



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS
HÚMICAS E OS ÍONS Ca(II), Mg(II) E Mn(II)**

FABIO RENATO PINHEIRO

Florianópolis
Novembro/2010

Fabio Renato Pinheiro

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E OS
ÍONS Ca(II), Mg(II) E Mn(II)**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Bruno Szpoganicz

Florianópolis
11/2010

Fabio Renato Pinheiro

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E OS
ÍONS Ca(II), Mg(II) E Mn(II)**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
Orientador

Prof. Dra. Maria Marta de S. Sierra

Dra. Maryene Alves Camargo

Florianópolis
Novembro/2010

**Dedico este trabalho a toda minha família,
em especial meus pais dona Graça e Renato,
por dedicarem sua vida ao meu bem estar
e felicidade.**

Agradecimentos:

Agradeço aos meus pais e a toda minha família, tios, sobrinhos e irmãos Soraia, Hugo, Rafael, Renata, Egidio e Susana, e outros entes queridos que apoiaram minhas decisões e se preocuparam comigo em cada passo que dava na minha vida.

Agradeço a todos os amigos que fiz durante o curso de química e que foram parte fundamental do meu desenvolvimento como ser humano, Bola Fora, Japa, Pantera, Viéve, Lú Valgas, Olibone, Leonardo, Rene, Joanna, Xitara, Deise, Larissa Ferreira, Rafaella, Marcel, Fran, Franzinha, Andressa, Renatinha, Carolzinha, Fujita, Alessandra, Estela, Taisa, Jaque Ramos, Mari Sanches, Tiaguinho, Cezinha, Gabriel, Binho, Juliano Vicente, Maressa, Latino, Everton, Ivan, Vicente, Cardoso, Phelps, Joyce, Franco, o pessoal do Labselen, Frizon, Cabelo, Galletto, Vanessa, Bolachinha e o Braga, que acreditou em mim quando ninguém mais o fazia.

Em especial, agradeço a Dai Gris que com muita paciência tem me apoiado e emprestado seu caderno nessa reta final de curso, e o Mansinho, pela ajuda no IV e... por ser mansinho também.

Ao pessoal do laboratório de Equilíbrio Químico, Anderson, Ana Paula, Suéli, Camila, Bruna, Mari, Thiago, sem esquecer da Neiva com sua cooperação, e a Fabi que me ajudou com as amostras de IV.

Agradeço imensamente, infinitamente ao Prof. Bruno, que com uma paciência maior que o universo, tornou possível eu estar realizando este trabalho de conclusão de curso. Agradeço eternamente sua confiança e dedicação.

A alguns professores da UFSC que me fizeram acreditar que seria capaz de enfrentar meus medos e quebrar barreiras, além de contribuir com seu conhecimento.

Aos meus amigos Karol, Gaby, Rafael Souza, que mesmo longe estavam bem perto.

A Família Hinkel, que me recebeu como um filho, Tia Julia, Tio Nilto, Aline, Max e em especial o Julio que foi um verdadeiro irmão por todos esses anos.

Agradeço a todos que comigo riram e choraram, se divertiram e se entristeceram, estudaram e fizeram festa e as garotas que me fizeram feliz.

À UFSC pela vida que me proporcionou.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	12
3 OBJETIVOS.....	18
4 METODOLOGIA.....	19
4.1 Potenciometria.....	19
4.2 Espectroscopia de Infravermelho.....	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
5.1 Titulações potenciométricas.....	21
5.1.1 Sistema AH-Mg(II)	22
5.1.1 Sistema AH-Ca(II)	23
5.1.1 Sistema AH-Mn(II)	24
5.2 Espectroscopia Infravermelho.....	25
5.2.1 IV Sistema AH-Ca(II).....	26
5.2.2 IV Sistema AH-Mg(II)	27
5.2.3 IV Sistema AH-Mn(II)	28
6 CONCLUSÕES.....	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 Estrutura bidimensional do ácido húmico elaborado por Schnitzer.....	13
FIGURA 1 Estrutura de alguns grupos presentes na estrutura do AH.....	13
Figura 2. Espectros da região do infravermelho dos complexos de AH (a) com (b) Fe(III), (c) Cu(II) e (d) Cd(II).....	16
Figura 3 Curvas de titulação do AH isolado e com os íons Ca(II), Mg(II) e Mn(II)..	21
Figura 5. Diagrama de espécies do sistema Mg(II)-AH em função dos valores de pH. (0,050g de AH e 0,0378 mmol de Mg(II) em 40,0 mL de água).	22
Figura 6. Interações detectadas no sistema Ca(II)-Ácido Húmico em função do pH. (0,050g de AH e 0,03010 mmol de Ca(II) em 40,0 mL de água).	23
Figura 7. Diagrama de espécies do sistema Mn(II) - AH em função do pH. (0,050g de AH e 0,03836 mmol de Mn(II) em 40,0 mL de água).....	25
Figura 8. Espectros de infravermelho para o sistema Ca(II) – AH, em três faixas de pH distintas.....	26
Figura 9. Espectros de infravermelho para o sistema Mg(II) – AH, em três faixas de pH distintas.....	27
Figura 10. Espectros de infravermelho para o sistema Mn(II) – AH, em três faixas de pH distintas.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS

