Lombardi, 1995: fluorimetria, entre outras).

Não há, ainda, um consenso sobre qual seria a metodologia mais adequada, mas é evidente que, para realizar uma avaliação qualitativa e quantitativa das interações húmicos-metals, é necessário, numa primeira instância, conhecer as propriedades ácido-base e o número médio de sítios disponíveis por unidade estrutural destes compostos.

1.5 Avaliação das Propriedades Ácidas e Complexantes das SH

A ausência de uma estrutura única de CH, a variedade de métodos de isolamento e extração, e a ausência de um método específico susceptível somente para estes compostos têm dificultado bastante a avaliação das propriedades das SH. Atualmente, vários métodos estão sendo utilizados para determinação das propriedades ácidas e complexantes das SH. Veremos, a seguir, alguns deles.

1.5.1 Análise Clássica dos Grupos Funcionais

Nas análises clássicas, os métodos de titulação com $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ (Schnitzer e Gupta, 1965) e de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para determinação de grupos COOH e de acidez total são bastante utilizados (Stevenson, 1982). A grande vantagem destes métodos é a sua simplicidade; as desvantagens são: o tempo consumido no procedimento, e a possibilidade de interferência dos grupos fenólicos na determinação dos carboxílicos. Outros métodos de determinação têm sido estudados, como, por exemplo, a determinação dos grupos carboxílicos pelo método de CTA^+ (cetiltrimetilamônio) (De Nobili e Contin, 1994) e, também, por espectroscopia de infravermelho que tem a vantagem de ser um método que não destrói a amostra (Hadzija e Spoljar, 1995).

1.5.2 Potenciometria

A titulação potenciométrica tem sido uma técnica muito utilizada para o estudo das características ácidas de ligantes, bem como para os estudos de medidas de parâmetros de equilíbrio de complexos metálicos em solução. Neste tipo de titulação, adiciona-se, em incrementos conhecidos, uma base padronizada a um sistema contendo ligante, quer na ausência ou na presença de íon metálico.

Através dos valores das constantes de estabilidade ou das constantes de equilíbrio de formação de complexos metálicos, é possível verificar a tendência de complexação de um determinado ligante por um íon metálico em solução. Para o caso de estruturas complexas como as substâncias húmicas, consideradas ligantes multidentados, geralmente utilizam-se misturas de moléculas-modelo para avaliar o grau de confiabilidade do método utilizado.

Os dados potenciométricos podem ser tratados de diversas maneiras. Neste trabalho, utilizou-se o método de Gran modificado (Seymor *et al.*, 1977), que é baseado na linearização da curva de titulação, e foi adotado por alguns autores para avaliar as características ácidas das SH (Masini, 1994), bem como o programa BEST7 (Martell e Motekaitis, 1992), que utiliza ajuste não linear da curva de titulação, mas que ainda não foi aplicado, até o presente, para o caso das SH. Porém, este programa tem se mostrado muito eficaz nos estudos de equilíbrios químicos de ligantes com estrutura química conhecidas, e de sistemas mais complexos, como misturas de ligantes. Desta forma, é possível uma comparação entre os métodos.

1.5.2.1 Programa BEST7

O programa BEST7 permite determinar as concentrações das espécies presentes e as constantes de protonação dos ácidos, bem como das constantes de estabilidade ou constantes de equilíbrio de formação de complexos metálicos. Estas

constantes têm sido utilizadas como parâmetros para verificar a tendência de complexação de um determinado ligante por um íon metálico em solução.

A investigação quantitativa de misturas de moléculas-modelo com propriedades químicas semelhantes àquelas das SH é necessária para avaliar o sucesso e limitação do programa, possibilitando, assim, a utilização deste no cálculo dos milimoles referentes aos grupos funcionais presentes em cada substância bem como os valores de seus pKas. Os resultados obtidos podem ser comparados com os reportados na literatura.

1.5.2.2 Método de Gran Modificado

Aleixo e Godinho (1987) estudaram a aplicação do método linear, utilizando funções de Gran modificadas (Seymor *et al.*, 1977) nas titulações de misturas de ácidos. Este método permite determinar tanto as concentrações das espécies presentes quanto as constantes de dissociação dos ácidos fracos presentes. Baseado na linearização da curva de titulação, o método de Gran modificado foi, então, empregado no cálculo dos dados potenciométricos de substâncias húmicas (Aleixo *et al.* 1992).

1.6 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Avaliar as características ácido-base (acidez total, carboxílica e fenólica) de substâncias húmicas extraídas de amostras representativas de sedimento dos manguezais de Ratonés e Itacorubi, localizados na Ilha de Santa Catarina, por meio das análises clássicas e potenciométrica, e através destes dados avaliar o grau de comprometimento do meio.

- Testar a aplicação da potenciométrica como método de avaliação das propriedades das SH utilizando mistura de compostos com estruturas químicas e propriedades ácido-base conhecidas e que simulem as características funcionais das substâncias húmicas. No tratamento dos dados serão utilizados cálculos de linearização de curva através do método modificado de Gran (Aleixo, 1992) e de cálculos não lineares (BEST7).

- Estudar a interação dos metais, cobre (Cu^{2+}), zinco (Zn^{2+}) e ferro (Fe^{3+}) com AF extraído do manguezal de Itacorubi, através da potenciométrica.

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Amostragem e Preparação dos Sedimentos

As coletas, sendo cinco provenientes de estações de 1m² de área no Manguezal do Rio Itacorubi (**Figura 8**) e duas provenientes de estações no Manguezal do Rio Ratores (**Figura 9**), foram feitas recolhendo-se os sedimentos do primeiro centímetro do substrato, com espátula de teflon. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno devidamente etiquetados e conservados em caixas de isopor, para seu transporte ao laboratório.

O primeiro manguezal, localizado em zona urbana, tem sido utilizado como depósito de lixo sólido municipal, incluindo doméstico, hospitalar e laboratorial. O Manguezal do Rio Ratores, é, ao contrário do primeiro, um ecossistema preservado, podendo ser considerado como um branco de qualidade ambiental para comparações.

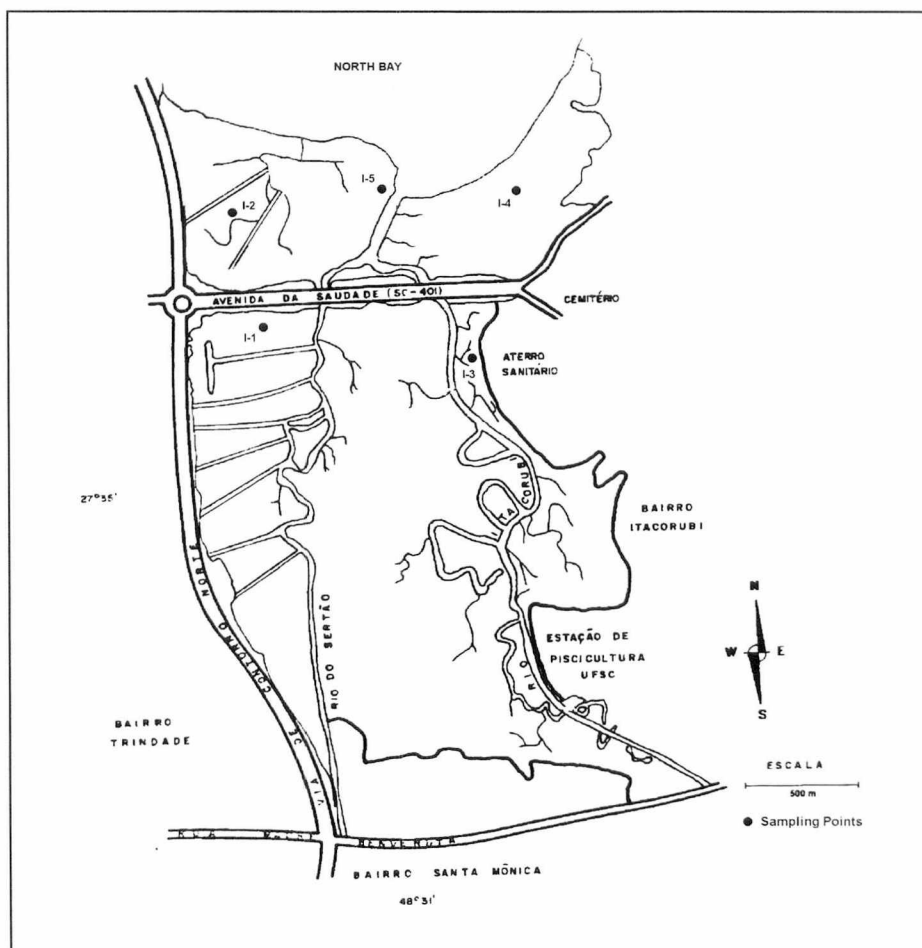


Figura 8. Locais de amostragem no Manguezal do Rio Itacorubi (Ilha de Santa Catarina, SC)

O Manguezal do Rio Itacorubi ($27^{\circ}35'SL$ e $48^{\circ}30'OL$) ocupa uma superfície de $1,42 \text{ km}^2$ (Soriano-Sierra, 1993), na ilha de Santa Catarina. Adjacente à Baía Norte, situa-se na área estuarina de uma bacia hidrográfica de $22,12 \text{ km}^2$ (Dutra, 1994), formada pelo rio Itacorubi e por seu afluente, o rio Sertão.

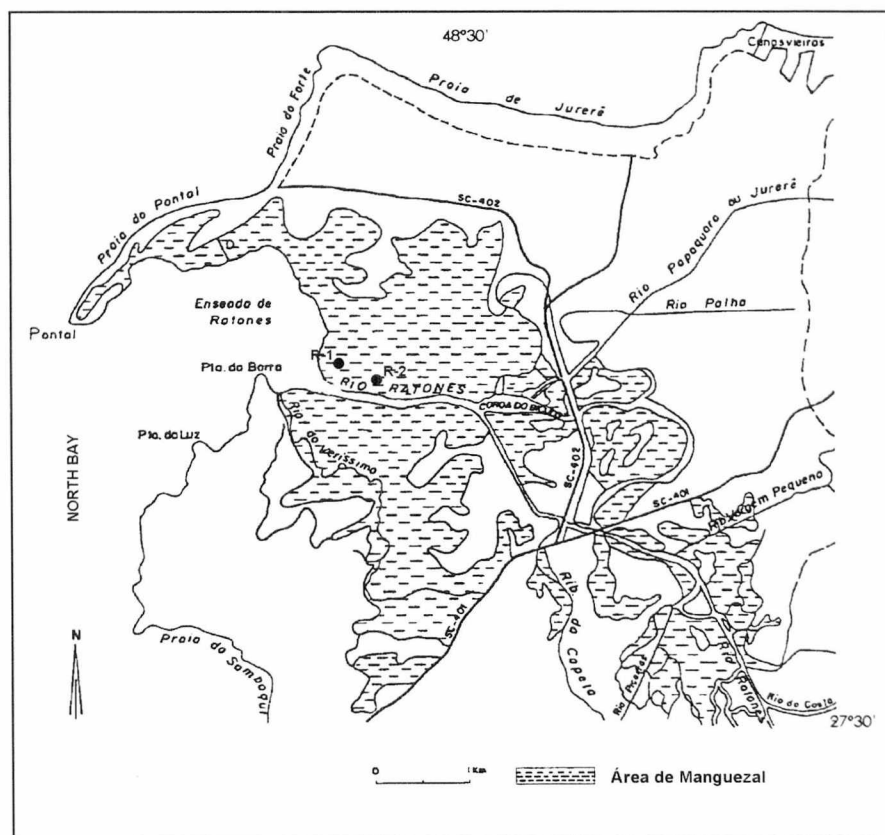


Figura 9. Local de amostragem no Manguezal do Rio Ratores (Ilha de Santa Catarina, SC)

O Manguezal do Rio Ratores ($27^{\circ}28'S$ e $48^{\circ}31'W$) ocupa uma área de $6,25 \text{ Km}^2$ (Silva, 1990) dentro da bacia hidrográfica de mesmo nome formada entre os morros da Barra do Sambaqui, morro do Forte, morro Jurerê-Canasvieiras e a dorsal norte da ilha de Santa Catarina.

2.1.1 Secagem e Amostragem

As amostras de sedimento foram desidratadas a 40°C em estufa, tamizadas, pulverizadas em grau de porcelana e homogeneizadas para posterior separação granulométrica em coluna. Após a passagem em coluna, foram tomados 100 g de cada amostra de sedimento (fração $\leq 252 \mu\text{m}$) e deu-se início à etapa de extração.

2.2 Extração e Purificação dos Compostos Húmicos

As substâncias húmicas foram extraídas conforme metodologia proposta pela IHSS (International Humic Substances Society) e é apresentada de maneira simplificada na **Figura 10**.

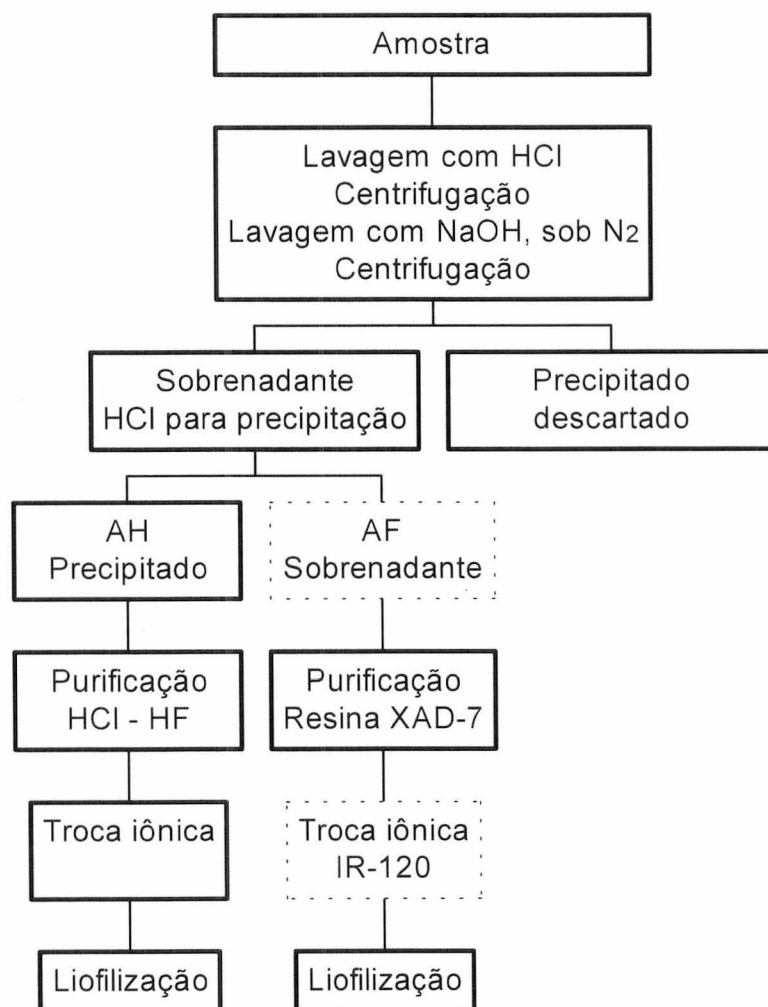


Figura 10. Esquema simplificado da extração das SH.

2.3 Análise Clássica de Grupos Funcionais

2.3.1 Determinação da Acidez Total

A acidez dos ácidos fúlvicos é atribuída, principalmente, à presença de hidrogênio dissociável, em carboxilas e hidroxilas fenólicas ou enólicas, de estruturas aromáticas e alifáticas. Para determinar a acidez total (A.T.), foi utilizado o método do hidróxido de bário (Schnitzer, 1965). Este método consiste em reagir um excesso de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ com ácido húmico ou fúlvico:



O excedente de base é, então, titulado com solução padrão de ácido clorídrico.

Foram pesados 10 mg de SH, transferidos, em seguida, para um frasco erlemeyer ao qual foram adicionados 25 mL de solução padrão 0,1 N de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Simultaneamente, um branco com 25 mL de solução 0,1 N de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ foi acondicionado em outro frasco. O sistema foi vedado e mantido em atmosfera inerte com fluxo de gás N_2 por 24 horas, em temperatura ambiente. A seguir, filtrou-se a suspensão, lavando o resíduo com água destilada livre de CO_2 , completando o volume até 100 mL. Alíquotas de 50 mL foram tituladas com solução padrão de HCl 0,2480 M até pH 8,4, neutralizando, assim, todo o hidróxido presente na solução.

$$\text{A.T.} = \frac{(\text{Va} - \text{Vb}) \cdot \text{N} \cdot 10^3}{\text{massa da amostra}}$$

onde Va e Vb representam o volume de ácido padrão gasto para titular a amostra e o branco, respectivamente.

2.3.2 Determinação da Acidez Carboxílica

A determinação de grupos carboxilas de SH tem sido feita através do método do acetato de cálcio (Stevenson, 1982), conforme a reação:



O método consiste na reação da matéria orgânica com acetato de cálcio, durante 24 horas. O ácido acético liberado é quantificado, por titulação, com solução básica padrão de NaOH.

Foram pesados 10 mg de SH, que, em seguida, foram transferidas para um frasco Erlenmeyer, ao qual se adicionou 10 mL de solução 0,105 M de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. Simultaneamente, um branco com 10 mL de solução 0,105 M de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ foi acondicionado em outro frasco. O volume foi completado para 40 mL com água bidestilada livre de CO_2 . Manteve-se o sistema vedado em atmosfera inerte com fluxo de gás N_2 por 24 horas em temperatura ambiente. Filtrou-se, então, a suspensão, lavando o resíduo com água destilada livre de CO_2 e titulou-se o filtrado com solução padrão de NaOH 0,0200 M até pH 9,8, garantindo, assim, que todo ácido acético estivesse deprotonado.

2.3.3 Determinação da Acidez Fenólica

A quantidade de grupos OH ácidos foi calculada pela diferença entre a acidez total, e o teor de grupos COOH:

$$\text{OH}_{\text{fenólico}} = \text{A.T.} - \text{COOH}$$

2.4 Titulação Potenciométrica

2.4.1 Sistema Operacional

As titulações potenciométricas foram realizadas com solução padrão de KOH em célula de titulação de vidro (**Figura 11**), com parede dupla, sob agitação constante. A força iônica foi mantida constante com a adição de KCl ($\mu = 0,100\text{M}$) e a temperatura constante a $25,0 \pm 0,1$ °C com um banho termostatizado (Microquímica). Para obter uma atmosfera inerte, foi utilizado gás argônio (White Martins), grau comercial, previamente lavado com soluções em diferentes frascos: a) solução de pirogalol 5% m/v em KOH 0,1 M para eliminação de O₂; e b) solução de KOH 0,1 M para eliminar CO₂.

Para as medidas de pH, usa-se um eletrodo de vidro e outro de referência de prata-cloreto de prata, Ag-AgCl, acoplados a um pH-metro Micronal B 375, com precisão de três casas decimais, previamente calibrados. O sistema foi calibrado, anteriormente, a cada titulação, com soluções diluídas de HCl padronizadas com valores de pH próximos a 2 e com força iônica $\mu = 0,100$ M.

As soluções de hidróxido de potássio (KOH) 0,020 M, livres de carbonatos, foram preparadas a partir de ampolas Dilut-it. Estas soluções, em seguida, foram padronizadas com ftalato ácido de potássio p.a. (Sigma), seco previamente a 110 °C por duas horas, com indicador fenolftaleína p.a. (MERK) solução 1%, em etanol p.a. (Reagen).

Todas as titulações potenciométricas foram realizadas em triplicata, e cada uma delas tratada de duas maneiras: através do programa BEST7 e pelo método de Gran modificado.

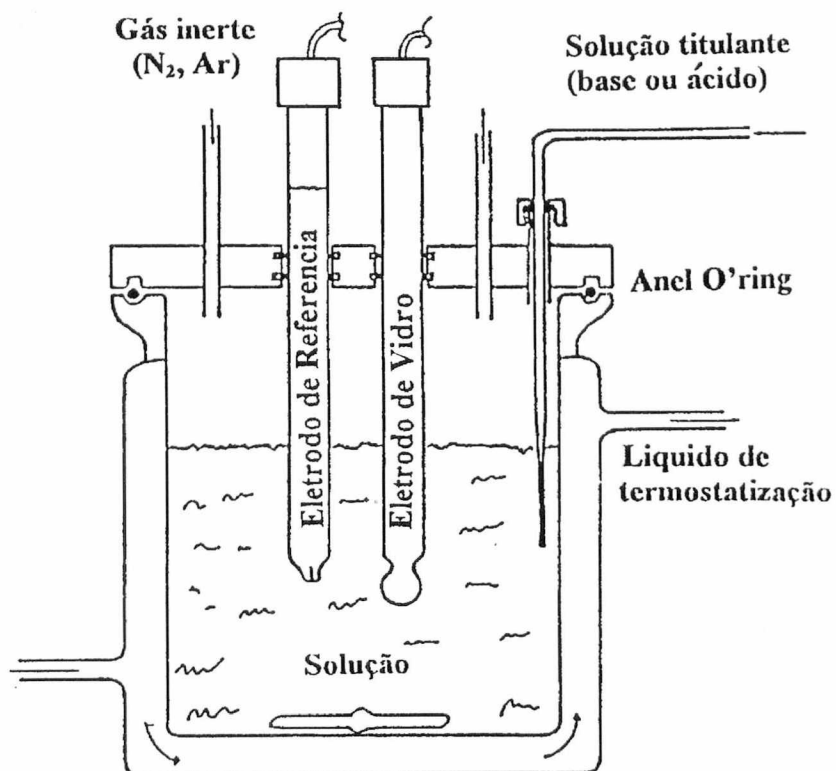


Figura 11. Célula utilizada para titulação potenciométrica.

2.4.2 Aplicação da Potenciometria para as SH

Como sistema modelo, neste trabalho, usou-se uma mistura de ácidos (**Figura 12**): ácido 2,4-dihidroxibenzóico, ácido 3,5-dihidroxibenzóico e ácido ftálico (Aldrich) na concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ M em 50 mL. O pH foi ajustado para próximo de 3 com adição de ácido clorídrico 1,0 M.

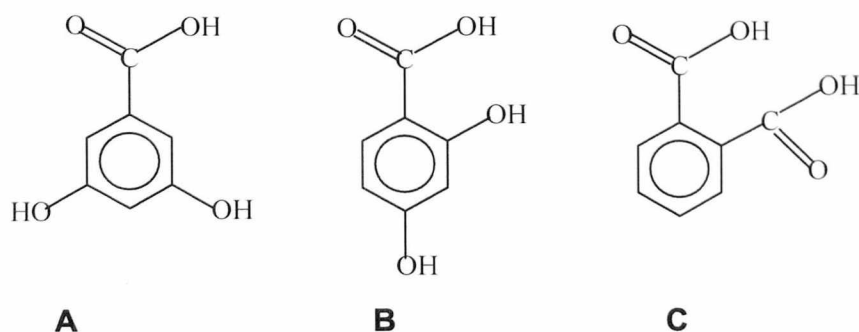


Figura 12. Estruturas das moléculas utilizadas como modelo na mistura de ácidos para titulação potenciométrica: **A)** ácido 3,5-dihidroxibenzóico, **B)** ácido 2,4-dihidroxibenzóico e **C)** ácido ftálico.

Antes de cada titulação, soluções estoque foram feitas com 0,0100 g de ácido fúlvico ou húmico, em 25 mL de água bidestilada e fervida. Para o ácido húmico, o pH da solução foi ajustado para 10 com solução de KOH, possibilitando a total solubilização. Alíquotas de 5 mL da solução-estoque foram diluídas até 50mL com água, e acidificadas até pH próximo de 3 (HCl 1,0 M).

As titulações potenciométricas em presença de metal foram realizadas em diferentes proporções ácido fúlvico/metal (AF:M). Para os íons cobre e zinco, as proporções foram: 1AF:0M²⁺, 1AF:1/3M²⁺ e 1AF:2/3M²⁺; enquanto para o íon ferro foram: 1AF:0Fe³⁺, 1AF:1/12Fe³⁺ e 1AF:2/12Fe³⁺, onde 1 AF corresponde à concentração referente a acidez total (em meq.g⁻¹), calculada pelo programa BEST7.

As soluções metálicas foram preparadas com sais dos respectivos metais (Cu(NO₃)₂·3H₂O) (Riedel-de Haël), (ZnCl₂) (Merk) e (Fe(NO₃)₃·9H₂O) (Ecibra). Estas soluções foram padronizadas por titulação quantitativa com EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) (Sigma), de acordo com a literatura (Schwarzenbach, 1969).

Todas as soluções aquosas foram feitas utilizando água bidestilada (com KMnO_4) e fervida para eliminar dióxido de carbono (CO_2) dissolvido.

2.4.3 Programa BEST7

O programa BEST7 utiliza as curvas de titulação para determinar as constantes de estabilidade e/ou as constantes de protonação dos ligantes e dos complexos e, também, a concentração exata do ligante estudado. O arquivo de entrada do programa consiste nos seguintes dados: variação do pH em função do volume de base ou de ácido, concentrações dos diversos reativos (ligante, metal, ácido ou base), volume inicial da solução e conjunto das constantes dos equilíbrios possíveis de estarem presentes no sistema estudado. Os valores das constantes desconhecidas são estimados arbitrariamente com valores de sistemas semelhantes. O programa estabelece o balanço de massa para cada espécie presente e resolve as equações para as concentrações em íons hidrogênios que, em seguida, são comparados com os valores medidos. A otimização das constantes de equilíbrio que se pretende determinar é realizada mantendo-se fixas as constantes de equilíbrio conhecidas e minimizando as diferenças entre os valores de pH calculados e os pH medidos pelo método dos mínimos quadrados.

2.4.4 Titulações em Presença de Metais

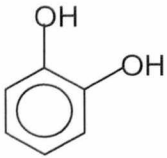
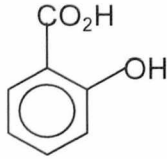
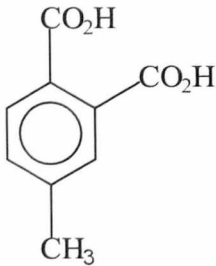
Para o cálculo das constantes de estabilidade dos sistemas em estudo envolvendo o metal, foi necessário estimar os valores das constantes de equilíbrio da interação entre o metal e determinado sítio, presente na SH, no arquivo de entrada do programa BEST7. Os valores utilizados no cálculo são encontrados na literatura e correspondem a valores de constantes de equilíbrio entre o metal de interesse e espécies que contenham sítios análogos aos encontrados nas SH.