SH- substâncias húmicas (SH)

AH- ácidos húmicos (AH)

MO- matéria orgânica (MO)

Carbox- grupo carboxílico

Cat- grupo catecol

Fta- grupos ftálicos

Sal- grupo salicílico

RESUMO

As substâncias húmicas (SH) exercem um papel importante na natureza, pois controlam as propriedades físico-químicas dos solos. Ajudam a controlar a disponibilidade de metais no ambiente para as plantas pois interagem com metais para formar complexos estáveis. Neste trabalho foram realizados estudos das interações dos íons Ca(II), Mg(II) e Mn(II) com ácidos húmicos (AH), por titulações potenciométricas, utilizando-se a espectroscopia de infravermelho na identificação dos possíveis grupos que possam interagir com os cátions em presença de ácido húmico. A interação do Ca(II) é mais fraca, mas aumenta com o aumento do pH, interagindo principalmente com os grupos carboxílico e salicílico. A interação Mg(II) é maior em pH neutro, onde ele se apresenta coordenando com o grupo carboxílico. Em valores de pH alcalinos, ele precipita na forma de hidróxido de magnésio. O íon Mn(II) em meio ácido não interage com as SH. Ele começa a interagir em meio ácido, aumentando essa interação em meio neutro e alcalino com os grupos fenol, catecol e salicílico.

Palavras-chave: Acido humico,

1. INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas (SH) exercem um papel importante na natureza, pois controlam as propriedades físico-químicas dos solos. Cabe às substâncias húmicas funções como retenção de água, retenção de calor, controle de erosão, fornecimento de nutrientes às plantas, entre outras.¹

Com o crescente desenvolvimento da indústria mundial, muitos resíduos químicos de certos metais são despejados no meio ambiente sem nenhum tipo de tratamento. Esses resíduos reagem rapidamente com os compostos químicos naturais. Devido esse fato, é de suma importância entender os processos de interação entre os componentes da natureza e os metais de forma geral.²

As SH ajudam a controlar a disponibilidade de metais no solo para as plantas. O fator que define esta característica é a capacidade das SH interagirem com metais para formar complexos estáveis.¹ Metais menos necessários para as plantas são retidos na forma de complexos. E metais necessários às plantas ficam disponíveis, sem necessariamente estarem complexados. Quando isto ocorre, formam complexos lábeis.

Tanto cálcio como magnésio são metais alcalinos terrosos e estão amplamente presentes no solo. Ambos estão envolvidos em processos de transporte e são componentes do sistema de fotossíntese das plantas.³ As plantas absorvem esses nutrientes através de um sistema de troca na superfície das suas raízes. Elas liberam íons H^+ no solo que substituem os íons metálicos $Ca(II)$ e $Mg(II)$ complexados nas SH. Esses íons são então absorvidos pelas raízes por fluxo de massa.⁴ Contudo, eles são facilmente lixiviados, ou seja, são retirados do solo por meio de irrigação ou chuva em excesso, por serem altamente solúveis em água. As SH exercem o papel de reter esses metais na forma de íons, tornando-os disponíveis para as plantas.