Como moléculas análogas, foram escolhidas os seguintes compostos: catecol, ácido hidroxibenzóico e 3,4-dicarboxil tolueno. Os valores das constantes de

equilíbrio da complexação dos metais por estes compostos são apresentados na **Tabela 3**. Percebe-se uma diferença significativa entre estes valores, como esperado. Por exemplo, o Fe^{3+} tem uma afinidade superior em relação aos outros, pelas hidroxilas fenólicas presentes na estrutura do catecol.

É necessário, também, fornecer as constantes de hidrólise do metal em estudo. Os valores utilizados foram calculados para as condições experimentais deste trabalho, conforme Baes e Mesmer (1976). São utilizados, em conjunto, no arquivo de entrada, os valores das constantes de acidez encontrados anteriormente. No entanto, a quelação de unidades bi ou trifuncionais da molécula de AF pode liberar prótons não detectáveis pelo titulação potenciométrica, como ocorre nos grupamentos catecol e amida. Para o cálculo da concentração dos grupamentos de catecol, foi utilizada a concentração de acidez fenólica, obtida pela método de análise clássica, subtraído o valor da concentração dos grupamentos fenólicos, presentes no AF, obtido por potenciometria. A concentração dos grupos amidas foi realizada através de cálculos utilizando valores da análise elementar das amostras (de Souza Sierra *et al.*, 1997), e constatou-se que, para o AF1, a porcentagem de N amídicos é de aproximadamente 2%.

Tabela 3. Valores referentes ao logaritmo das constantes de equilíbrio de moléculas contendo grupos funcionais semelhantes aos do SH (Smith, 1995). (M = metal, L = ligante).

Molécula	logKa	Metal	Equação	logK	
 catecol	13,30 9,30	Cu ²⁺	M + L ⇌ ML	14,21	
				ML + L ⇌ ML ₂	11,30
		Zn ²⁺	M + L ⇌ ML	10,10	
				ML + L ⇌ ML ₂	8,10
	Fe ³⁺	M + L ⇌ ML	20,40		
			ML + L ⇌ ML ₂	15,07	
			ML ₂ + L ⇌ ML ₃	9,44	
	 ácido o-hidroxibenzóico	13,4 2,80	Cu ²⁺	M + L ⇌ ML	10,60
					ML + L ⇌ ML ₂
				ML + H ⇌ MHL	0,60
Zn ²⁺		M + L ⇌ ML	6,80		
			ML + H ⇌ MHL	1,40	
Fe ³⁺		M + L ⇌ ML	16,21		
			M + 2L ⇌ ML ₂	25,77	
			M + 3L ⇌ ML ₃	36,70	
 3,4 - dicarboxil tolueno		5,26 3,04	Cu ²⁺	M + L ⇌ ML	3,56
				M + 2L ⇌ ML ₂	3,04
	Zn ²⁺	M + L ⇌ ML	3,05		

2.4.5 Método de Gran Modificado

Este método usa as funções de Gran modificadas que consiste em uma coleção de equações lineares, baseadas num rigoroso balanço de massa, descrevendo um equilíbrio envolvido na titulação de uma mistura de ácidos monopróticos fracos, na presença de ácido forte (Seymor *et al.*, 1977). No estudo das características ácidas das SH, é possível, através deste método, determinar a quantidade dos grupos funcionais, grupos ácido fraco e ácido forte, bem como o valor dos pKas correspondentes a estes grupos (Aleixo *et al.*, 1992).

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Clássica dos Grupos Funcionais

As **Tabelas 4 e 5** mostram as quantidades em grupos funcionais carboxílicos, fenólicos e acidez total das amostras, de acordo com a análise clássica. Estes resultados revelam diferenças significativas entre os compostos estudados. Os AF contêm, em média, mais grupamentos carboxílicos e menos grupamentos fenólicos que os AH. Este tipo de comportamento é o esperado entre as SH e concordam com a análise elementar que mostra maior quantidade de oxigênio para AF e menor para AH (de Souza Sierra *et al.*, 1997).

A concentração em grupos funcionais nas SH parece estar ligada às características do ambiente onde estes são produzidos. Kerndorff e Schnitzer (1979), por exemplo, realizaram um trabalho estatístico com amostras de AF e AH provenientes de ambientes tanto poluídos (AFP e AHP), como naturais (AFNP e AHNP), concluindo que SH de ambientes poluídos apresentam deficiências em grupamento carboxílicos quando comparados às amostras naturais.

Comparados aos valores publicados por Kerndorff e Schnitzer (1979), e considerando-se a média dos valores encontrados neste trabalho, observa-se que os valores das amostras de ácidos fúlvicos do manguezal de Itacorubi são intermediários entre aqueles de ambientes poluídos e de ambientes não poluídos, sendo mais próximos destes últimos. No caso dos ácidos húmicos deste manguezal,

os valores de acidez carboxílica também foram intermediários, enquanto o valor encontrado para a acidez fenólica foi muito maior do que os resultados dos ambientes poluídos e naturais (AHP e AHNP) (**Tabelas 4 e 5**).

A amostra de AF do manguezal de Ratoles (AFR 1) apresenta valor de acidez carboxílica próxima ao de ambientes não poluídos, enquanto a amostra de AHR 1 tem o valor mais próximo ao de ambientes poluídos. Valores de acidez fenólica, para estas amostras, foram superiores aos encontrados por Kerndorff e Schnitzer.

Tabela 4. Concentrações em grupos funcionais ácidos (meq.g^{-1}) nos ácidos fúlvicos.
* (Kerndorff e Schnitzer, 1979)

Amostras	Acidez Carboxílica	Acidez Fenólica	Acidez Total
AFI 1	6,4	5,1	11,5
AFI 2	7,0	4,6	11,6
AFI 3	2,0	8,7	10,7
AFI 4	6,6	4,8	11,4
AFI 5	5,2	6,2	11,4
Média	5,4	5,9	11,3
AFR 1	6,1	7,4	13,5
AFNP*	6,4	3,6	10,0
AFP*	4,5	5,1	9,6

Tabela 5. Concentrações em grupos funcionais ácidos (meq.g⁻¹) nos ácidos húmicos. *(Kerndorff e Schnitzer,1979)

Amostras	Acidez Carboxílica	Acidez Fenólica	Acidez Total
AHI 1	4,8	6,1	10,9
AHI 2	3,4	5,7	9,1
AHI 3	2,9	8,5	11,4
AHI 4	5,0	2,1	7,1
AHI 5	2,6	6,0	8,6
Média	3,7	5,7	9,4
AHR 1	2,7	4,6	7,2
AHNP*	4,0	3,6	7,6
AHP*	2,0	3,4	5,4

Os resultados apresentados mostram, portanto, que apesar de o Manguezal de Itacorubi ser considerado um ambiente poluído, ou, pelo menos perturbado antropogenicamente, suas características funcionais não diferem grandemente daquelas da amostra proveniente do manguezal de Ratoles nem daquelas de outros ambientes considerados naturais, observando-se, em alguns casos, valores mais aproximados dos ambientes naturais.

Estas comparações, no entanto, são apenas ilustrativas, pois deve-se levar em consideração que a maior parte das amostras de Kerndorff e Schnitzer (1979) eram provenientes de solos. Ainda é evidente que as características funcionais das SH, de origem estuarinas, sofrem influências da matéria orgânica marinha, refletindo em valores de acidez menores que os dos solos. Entretanto, a falta de dados na literatura, concernentes às SH de origem estuarinas, impossibilita comparações com ambientes similares. Por outro lado, num manguezal, o

movimento diário de entrada e saída das águas de maré pode, também, contribuir para a renovação do ambiente e manutenção de suas características naturais.

Observa-se, por outro lado, uma variação de valores indicando uma possível alteração no ambiente para as SH extraídas próximo ao aterro sanitário, sítio 3 (**Figura 8**). Ali, os valores de acidez carboxílica, $2,0 \text{ meq.g}^{-1}$ para AFI 3 e $2,9 \text{ meq.g}^{-1}$ para AHI 3, são, relativamente, baixos quando comparados aos valores encontrados para os outros sítios. No entanto, no caso do AH, o valor encontrado para acidez carboxílica é próximo ao da amostra AHR 1, referente a um ambiente não alterado, que é $2,7 \text{ meq.g}^{-1}$.

A variação dos valores encontrados pode tanto indicar a acidez real, muito aleatória, bem como uma certa ineficácia do método. Durante o processo de análise das amostras, podem ocorrer erros, pois este é um trabalho experimental basicamente manual e muito moroso. Apesar do tempo necessário para as reações, não é possível verificar se estas foram completas. Contudo, é um método muito utilizado no estudo de SH e, desta forma, é possível a comparação dos resultados com SH extraídas de outros locais.

3.2 Potenciometria

3.2.1 Programa BEST7

3.2.1.1 Avaliação do Sistema Modelo

A escolha das moléculas usadas para testar a metodologia seguiu o critério que tivessem estrutura aromática contendo grupos fenólicos (OH) e/ou carboxílicos (COOH) ligados ao anel aromático, possibilitando, assim, uma mistura de ácidos com um gradiente de acidez (**Figura 12**, pg 25). Assim, os valores dos pKas se encontram numa larga faixa (2,77-10,54). Desta forma, pode-se testar a validade da

aplicação do programa BEST7 para misturas de ácidos em baixas concentrações, como é o caso das SH.

A **Figura 13** mostra as curvas de titulação potenciométrica para as moléculas modelo individualmente e, também, para o sistema em conjunto. A primeira curva (A), correspondente à titulação do ácido 3,5-dihidroxibenzoico, apresenta uma região tamponada até $a=1$, seguida de uma inflexão, decorrente da desprotonação do único grupo carboxílico presente na molécula. Até $a=3$, ocorre a desprotonação dos grupos fenólicos.

A curva B representa a titulação do ácido 2,4-dihidroxibenzoico. Um grupo carboxílico e um grupo fenólico encontram-se desprotonados em $a=2$. O outro grupo OH fenólico desprotona somente em pH mais elevado devido a ressonância que ocorre entre este e o grupamento carboxílico desprotonado. A terceira curva (C), representando a titulação do ácido ftálico, apresenta um deslocamento na faixa ácida maior que as anteriores devido à desprotonação de dois grupos carboxílicos.

A última curva (A+B+C) mostra a titulação da mistura dos ácidos, onde se observa um tampão até $a=4$ decorrente da desprotonação de quatro grupos carboxílicos, e até $a=7$ também de grupos fenólicos, como era esperado. A inclinação que esta curva possui é devido ao gradiente de acidez da mistura.

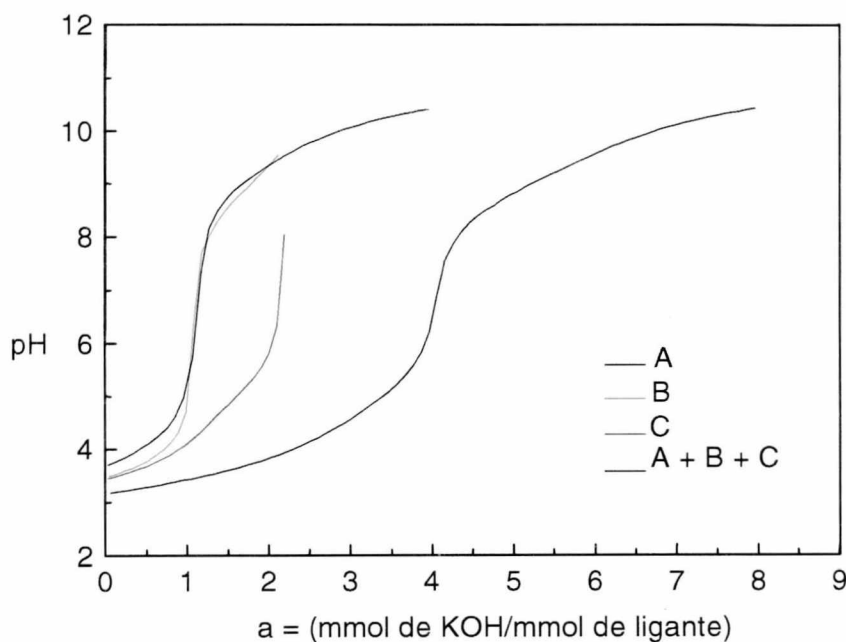


Figura 13. Curvas de titulação potenciométrica de soluções contendo $2,0 \times 10^{-5}M$; A) ácido 3,5-dihidroxibenzóico, B) ácido 2,4-dihidroxibenzóico e C) ácido ftálico, em separado e, A+B+C) em conjunto; em atmosfera inerte (Ar), a $25^{\circ}C$ e $\mu = 0,100M$ (KCl).

A partir da curva que representa a mistura dos três ácidos, foram calculados, usando-se o programa BEST7, os valores da acidez carboxílica, fenólica e total e, também, os valores das constantes de protonação de cada grupo ácido individual.

3.2.1.1.1 Características Ácidas

A **Tabela 6** mostra os valores de acidez da mistura de ácidos. Observa-se que os valores encontrados, quando se utiliza o programa BEST7, são bem próximos aos valores teóricos. O desvio padrão calculado é pequeno, indicando uma boa reprodutibilidade dos resultados.

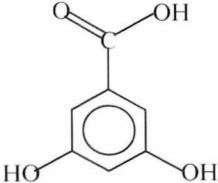
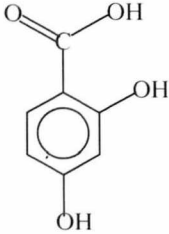
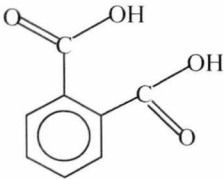
Tabela 6. Valores de acidez (meq.g^{-1}) da mistura-modelo tratados pelo programa BEST7. Média de três titulações.

Mistura	Acidez Carboxílica	Acidez Fenólica	Acidez Total
BEST7	$8,54 \pm 0,04$	$6,40 \pm 0,08$	$14,94 \pm 0,06$
Teórico	(8,42)	(6,30)	(14,72)

3.2.1.1.2 Constantes de Protonação

Os valores referentes às constantes de protonação são mostrados na **Tabela 7**. Estes valores são praticamente idênticos aos da literatura (Smith, 1994) indicando, mais uma vez, a validade de se utilizar o programa BEST7 para misturas de ácidos nas condições utilizadas, ou seja, ácidos de baixa concentração.

Tabela 7. Valores referente ao logaritmo das constantes de protonação referentes aos ácidos da mistura modelo comparados aos valores reportados na literatura (valores entre parênteses) (Smith, 1995).

Mistura	LogKa	Equação
ácido 3,5-dihidroxibenzóico 	3,90 (3,87) 9,03 (9,02) 10,30 (10,54)	$H_3L \Leftrightarrow H_2L^- + H^+$ $H_2L^- \Leftrightarrow HL^{2-} + H^+$ $HL^{2-} \Leftrightarrow L^{3-} + H^+$
ácido 2,4-dihidroxibenzóico 	3,12 (3,11) 8,82 (8,80) *	$H_3L \Leftrightarrow H_2L^- + H^+$ $H_2L^- \Leftrightarrow HL^{2-} + H^+$ $HL^{2-} \Leftrightarrow L^{3-} + H^+$
ácido ftálico 	2,78 (2,77) 5,08 (4,92 - 5,08)	$H_2L \Leftrightarrow HL^- + H^+$ $HL^- \Leftrightarrow L^{2-} + H^+$

* Valor de pKa muito elevado, não detectável por potenciometria.

Na curva de distribuição de espécies (**Figura 14**), verifica-se que, em pH 7, todos os grupos carboxílicos (COOH) encontram-se desprotonados, e que os grupos fenólicos (OH) ainda estão protonados. É possível, também, verificar a pequena diferença entre os valores de pKas: 2,78 (espécies H₂C e HC no equilíbrio) e 3,12 (H₃B e H₂B) na faixa ácida e, ainda, de 8,82 (H₂B e HB) e 9,03 (H₂A e HA) para faixa básica, indicando a sensibilidade do programa nas condições experimentais, ou seja, de baixa concentração. Verificou-se, assim, a eficácia da aplicação do programa BEST7 para diferenciar valores das constantes de equilíbrio bastante próximos, para os ácidos presentes nas misturas modelo. Com base nestes resultados, o método foi, então, utilizado para SH sedimentares na concentração de 40 mg.L⁻¹.

Os experimentos foram realizados em baixas concentrações, pois as SH são consideradas polieletrólitos e, assim, o estado de agregação depende, não somente de sua natureza mas, também, das condições de solvatação do meio (Swift, 1989). Rey e colaboradores (1996) verificaram que, em concentrações de até 100 mg.L⁻¹, as moléculas de SH estão numa configuração linear e que, acima desta concentração, pode haver formação de aglomerados e mudança para uma configuração enovelada. É possível que para sistemas estuarinos, como no caso manguezais, a concentração de SH seja superior a 20 mg.L⁻¹, concentração comumente encontrada em águas costeiras. No entanto, sabe-se, também, que os AH podem permanecer em solução em concentração de até 100 mg.L⁻¹, mesmo quando o pH é próximo de 2 (Clapp, 1993).

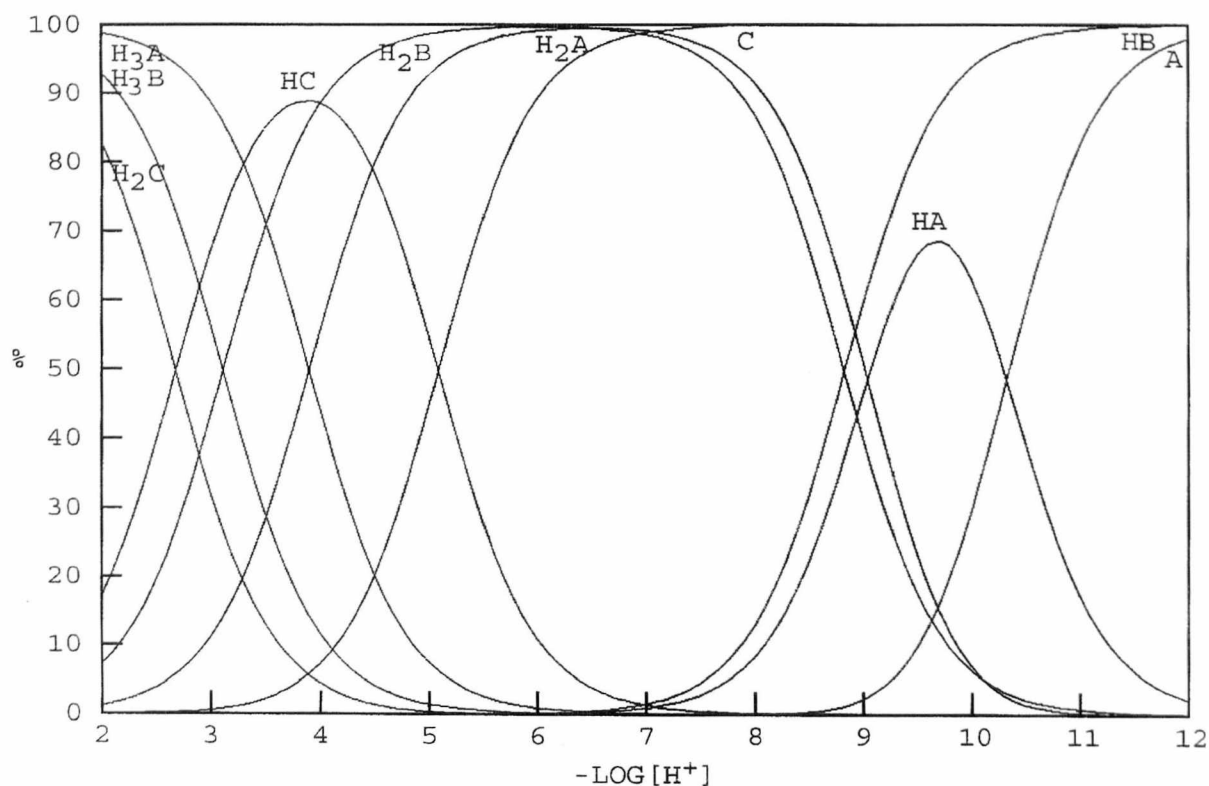


Figura 14. Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, para o sistema de mistura modelo contendo $2,0 \times 10^{-5}$ M de ácido 3,5-dihidroxibenzóico, ácido 2,4-dihidroxibenzóico e ácido ftálico. Onde H_3A é ácido 3,5-dihidroxibenzóico, H_3B é ácido 2,4-dihidroxibenzóico e H_2C é ácido ftálico, todos totalmente protonados. As outras espécies presentes estão nas formas desprotonadas.

3.2.1.2 Características Ácidas das SH

A **Figura 15** mostra as curvas de titulação típica dos ácidos, fúlvico e húmico, obtidas neste trabalho. Elas não apresentam um ponto de inflexão definido, não caracterizando especificamente a protonação de um grupo carboxílico nem a de um grupo fenólico. Isto se deve à multiplicidade da 'vizinhança' destes grupamentos funcionais, que produzem gradientes de força ácida refletindo-se na inclinação observada nas curvas entre pH 5 e 8, como foi observado anteriormente para o sistema modelo. Pode-se, contudo, verificar que há uma maior quantidade de grupos ácidos totais para o AH do que para o AF, pois foi preciso um maior volume de base para neutralizar os grupos ácidos dos primeiros. Para todos os ácidos fúlvicos estudados, não houve uma variação significativa nas curvas de titulação, indicando semelhanças nas características ácidas.

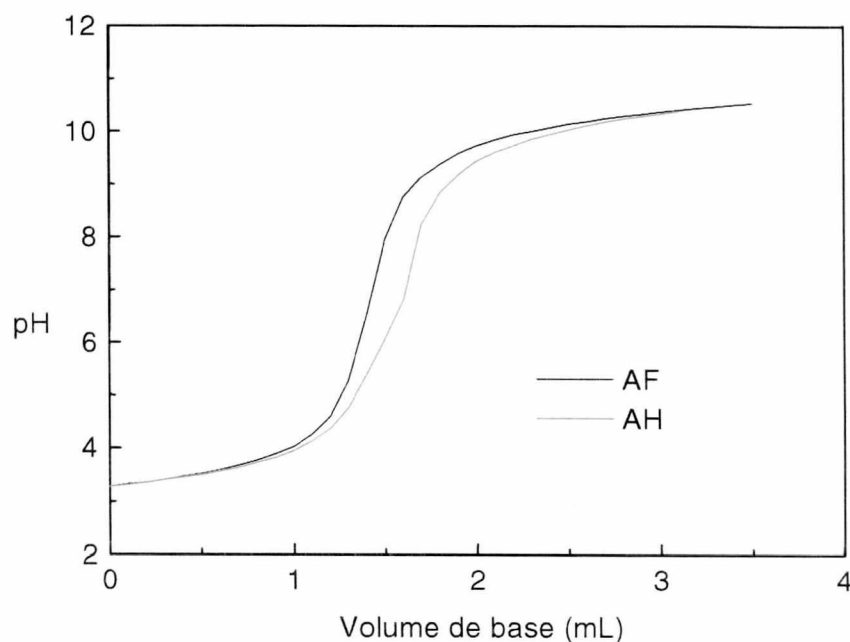


Figura 15. Curvas de titulação potenciométrica das soluções contendo $40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AFI 1 e outra de AHI 1; a 25°C e $\mu = 0,100\text{M}$ (KCl).

A **Tabela 8** mostra os valores de concentração em grupos funcionais ácidos das SH calculados pelo programa BEST7, com base na curva de titulação. Através deste tratamento, foi possível detectar dois sítios onde se atribuiu o primeiro para os grupos carboxílicos e o outro para os grupos fenólicos. Verifica-se que não há uma discrepância entre os valores, como na análise clássica. Os valores apresentados revelam que há uma quantidade maior de acidez fenólica do que de acidez carboxílica nas SH. Diferenças marcantes entre estes resultados e aqueles obtidos pela análise clássica (**Tabelas 4 e 5**) são observados, principalmente, para os AF. Os valores dos AH foram mais aproximados, sendo idênticos no caso do AHR.

Os valores de acidez carboxílica e total das SH encontrados pela análise clássica são maiores do que os encontrados pelo método de potenciometria. No primeiro método, o procedimento para a determinação da acidez carboxílica envolve troca iônica, e alguns grupos fenólicos fortemente ácidos presentes nas SH podem reagir com o Ca^{2+} . Então, o valor encontrado pode ser superior e não corresponder somente aos grupos carboxílicos. Para a determinação da acidez total, reações na presença de O_2 podem levar a altos valores. Portanto, apesar de sua simplicidade, o método da análise clássica tem desvantagens em relação a potenciometria (Stevenson, 1982).

A acidez carboxílica é maior para os ácidos húmicos ($3,23 \text{ meq.g}^{-1}$ para AHI 1 e $2,66 \text{ meq.g}^{-1}$ para AHR 1) do que para os ácidos fúlvicos ($2,39 \text{ meq.g}^{-1}$ para os AFI e $2,14 \text{ meq.g}^{-1}$ para os AFR). Os valores apresentados para a acidez fenólica dos AH (AHI e AHR) foram próximos aos encontrados para os AFI e relativamente mais elevados do que para os AFR.

Em relação aos AF estudados, a média da acidez carboxílica dos AFI foi $2,39 \text{ meq.g}^{-1}$ muito próxima da média dos AFR de $2,14 \text{ meq.g}^{-1}$, enquanto os valores obtidos para a acidez fenólica possuem uma diferença significativa; a média para os AFI foi de $4,35 \text{ meq.g}^{-1}$, que é maior do o valor médio apresentado para os AFR de $3,68 \text{ meq.g}^{-1}$. Entre os valores apresentados para os AH dos dois manguezais, há uma pequena diferença da acidez carboxílica.

Tabela 8. Concentração em grupos funcionais ácidos (meq.g⁻¹) de AF e AH tratados pelo programa BEST7.

Amostras	Acidez	Acidez	Acidez
	Carboxílica	Fenólica	Total
AFI 1	1,83 ± 0,13	3,23 ± 0,18	5,06 ± 0,12
AFI 2	2,14 ± 0,22	5,18 ± 0,14	7,32 ± 0,36
AFI 3	2,70 ± 0,12	4,66 ± 0,14	7,36 ± 0,14
AFI 4	2,54 ± 0,02	4,32 ± 1,07	6,86 ± 1,00
AFI 5	2,74 ± 0,07	-	-
Média*	2,39	4,35	6,65
AFR 1	2,36 ± 0,04	3,33 ± 0,01	5,69 ± 0,13
AFR 2	1,86 ± 0,02	4,03 ± 0,27	5,89 ± 0,28
Média	2,14	3,68	5,82
AHI 1	3,23 ± 0,03	4,74 ± 0,14	7,96 ± 0,16
AHR 1	2,66 ± 0,06	4,60 ± 0,09	7,26 ± 0,15

* Média de quatro sítios, pois os valores de acidez fenólica para a amostra AFI 5 foram muito variados.