O manganês é considerado um micronutriente, pois as plantas necessitam apenas de uma pequena quantidade desse metal, que está envolvido na ativação de enzimas respiratórias nas plantas.⁵ Contudo, um excesso desse metal pode prejudicar o crescimento dos vegetais. Elevadas concentrações de manganês na agricultura podem interferir na absorção, translocação e utilização de outros metais

como cálcio e magnésio, por exemplo. Essa competição pode ser causada pelo fato de as SH interagirem com o Mn(II), pois a formação do sistema de coordenação AH-Mn(II) impede a formação dos sistemas contendo AH com os outros cátions.

Neste trabalho foram realizados estudos das interações dos íons Ca(II), Mg(II) e Mn(II) com ácidos húmicos (AH), por titulações potenciométricas, utilizando-se também a espectroscopia de infravermelho na identificação dos possíveis grupos que possam interagir com os cátions em presença de ácido húmico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

As SH são provenientes da matéria orgânica (MO) decomposta no solo. A MO é constituída de resíduos, biomassa microbiana, compostos orgânicos solúveis em água e matéria orgânica estabilizada, conhecida como húmus.⁶ A degradação das biomoléculas provocada por atividade química ou biológica no solo gera resíduos que, após reações de rearranjos, formam as SH.

A estrutura molecular das SH não está bem definida, pois depende da matéria da qual é formada.⁷ Cada região no globo possui solos com características próprias, como, por exemplo, a escassez ou o excesso de determinado composto. Isso reflete na degradação da MO, que altera a estrutura da SH formada.

As SH podem ser divididas em três partes que se diferenciam pela solubilidade em água. A fração solúvel em água em qualquer faixa de pH é conhecida como ácido fúlvico (AF). A fração solúvel apenas em faixa de pH básico é conhecida como ácido húmico. E por último a humina, que é a fração insolúvel, tanto em condições ácidas quanto básicas.⁶

Há mais de 200 anos as SH têm suas características e propriedades estudadas.¹ Stevenson menciona em seu livro que os primeiros experimentos envolvendo SH foram realizados por Achard, em 1786. Ele extraiu turfa, um material de origem vegetal encontrado no solo, com solução básica e obteve um precipitado amorfo escuro, assim que acidificado. Este material solúvel em base e insolúvel em água, mais tarde foi definido como ácido húmico.⁶ Desde então, vários trabalhos têm sido realizados buscando o entendimento tanto das suas características físico-químicas como também da sua estrutura, grupos funcionais e interações com diversos materiais.

Schnitzer estudou a composição e a estrutura química dos AH.⁸ A composição depende da origem, mas geralmente fica nas faixas de 53,8-58,7% de carbono, 32,8-38,3% de oxigênio, 3,2-6,2% de hidrogênio e 0,8-4,3% de nitrogênio. A estrutura sugerida para os AH está ilustrada na Figura 1.

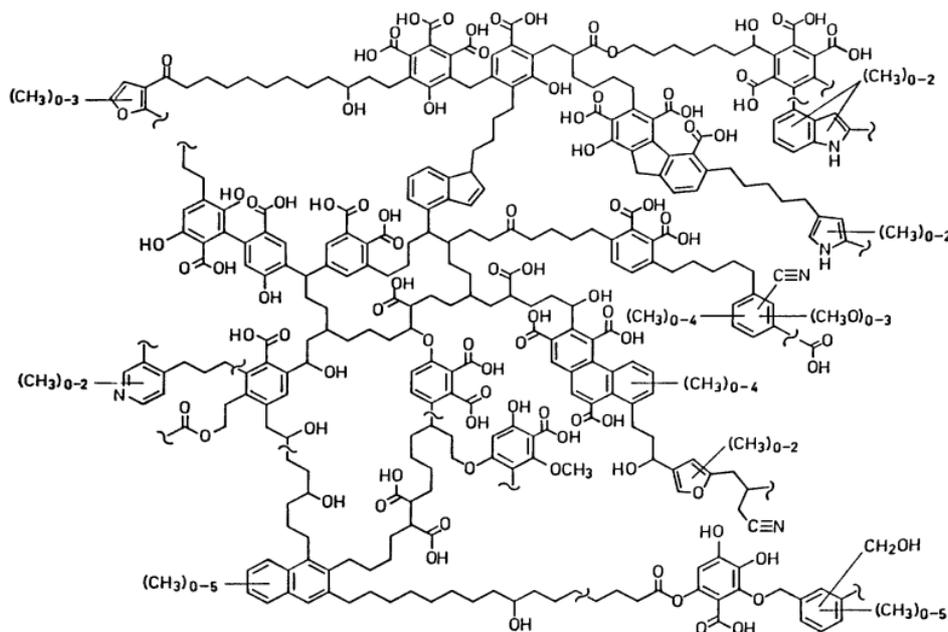


Figura 4. Estrutura bidimensional do ácido húmico elaborado por Schnitzer⁸.

Observando a Figura 1, nota-se grande quantidade de grupos hidroxila, carboxila (carbox), catecol(cat), fenol, ftálico(fta) e salicílico(sal), entre outros, que fazem com que as SH assumam comportamento polieletrólítico. A estrutura dos grupos ftálico, salicílico e catecol estão ilustrados na figura 2. Esses sítios são os responsáveis pela formação de compostos de coordenação com os metais. Como cada SH possui uma estrutura própria, esses grupos podem variar em quantidade relativa, ou seja, pode haver maior quantidade de um tipo de sítio em determinada SH.⁹



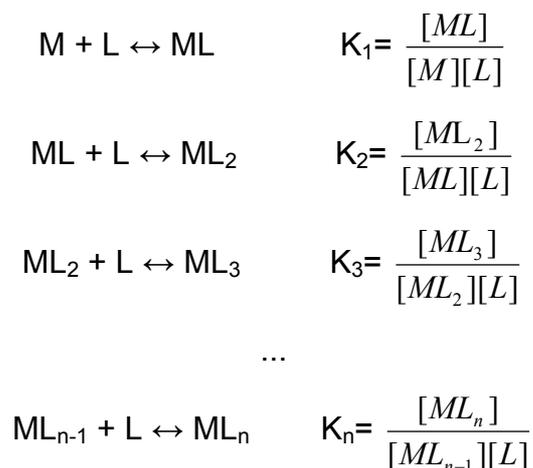
Figura 5 Estrutura de alguns grupos presentes na estrutura do AH

Estudos realizados por Piccolo mostram evidências que as SH devem ser consideradas como associações supramoleculares de moléculas heterogêneas e relativamente pequenas decorrentes da degradação e decomposição de material biológico.¹⁰ Um aspecto importante da conformação supramolecular húmica é estar estabilizada principalmente por forças fracas dispersivas, em vez de ligações

covalentes. Interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio são responsáveis pelo grande tamanho molecular aparente das SH.

As SH contendo vários sítios de coordenação formam complexos com íons metálicos envolvendo ligações covalentes de coordenação com maior ou menor caráter iônico. Para formar um composto de coordenação, um ligante deve doar um ou mais pares de elétrons ao íon metálico. A quantidade de pares de elétrons define se ele é monodentado (um par), di, tri, tetra, ou de modo geral, polidentado.⁷

O estudo dos complexos envolve a afinidade que um ligante apresenta para com o íon metálico.¹¹ Esta informação pode ser obtida calculando-se as constantes de formação dos complexos (K_f), através das equações, como mostrado abaixo, na sua forma genérica, sendo L o ligante e M o metal:



Essas constantes servem para entender a estrutura e reatividade do complexo, uma vez que em determinado composto, a entrada do primeiro ligante, quando possível, influencia na entrada do ligante seguinte. Quando o interesse é calcular a concentração final do produto, usa-se a constante de formação global (β_n):

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

que também pode ser obtida através do produto das constantes parciais de formação do complexo:

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

Essas constantes são fundamentais para se ter um entendimento do funcionamento do mecanismo de formação, da quantidade de produto formado e da viabilidade da formação desse complexo.

Uma forma de prever a estabilidade de um complexo é em termos de ácido e base de Lewis. Um ácido de Lewis é definido como um aceptor de elétrons. E uma base de Lewis um doador de elétrons. Os metais geralmente são ácidos de Lewis e os ligantes são bases de Lewis. Através da classificação de Pearson, que define que ácidos duros formam complexos mais estáveis com bases duras e ácidos moles com bases macias, podemos prever a estabilidade do complexo.¹¹ Ácidos e bases moles são mais polarizáveis, prevalecendo um caráter mais covalente nas interações. Já nas ligações envolvendo um metal duro e uma base dura, predominam as interações eletrostáticas. E podem ser descritas como interações iônicas. O Ca(II), Mg(II) e Mn(II) são ácidos duros, e os grupos funcionais contidos no ácido húmico, como os íons carboxilatos, e fenóis são bases duras.