3.2.1.3 Constantes de Protonação

Os resultados apresentados na **Tabela 9** são os valores de Log das constantes de protonação de AF e AH calculados pelo programa BEST7. Os valores correspondem aos dois grupos funcionais considerados principais nas SH, grupos carboxílicos e grupos fenólicos. Estes resultados não podem ser comparados com os apresentados na literatura para outros AH, pois não houve igualdade nos métodos de extração, purificação das SH nem nas condições de experimentos.

Os valores apresentados para os grupos carboxílicos estão na faixa dos encontrados para as SH, de $pK_{a1} = 0,2$ a $pK_{a1} = 6,2$, (Sparks, 1986), e encontram-se

entre $pK_{a1} = 5,51$ e $pK_{a1} = 5,99$. O alto valor da constante de protonação dos grupos carboxílicos está provavelmente relacionado à densidade eletrônica formada na superfície externa da molécula, o que dificulta a liberação do próton (Swift, 1989). Os valores referentes às constantes de protonação para grupos menos ácidos, ou seja, para os grupos fenólicos, são mais variados, entre $pK_{a2} = 9,09$ e $pK_{a2} = 9,86$. Estes valores próximos ao $pK_a = 9,30$ reportado para a primeira desprotonação do catecol (**Tabela 3**).

Com os resultados apresentados, pode-se prever que, no pH das águas estuarinas, aproximadamente 7, os grupos carboxílicos das SH estejam praticamente desprotonados, enquanto os grupos fenólicos estejam, na maioria, protonados. Nas **Figuras 16 e 17** percebe-se claramente este 'fato'. Pode-se observar que, para os AF, a proporção de grupos fenólicos, em relação aos carboxílicos, é maior do que os para os AH, como descrito anteriormente. Observa-se uma diferença na porcentagem dos grupos, porque a quantidade de grupos fenólicos é maior que os grupos carboxílicos, tanto para o AF como para o AH.

Tabela 9. Valores dos logaritmos das constantes de protonação de AF e AH tratados pelo programa BEST7.

Amostras	pKa₁	pKa₂
AFI 1	5,51 ± 0,07	9,09 ± 0,07
AFI 2	5,61 ± 0,06	9,68 ± 0,01
AFI 3	5,83 ± 0,16	9,57 ± 0,10
AFI 4	5,46 ± 0,02	9,67 ± 0,11
AFI 5	5,75 ± 0,03	9,86 ± 0,04
Média	5,63	9,57
AFR 1	5,85 ± 0,04	9,85 ± 0,06
AFR 2	5,79 ± 0,30	9,60 ± 0,16
Média	5,82	9,72
AHI 1	5,81 ± 0,07	9,30 ± 0,10
AHR 1	5,99 ± 0,12	9,52 ± 0,21

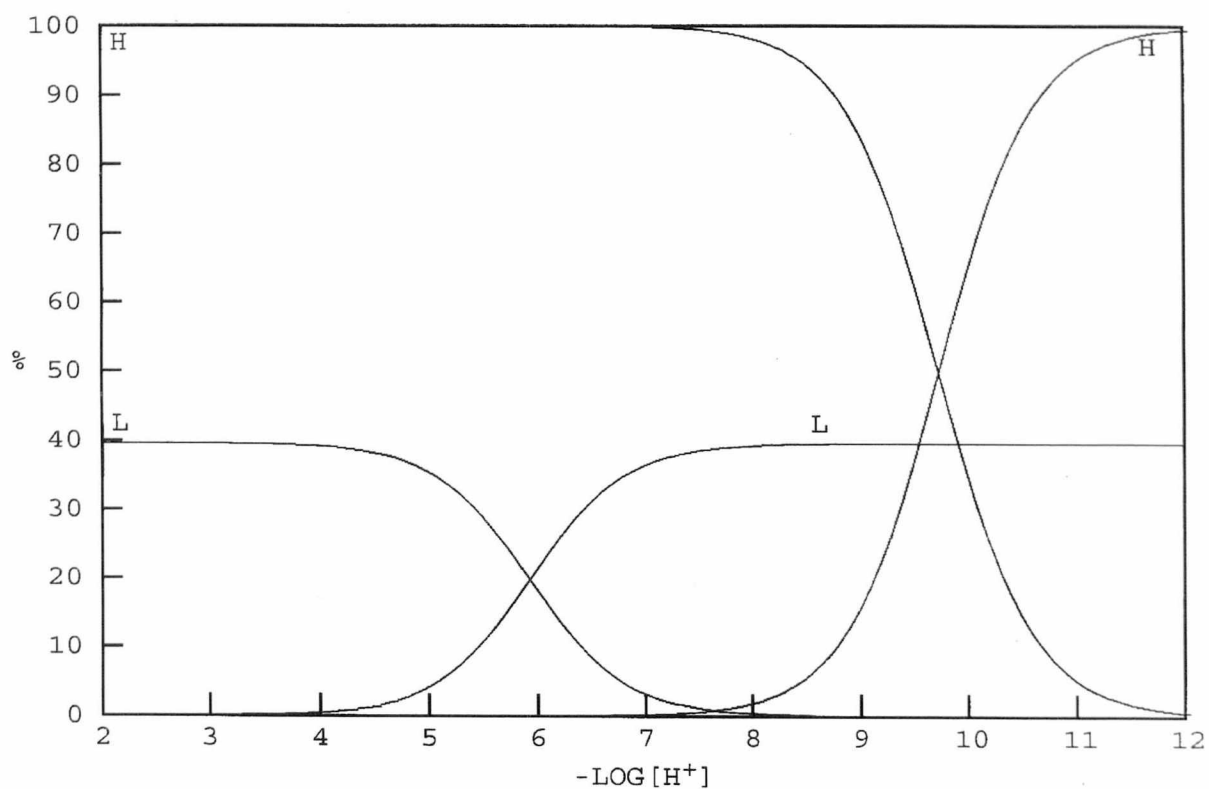


Figura 16. Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, para o sistema contendo 40 mg.L^{-1} de AF, onde HL_1 é a forma protonada referente aos grupos carboxílicos e HL_2 dos grupos fenólicos. As outras espécies são referentes às formas desprotonadas dos grupos ácidos.

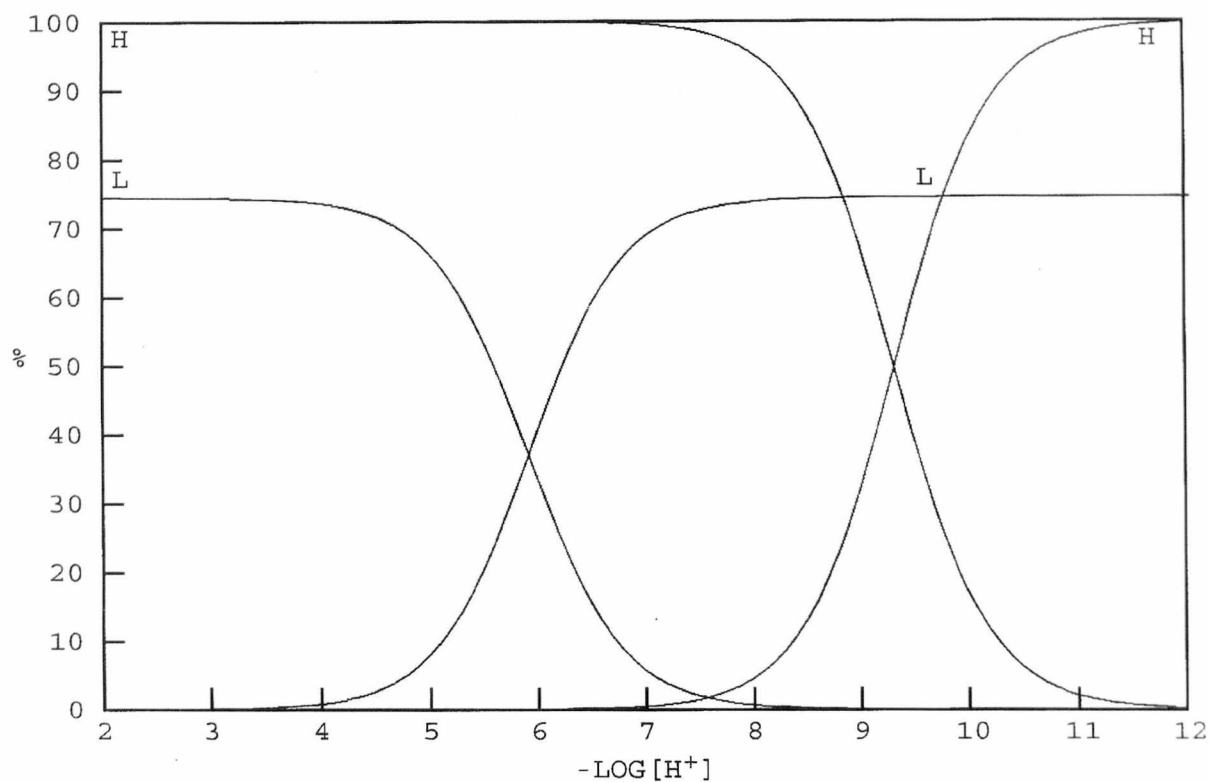


Figura 17. Diagrama de distribuição das espécies em função do pH, para o sistema contendo 40 mg.L^{-1} de AH, onde HL_1 é a forma protonada referente aos grupos carboxílicos e HL_2 dos grupos fenólicos. As outras espécies são referentes às formas desprotonadas dos grupos ácidos.

3.2.2 Método de Gran Modificado

3.2.2.1 Quantificação dos Grupos Ácidos

O método de Gran (Gran, 1952) modificado (Seymour *et al.*, 1977) é aplicado aos dados da curva de titulação, obtida experimentalmente quando se titula uma mistura de um ácido forte e um ácido fraco com uma base forte. Através dos gráficos de titulação linearizados, obtem-se a quantidade de base titulante equivalente à neutralização do ácido forte e, também, o ponto final da titulação.

Na **Figura 18** apresentada abaixo, que representa a titulação potenciométrica de um AF em conjunto com HCl, é possível verificar a ausência de um ponto de inflexão bem definido.

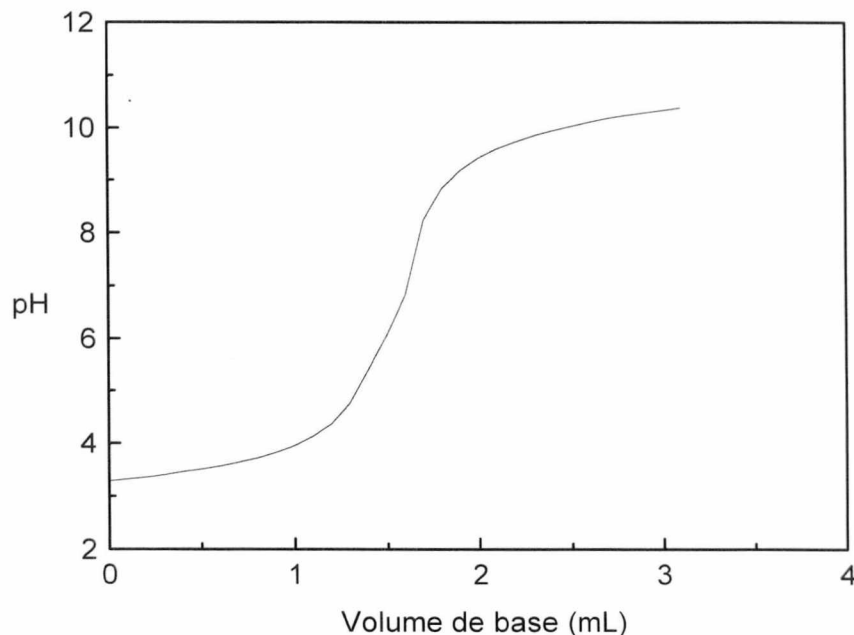


Figura 18. Curva de titulação potenciométrica da mistura ácida (HCl + ácido fúlvico) com solução padrão de NaOH 0,0200 N. T = 25,0°C e $\mu = 0,100M$.

Para descrever o curso da titulação de uma mistura ácida, usa-se a seguinte equação (**Equação 3**) (Takamatsu e Yoshida, 1977):

$$\frac{\{(V_o + V) \cdot ([H^+] - K_w / [H^+]) \cdot (1 - \beta) + m(V - V_g) \cdot (1 + \beta - \alpha/h)\}}{m(V_s - V) / h} = \alpha \quad (3)$$

onde:

V_o = Volume inicial da solução de mistura ácida

V = Volume de base adicionada ao longo da titulação

V_g = Volume de base equivalente à acidez total

V_s = Volume de base equivalente à titulação do ácido forte

K_w = Constante de dissociação da água

m = concentração da base titulante

h = número de prótons removidos pela titulação

$$\beta = \sum_{i=1}^h K_i [H^+] \quad (4)$$

$$\alpha = \sum_{i=1}^h i \cdot K_i [H^+] \quad (5)$$

K_i = Constante de dissociação do ácido fraco

$$K_i = [AH_{i-h}^{-i}] / [A^{-h}] \cdot [H^+], \quad (i = 1 \rightarrow h) \quad (6)$$

No início de titulação (região de menor pH), pode-se assumir que $1/\alpha$ é desprezível e que β/α é aproximadamente igual a $1/h$, porque o ácido fraco encontra-se totalmente protonado. Desta forma, a **Equação 3** pode ser simplificada, pela equação 7:

$$(V_o + V) \cdot [H^+] \cong m \cdot (V_s - V) \quad (7)$$

A **Figura 19** apresenta o gráfico da linearização obtido ao se utilizar a **Equação 7**, $(V_o + V) \cdot [H^+]$ versus V , de onde se obtém, por extrapolação da reta na abscissa, o volume de base equivalente à neutralização do ácido forte (HCl), V_s .

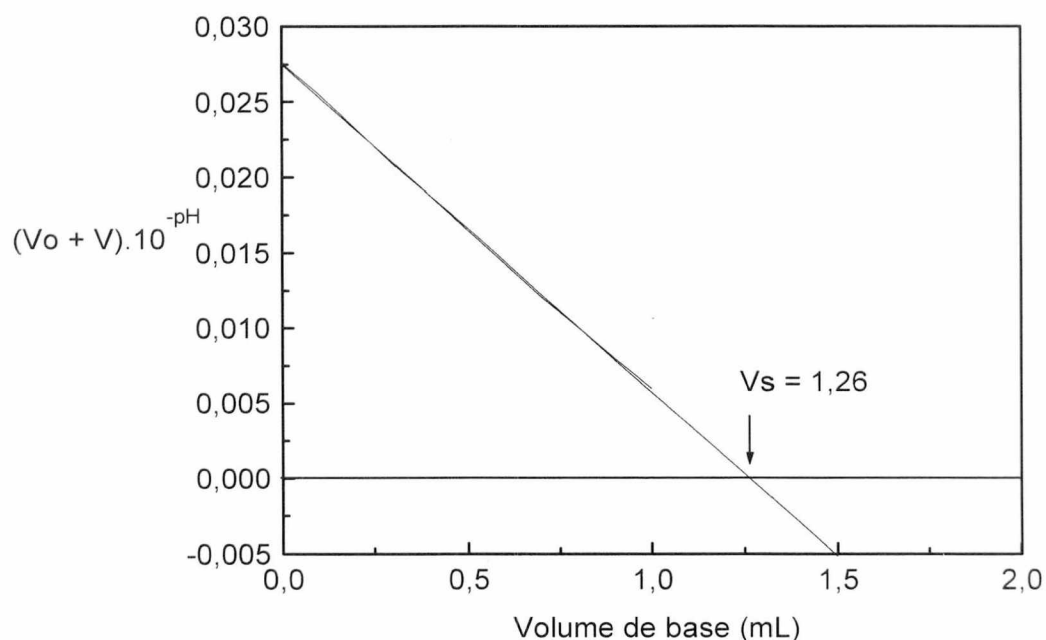


Figura 19. Curva de linearização obtida para a parte ácida.

No estágio final da titulação (região de maior pH), pode-se assumir que α e β são desprezíveis, comparados com a unidade. Assim, pode-se escrever a Equação 2 da seguinte forma:

$$(V_o + V) \cdot [OH^-] \cong m \cdot (V - V_g) \quad (8)$$

Na **Figura 20** é apresentado o gráfico obtido ao se utilizar a **Equação 8**, $(V_0+V).[OH^-]$ versus V , de onde se obtém, por extrapolação da reta na abscissa, o volume de base equivalente à neutralização da mistura ácida HCl + AF, V_g .

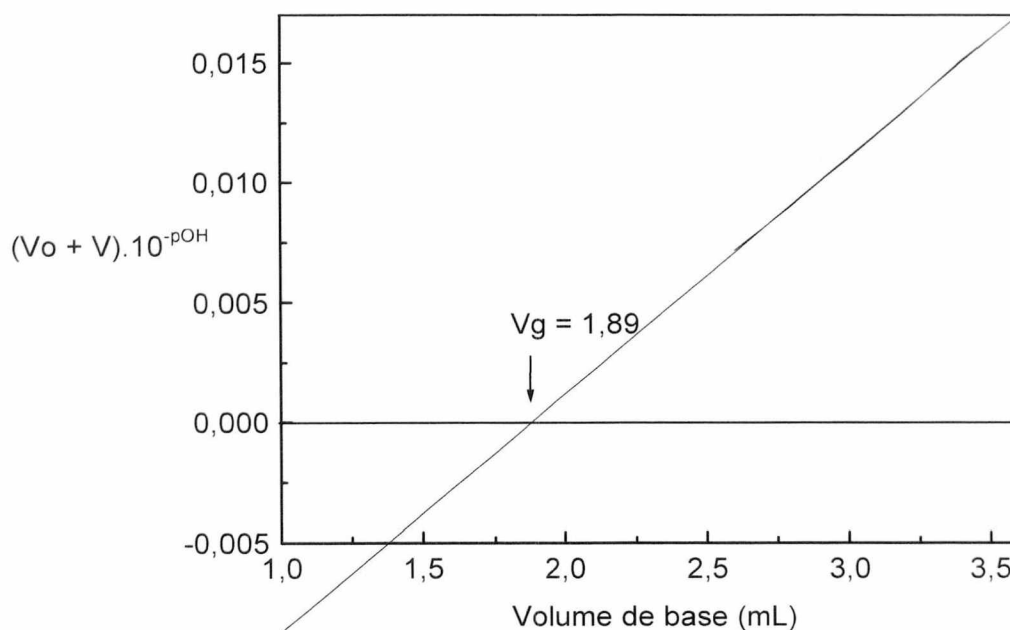


Figura 20. Curva de linearização obtida para a parte básica da titulação.

A diferença entre estes valores representa o volume da base equivalente à neutralização do ácido fraco poliprótico.

A **Figura 21** apresenta o gráfico de Gran aplicado à titulação potenciométrica, $\Delta pH / \Delta V \times$ volume de base, onde é possível observar um pico intermediário entre os dois volumes obtidos anteriormente (V_s e V_g). Este pico representa um ponto de neutralização aparente, pois indica o volume da base equivalente à neutralização do grupo funcional carboxila, V_n .

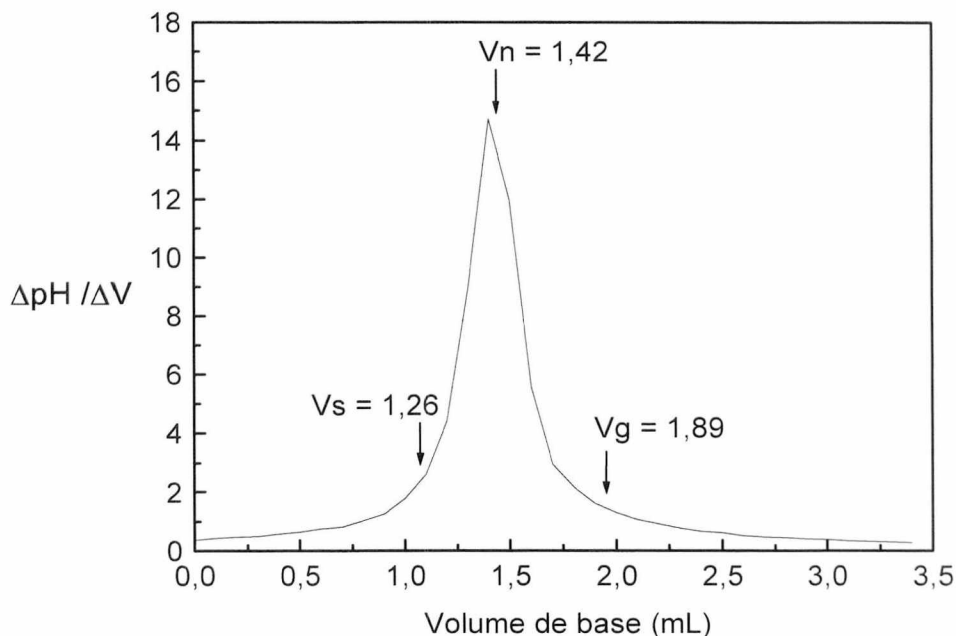


Figura 21. Gráfico de Gran obtido para o AFI 1, onde V_s é o volume de base equivalente à neutralização do ácido forte (HCl); V_n o volume de base equivalente à neutralização do grupo funcional carboxila e V_g o volume de base equivalente à neutralização da mistura ácida HCl + AF.

A **Tabela 10** mostra os valores das concentração em grupos funcionais ácidos para a amostra AFI 1, tratados pelo método de Gran e, também, pelo programa BEST7. Todas as outras amostras produziram resultados semelhantes. É possível verificar diferenças nos valores encontrados para acidez carboxílica, fenólica e total para uma mesma titulação, enquanto as médias são semelhantes, quando comparados os dois métodos de tratamento. Os desvios padrões dos valores médios são variados, sendo que, para o tratamento feito pelo método de Gran, os desvios referentes à acidez carboxílica e fenólica são menores quando comparados aos desvios dos valores médios dos referentes ao outro tratamento. Verifica-se o contrário, ao analisar o valor médio da acidez total.

Tabela 10. Concentração em grupos funcionais ácidos (meq.g^{-1}) de AF 1 tratados pelo método de Gran e pelo programa BEST7.

Titulação	Acidez Carboxílica		Acidez Fenólica		Acidez Total	
	Gran	BEST7	Gran	BEST7	Gran	BEST7
1	1,77	1,73	3,31	3,41	5,08	5,14
2	1,88	1,80	3,25	3,14	5,13	4,94
3	1,74	1,96	3,14	3,13	4,88	5,09
Média	1,80±0,07	1,83±0,12	3,23±0,09	3,23±0,16	5,03±0,13	5,06±0,10

A **Tabela 11** mostra os resultados da acidez para a mistura-modelo, calculados através do método modificado de Gran. Observa-se que há diferença entre os resultados experimentais e teóricos. O desvio padrão apresentado no método de Gran é maior do que no método não linear, ou seja, o programa BEST7 (**Tabela 6**, pg 35), indicando uma menor precisão dos resultados.

Tabela 11. Valores de acidez (meq.g^{-1}) da mistura-modelo calculados através do método modificado de Gran.

Mistura	Acidez Carboxílica	Acidez Fenólica	Acidez Total
	Gran	$2,79 \pm 0,07$	$6,12 \pm 0,17$
Teórico	(8,42)	(6,30)	(14,72)

3.2.2.2 Constantes de Protonação

No cálculo das constantes de protonação dos diferentes grupos funcionais tituláveis, utilizou-se a seguinte equação (9):

$$\text{pH} = \text{pKa} + n \text{Log} \frac{\text{At}\theta + [\text{H}^+]}{\text{At}(1-\theta) - [\text{H}^+]} \quad (9)$$

onde:

At = Conteúdo total dos grupos ácidos fracos (carboxílicos) ou grupos de ácidos mais fracos (fenólicos)

Para carboxílicos: $\text{At} = (\text{Vn} - \text{Vs}) \cdot \text{Cbase}$

Para fenólicos: $\text{At} = (\text{Vg} - \text{Vn}) \cdot \text{Cbase}$

θ = Grau de neutralização

Para carboxílicos: $(\text{V} - \text{Vs}) / (\text{Vn} - \text{Vs})$

Para fenólicos: $(\text{V} - \text{Vn}) / (\text{Vg} - \text{Vn})$

n = Parâmetro de correlação

Ka = Constante de dissolução ácida

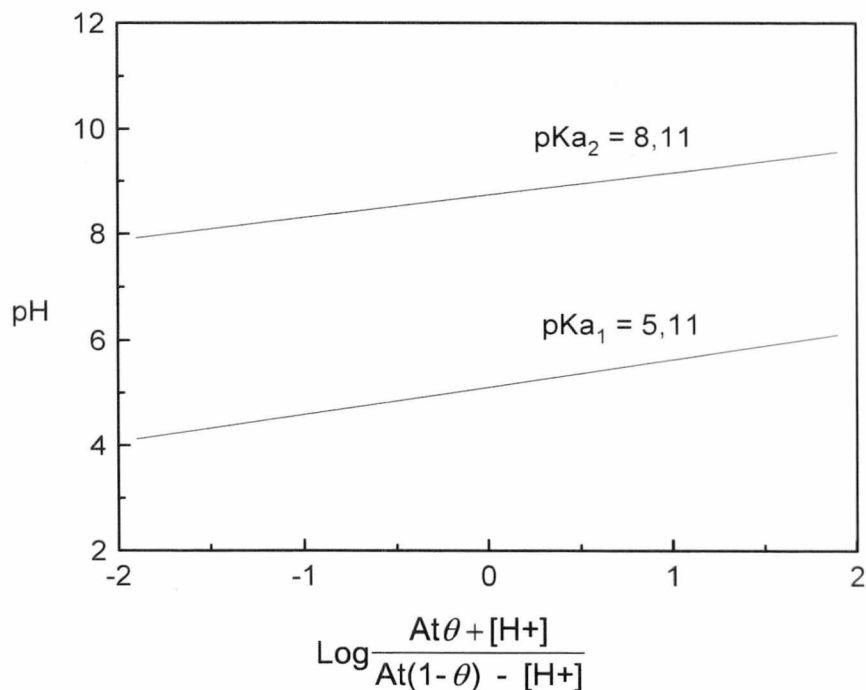


Figura 22. Gráfico para a obtenção dos valores de pKa referente ao AF.

As constantes de protonação para a amostra AF 1 tratadas pelo método de Gran e pelo programa BEST7 são mostradas na **Tabela 12**. Observa-se uma variação significativa dos valores das constantes referentes aos grupos carboxílicos e aos grupos fenólicos, sendo de 0,38 para pK_{a_1} e 0,41 para pK_{a_2} . Por outro lado, os valores médios apresentam um pequeno desvio-padrão, indicando precisão nos dois métodos utilizados.

A **Tabela 13** mostra valores de log das constantes de protonação para mistura-modelo tratados pelo método de Gran. Estes valores mostram, mais uma vez, a limitação do método de Gran modificado, pois somente dois valores são encontrados. O valor de 4,16 para pK_{a_1} não corresponde ao valor médio das constantes de protonação dos grupos carboxílicos que é de 3,72 (**Tabela 7**, pg 36). Verifica-se o mesmo para os grupos fenólicos cujo valor médio é de 9,38.

Tabela 12. Valores de log das constantes de protonação de AF 1 tratados pelo método de Gran e pelo programa BEST7.

Titulação	pKa ₁		pKa ₂	
	Gran	BEST7	Gran	BEST7
1	5,11	5,54	8,74	9,11
2	5,22	5,44	8,63	9,03
3	5,06	5,55	8,67	9,14
Média	5,13 ± 0,08	5,51 ± 0,06	8,68 ± 0,06	9,09 ± 0,06

Tabela 13. Valores de log das constantes de protonação para a mistura-modelo tratados pelo método de Gran.

Titulação	pKa ₁	pKa ₂
1	4,05	8,32
2	4,19	8,59
3	4,24	8,60
Média	4,16 ± 0,10	8,50 ± 0,16

3.2.4 Complexação de metais

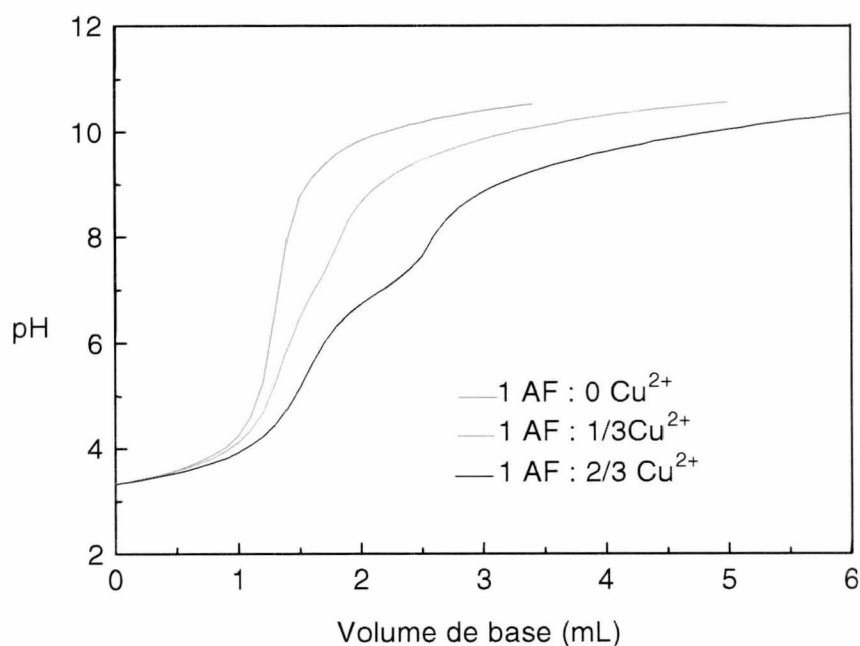


Figura 23. Curvas de titulação para o sistema AF - Cu²⁺, contendo 40 mg.L⁻¹ de AF, na ausência e presença de metal, em diferentes proporções; a 25°C e $\mu=0,100$ M (KCl).

A **Figura 23** mostra as curvas de titulação potenciométrica do AFI 1 na ausência e presença de Cu²⁺. Pode-se observar que a curva referente à titulação do AF exibe uma região tamponada em pH baixo devido à presença de grupos carboxílicos. Em pH acima de 9, a região tamponada se deve aos grupos fenólicos presentes nas moléculas do ácido fúlvico e, também, à dissociação da água em valores de pH mais elevados.

Com a adição do metal, ocorre a liberação de prótons para a solução por causa da ocupação dos sítios complexantes pelo Cu²⁺, refletindo-se em um deslocamento das curvas de titulação, tanto para 1 AF : 1/3 Cu²⁺ como para 1 AF :

$2/3 \text{ Cu}^{2+}$. Saar e Weber (1980) verificaram que, no complexo Cu^{2+} - AF, há dois ou mais tipos de sítios complexantes, não sendo possível determinar, com precisão, quantos e quais grupos funcionais presentes no AF atuam como ligantes. No entanto, o deslocamento na faixa ácida das curvas em questão indica uma complexação do Cu^{2+} pelos grupos ácidos carboxílicos, enquanto na faixa básica pode ocorrer a complexação por grupos amino, hidroxilas fenólicas e, também, por ligantes do tipo catecol (Ephraim *et al.* 1989).

O deslocamento da curva correspondente a uma adição maior de íon cobre ($1\text{AF} : 1/3 \text{ Cu}^{2+}$) é mais acentuado devido a uma maior quantidade de prótons ácidos liberados. Neste caso, a curva apresenta uma região tamponada em pH próximo de 7. As razões deste tipo de comportamento, que já foi observado por outros autores, têm sido discutidas. De acordo com Mathuthu e colaboradores (1994), este tamponamento reflete a hidrólise do metal em excesso, ou seja, não complexado. Piispanen e Lajunen (1995), por outro lado, estudaram a complexação do Cu^{2+} com alguns ácidos hidroxicarboxílicos e verificaram que, acima de pH 5, há formação de complexos hidroxos. Sendo assim, para o sistema estudado, Cu^{2+} - AF, pode haver formação de complexos hidroxos, liberando prótons como indicado na curva de titulação, com o deslocamento acima de pH 7. Um estudo com maior concentração do metal não foi realizado devido à precipitação em faixa ácida.

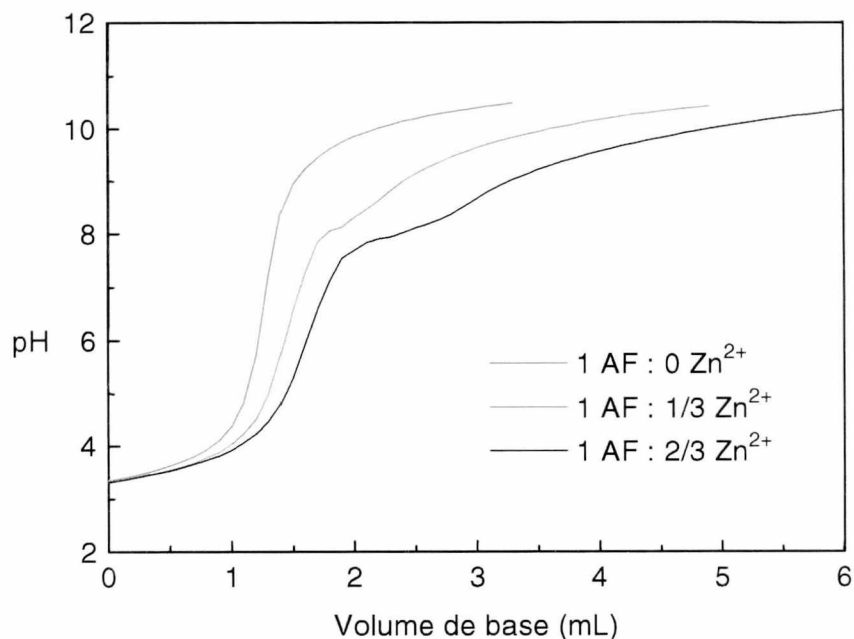


Figura 24. Curvas de titulação para o sistema AF - Zn^{2+} , contendo 40 mg.L^{-1} de AF, na ausência e presença de metal, em diferentes proporções; a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\mu = 0,100 \text{ M}$ (KCl).

Através da **Figura 24**, é possível observar as curvas de titulação para o sistema AF - Zn^{2+} . Percebe-se, na faixa ácida, a complexação do zinco pelos grupos carboxílicos, pois há um deslocamento das curvas na faixa ácida, como no caso do cobre. Com o aumento da concentração do metal, este deslocamento aumenta significativamente. Em pH próximo de 8, pode-se perceber um deslocamento muito acentuado da curva, indicando uma complexação do Zn^{2+} por grupos menos ácidos, como era esperado, de acordo com os valores indicados na **Tabela 3**, onde se observa que a constante de equilíbrio da complexação do Zn^{2+} pelo catecol é bem maior do que as apresentadas pelas outras moléculas. Ephraim (1992) também verificou que o íon zinco se liga, preferencialmente, a grupos OH ligados adjacientemente a outro grupo OH ou a um grupo C=O. A formação de complexos hidroxos e, também, do metal hidrolisado não pode ser descartada.

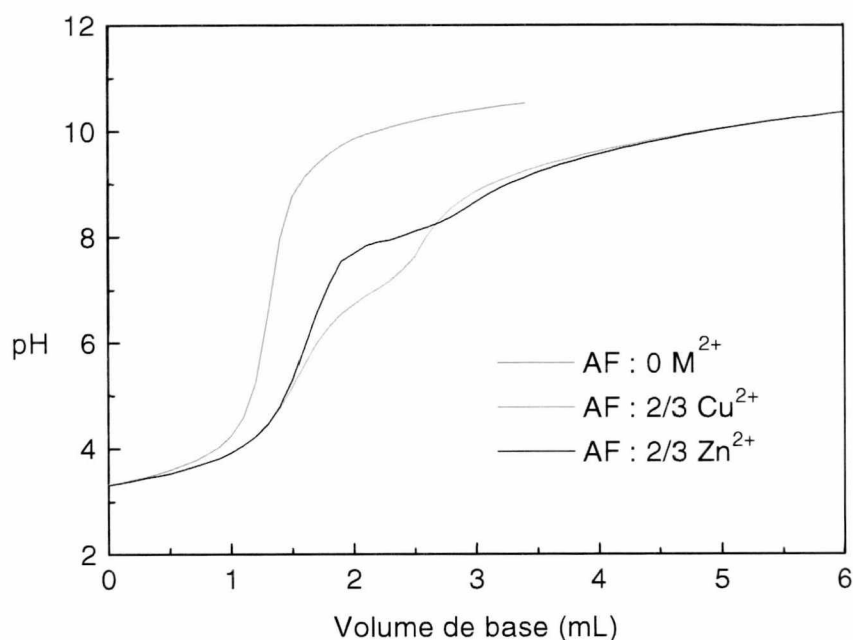


Figura 25. Curvas de titulação para o sistema AF - Me²⁺, contendo 40 mg.L⁻¹ de AF, na ausência e presença de diferentes metais; a 25 °C e $\mu = 0,100\text{M}$ (KCl).

A **Figura 25** acima fornece as curvas de titulação para o sistema AF - M²⁺. Verifica-se uma diferença nas curvas referentes aos sistemas AF - Cu²⁺ e AF - Zn²⁺, indicando uma variação do modo de complexação dos metais pelo AF, nas condições experimentais. Na faixa ácida as curvas são semelhantes até pH 5, indicando que ambos os íons metálicos coordenam-se aos grupos carboxílicos. Acima de pH 5, ocorre um deslocamento maior da curva referente ao sistema AF - Cu²⁺ em relação a curva do AF - Zn²⁺. Esta diferença pode indicar uma interação mais forte do AF com o íon cobre comparado com o íon zinco. Por exemplo, dos vários grupos ligantes presentes nos ácidos fúlvicos, os íons cobre podem se ligar a ligantes contendo átomos de N, enquanto os íons zinco não podem (Einax e Kunze, 1996).

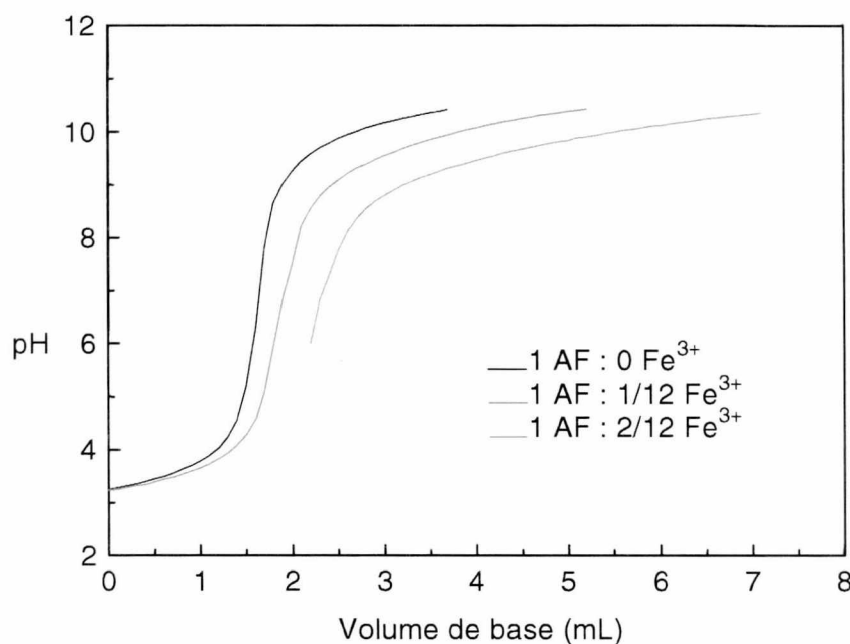


Figura 26. Curvas de titulação para o sistema AF - Fe^{3+} , contendo 40 mg.L^{-1} de AF, na ausência e presença de metal, em diferentes proporções; a 25°C e $\mu=0,100 \text{ M}$ (KCl).

A **Figura 26** acima fornece as curvas de titulação para o sistema AF - Fe^{3+} . Nela se observa que há um deslocamento da curva decorrente da liberação de prótons para a solução devido à complexação do metal. Como previsto, à medida que se aumenta a concentração do metal, o deslocamento também aumenta. Em concentrações mais elevadas, ocorre a precipitação do metal na faixa ácida de pH, na forma hidrolizada, pois não há grupos carboxílicos suficientes para complexar todo metal presente. A complexação pelos grupamentos fenólicos, por outro lado, só ocorre na faixa de pHs mais elevados. Em baixas concentrações, como na proporção 1 AF:1/12 Fe^{3+} , ocorre a complexação completa do ferro pelos grupos carboxílicos, impedindo desta forma a precipitação do metal.

CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO

Os resultados indicam que, apesar da simplicidade, o método de análise clássica, utilizado no estudo das características ácidas das SH, mostra resultados muito variados. Os resultados podem não corresponder a valores reais considerando-se a interferência de grupos OH na determinação de acidez carboxílica.

O estudo realizado com as moléculas modelos, em baixa concentração, mostraram que o método de titulação potenciométrica pode ser utilizado para substâncias com uma variada concentração de ácidos, tanto carboxílicos como fenólicos, em diferentes gradientes de acidez, como no caso das SH, pois os valores encontrados correspondem aos reportados na literatura.

Os valores referentes às características ácidas dos AF e AH, extraídos dos manguezais de Itacorubi e de Ratonés, foram semelhantes e mostraram que não há diferença significativa entre a acidez das SH dos dois manguezais. No entanto, há diferença de acidez entre AF e AH, como esperado.

Comparando-se os métodos de tratamento dos dados experimentais da potenciométrie, observou-se uma diferença significativa nos valores de concentrações dos grupos ácidos presentes nas SH, como também, uma diferença nos valores registrados para as constantes de protonação.

O estudo da interação de AF e metais indica que, nas condições experimentais, e acima de pH 5, a interação do AF com o íon cobre é mais forte, se comparado com o íon zinco. A possibilidade de ocorrer a hidrólise do metal em excesso, ou seja, não complexado, e a formação de complexos hidroxido deve ser considerada. Uma avaliação mais criteriosa foi realizada utilizando-se o programa BEST7. No entanto, a baixa concentração e a variedade de espécies formadas dificultam a obtenção de resultados precisos. Porém, de acordo com os resultados, foi observado que na interação de AF e íons cobre há formação de complexos hidroxido.

BIBLIOGRAFIA

- ALEIXO, L. M. & GODINHO, O. E. S.. Discussão sobre o Uso de Funções de Gran Modificadas em Titulações Potenciométricas Ácido-Base: Aplicação à Titulação da Mistura de Ácidos Clorídricos e Cítricos com Base Forte. In: *Química Nova*, 1987, 2, 83-92.
- ALEIXO, L. M., GODINHO, O. E. S. & DA COSTA, W. F.. In: *Anal. Chim. Acta.* 257, 1992, p. 35.
- BAES JR, C. F. & MESMER, R. E.. In: *The Hydrolysis of Cations*, John-Wiley & Sons, Interscience Publication, NY, 1976.
- CABANISS, S. E. & SHUMAN, M. S.. Fluorescence Quenching Measurements of Copper Fulvic Acid Binding. In: *Anal. Chem.*, 1988, 60, 2418-2421.
- CABANISS, S. E. & SHUMAN, M. S.. Reply to Comments on "Fluorescence Quenching Measurements of Copper-fulvic Acid Binding". In: *Anal. Chem.*, 1990, 62, 1526-1528.
- CLAPP, C. E., *et al.*. Isolation, Fractionation, Functionalities, and Concepts of Structures of Soil Organic Macromolecules. In: BECK, A. J. *et al.*, *Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and their Influences on Contaminant Behaviour*, Royal Society of Chemistry, 1993, 29-69.
- CLEVEN, R. F. M. J. & LEEUWEN, H. P. V.. Electrochemical Analysis of the Heavy Metal/ Humic Acid Interaction. In: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1986, 27, 11-28.
- CHRISTMAN, R. F., In: "Symposium on Organic Matter in Natural Waters 1968", Hood, D. W., Ed.; Institute of Marine Sciences, University of Alaska, Occidental Publisher, 1970, 1, 181-198.
- DE NOBILI, M. & CONTIN, M.. Determination of Carboxyl Groups Content in Fulvic Acids by the CTA⁺ (Cetyltrimethylammonium) Method. In: SENESI, N. and

- MIANO, T. M.. *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, Ed. ELSEVIER, 1994, 263-268.
- DE SOUZA SIERRA, M. M., GIOVANELA, M., AREND, K., SZPOGANICZ, B. & VIEIRA, S. M.. Aspectos Estruturais e Físicos-químicos dos Compostos Húmicos de um Manguezal Severamente Perturbado. In: *Atas Colóquio Franco-Brasileiro*. CE/C. 93.0334. BR. 1997, 03, 251-263.
- DUURSMA, E. K.. The Dissolved Organic Constituents of Seawater. In: RILEY, J. P., SKIRROW, G. (eds.). *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, 1965, Vol 1, 433-475.
- EINAX, J. & KUNZE, C.. Complexation Capacity of Aquatic Systems in Dependence on Different Ligands and Heavy Metals - Eletroanalytical Investigations and Statistical Evaluation. In: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 354, 895-899.
- EPHRAIM, J. H., BORÉN, H., PETTERSSON, C., ARSENIE, I. & ALLARD, B.. A Novel Description of the Acid-Base Properties of an Aquatic Fulvic Acid. In: *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23, 356-362.
- EPHRAIM, J. H.. Heterogeneity as a Concept in the Interpretation of Metal Ion Binding by Humic Substances. The Binding of Zinc by an Aquatic Fulvic Acid. In: *Analytical Chimica Acta*, 1992, 267, 39-45.
- GAGOSIAN, R. B. & STUERMER, D. H.. The Cycling of Biogenic Compounds and their Diagenetically Transformed Products in Seawater. In: *Mar. Chem.*, 1977, 5, 605-632.
- GRAN, G.. Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titration. Part II. In: *Analyst*, 1952, 661-671.
- HADZIJA, O. & SPOLJAR, B.. Quantitative Determination of Carboxylate by Infrared Spectroscopy: Application to Humic Acids. In: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, 351, 692-693.
- HARVEY, G. R., BORAN, D. A., CHESAL, L. A. & TOKAR, J. M.. The Structure of Marine Fulvic and Humic Acid. In: *Mar. Chem.*, 1983, 12, 119-132.
- HESKETH, N., JONES, M. N. & TIPPING, E.. The Interaction of Some Pesticides and Herbicides with Humic Substances. In: *Anal. Chim. Acta.*, 1996, **327**, 3, 191-201.
- KERNDORFF, H. & SCHINITZER. Humic and Fulvic Acids as Indicators of Soil and Water Pollution. In: *Water, Air and Soil Pollution*, 1979, 12, 319-329.
- KILLOPS, S. D. & KILLOPS, V. J.. In: *Organic Geochemistry*, John Wiley, NY, 1993, 95-106.

- LAKSMAN, S., MILLS, R., PATTERSON, H. & CRONAN, C.. Apparent Differences in Binding Site Distributions and Aluminum (III) Complexation for Three Molecular Weight Fractions of a Coniferous Soil Fulvic Acid. In: *Anal. Chim. Acta.*, 1993, 282, 101-108.
- LOMBARDI, A. T.. *Caracterização Fluorimétrica da Matéria Orgânica de Origem Natural e sua Complexação com Íons Cobre*. In: Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, SP, 1995, p.133.
- LOVLEY, D. R., COATES, J. D., BLUNT-HARRIS, E. L., PHILLIPS, E. J. P. & WOODWARD, J. C.. Humic Substances as Electron Acceptor for Microbial Respiration. In: *Nature*, 1996, 382, 445-448.
- MACCARTHY, P. & RICE, J. A.. Industrial Applications of Humus: Na Overview. In: SENESI, N. & MIANO, T. M.. In: *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, Ed. Elsevier, 1994, 1209-1223.
- MANAHAN, S. E.. In: *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Michigan, 5^a ed. 1991, 62-63.
- MARTELL, A. E. & MOTEKAITIS, R. J.. In: *Determination and Use of Stability Constants*. VHC Publishers, NY, 1992.
- MASINI, J. C.. The Use of Linear Potenciometric Titration Curves in the Determination of Alkalinity and Acid-base Properties of Diluted Solutions of Humic Substances. In: *Talanta*, 1994, **41**, 8, 1383-1389.
- MATHUTHU, A. S., MARINSKY, J. A. & EPHRAIM, J. H.. Dissociation Properties of Laurentide Fulvic Acid: Identifying the Predominant Acidic Sites. In: *Talanta*, 1994, **42**, 3, 441-447.
- PIISPANEN, J. and LAJUNEN, L. H. J.. Complex Formation Equilibria of Some Aliphatic α -Hydroxycarboxylic Acids. 2. The Study of Copper (II) Complexes. In: *Acta Chemica Scandinavica*, 1995, 49, 241-247.
- RAO, L., CHOPPIN, G. R. & CLARK, S. B.. A Study of Metal-Humate Interactions Using Cation Exchange. In: *Radiochimica Acta*, 1994, 66/67, 141-147.
- RASHID, M. A.. In: *Geochemistry of Marine Humic Compounds*, Springer-Verlag, NY, 1995.
- REY, F., FERREIRA, M. A., FACAL, P. & MACHADO, A. A. S. C.. Effect of Concentration, pH, and Ionic Strength on the Viscosity of Solutions of a Soil Fulvic Acid. In: *Can. J. Chem.*, 1996, 74, 295-299.
- RYAN, D. K. & WEBER, J. H.. Fluorescence Quenching Titration for Determination of Complexing Capacities and Stability Constants of Fulvic Acid. In: *Anal. Chem.*, 1982, 54, 986-990.

- SAAR, R. A. & WEBER J. H.. Lead(II) Complexation by Fulvic Acid: How It Differs from Fulvic Acid Complexation of Copper(II) and Cadmium(II). In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44, 1381-1384.
- SCHNITZER, M., & GUPTA, U. C.. Determination of Soil Organic Matter. In: *Soil Science Society Americ Proceedings*, 1965, 29, 274-277.
- SCHNITZER, M. & KHAN, S. U.. In: *Humic Substances in the Enviroment*. Marcel Dekker Inc., New York, 1972, 327.
- SCHNITZER, M.. Humic Substances: Chemistry and Reactions. In: SCHNITZER, M. & KHAN, S. U.. In: *Soil Organic Matter*, Elsevier, 1978, 1-64.
- SCHULTEN, H. R.. A Chemical Struture for Humic Acid. Pyrolysis-gas Chromatography/mass Spectrometry and Pyrolysis-soft Ionization Mass Spectrometry Evidence. In: SENESI, N. & MIANO, T. M.. In: *Humic Substances in the Global Enviroment and Implications on Human Health*, Elsevier, 1994, 43-56.
- SCHNITZER, M.. A Chemical Struture for Humic Acid. Chemical, 13C NMR, Colloid Chemical, and Electron Microscopic Evidence. In: SENESI, N. & MIANO, T. M., *Humic Substances in the Global Enviroment and Implications on Human Health*, Ed. Elsevier, 1994, 57-69.
- SEYMOUR, M. D., CLAYTON, J. W. & FERNANDO, Q.. Determination of pKa Values of Acid Components in Atmospheric Condensates by Linearization of Segmented Titration Curves. In: *Anal. Chem.*, 1977, 49, 9, 1429-1432.
- SMITH, R. M., MARTELL, A. E. & MOTEKAITIS, R. J.. In: *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database version 1.0*, NIST Standart Reference Database 46, U. S. Department of Commerce, Gaithersburg, USA., 1995.
- SPARKS, D. L.. In: *Soil Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.
- STEVENSON, F. J.. "Biochemistry of the formation of Humic Substances". In: *Humus Chemistry*. N. York, J. Wiley and Sons, 1982. Cap. 8, 195-219.
- SWIFT, R. S.. Molecular Weight, Size, Shape, and Charge Characteristics of Humic Substances: Some Basic Considerations. In: HAYES, M. H. B. *et al.*. *Humic Substances II*, John Wiley & Sons, NY, 1989.
- TAKAMATSU, T. & YOSHIDA, T.. Determination of Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes by Potentiometric Titration and Ion-Selective Electrodes. In: *Soil Science*, 1977, **125**, 6, 377-385.
- VAN DEN HOOP, M. A. G. T., VAN LEEUWEN, H. P., PINHEIRO, J. P., MOTA, A. M. & SIMÕES GONÇALVES, M. de L.. Voltammetric Analysis of the Competition

Between Calcium and Heavy Metals for Completion by Humic Material. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1995, 95, 305-313.

VASCONCELOS, M. T. S. D., MACHADO, A. A. S. C. & REY, F.. Effect of the Concentration on the Complexation of Copper (II)-Ion by a Soil Fulvic Acid. In: *Anales de Química Int. Ed.*, 1996, 92, 243-248.

WARWICK, P., HALL, A. & READ, D.. A Comparative Study Employing Three Different Models to Investigate the Complexation Properties of Humic and Fulvic Acids. In: *Radiochimica Acta*, 1994, **66/67**, 133-140.