Sierra e colaboradores realizaram a caracterização do AH através de potenciometria, no intuito de testar o software BEST7.¹² Inicialmente, foram testadas amostras contendo ácidos benzeno-carboxílicos. Os resultados obtidos foram satisfatórios, apresentado teores de acidez e pKa's bem próximos aos valores de moléculas mais simples, comprovando a validade do método. Com as SH foi possível detectar dois sítios, sendo o primeiro atribuído ao carboxílico e o segundo aos grupos fenólicos. Os valores de acidez foram muito uniformes para o conjunto das amostras estudadas, e eles estavam dentro da faixa normalmente mostrada na literatura para as SH provenientes de ambientes diferentes. Os valores de pKa, em média, de grupos carboxílicos SH variou 5,51-5,99, os valores mais elevados, em geral, sendo em relação a AH, provavelmente devido à maior densidade eletrônica nessas moléculas, em comparação com AF. Os valores de pKa dos grupos fenólicos variaram 9,09-9,85, sendo a média perto do pKa da primeira desprotonação do catecol (9,30).

Diversos estudos de equilíbrio das interações entre substâncias húmicas estão sendo desenvolvidos atualmente. Costa e colaboradores realizaram estudos de interações entre o ácido húmico (Aldrich) e os íons metálicos Zn(II) e Cu(II) através de titulação potenciométrica, espectroscopia no infra-vermelho e fluorescência.¹³ As

constantes foram calculadas e concluiu-se que os grupos catecol, salicílico e ftálico são os grupos mais presentes na coordenação com os íons metálicos Zn(II) e Cu(II).

Hering e colaboradores realizaram estudos da complexação de AH com os íons Ca(II) e Cu(II) por titulação potenciométrica.¹⁴ Neste trabalho, os resultados das titulações de AH com cada íon metálico foram consistentes com um modelo de sítio de ligação metal-ligante simples, onde a interação determinada representa uma média de todas as possíveis. Nas titulações feitas na presença de Zn(II) com excesso de Ca(II), não foi observado efeito competitivo do íon Ca(II), previsto por esse modelo. Diferentes sítios de ligação devem estar envolvidos nas ligações com os íons cálcio(II) e cobre(II), ou um outro mecanismo de ligação diferente do modelo simples deve ser predominante.

Barros e colaboradores realizaram estudos de infravermelho das interações entre AH e os íons Fe(III), Cd(II) e Cu(II).¹⁵ Foi constatado que grupos carboxílicos desempenham papel crucial na complexação desses íons metálicos. A presença dos metais diminuiu a intensidade das bandas de COOH a 1720cm^{-1} e 1254cm^{-1} em relação às de 1600cm^{-1} e 1380cm^{-1} atribuídas ao estiramento de íons carboxilatos. Os espectros estão ilustrados na Figura 2.

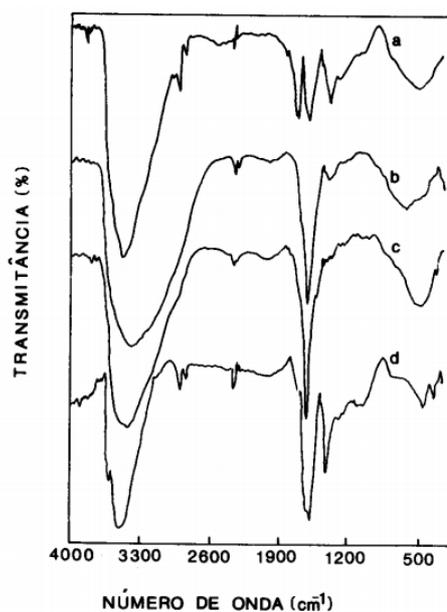


Figura 6. Espectros da região do infravermelho dos complexos de AH (a) com (b) Fe(III), (c) Cu(II) e (d) Cd(II)

Xiao-Qiao Lu ¹⁶ e colaboradores realizaram estudos de substâncias húmicas com Mn(VII) através de espectroscopia de UV-Visível e de ressonância paramagnética eletrônica. O permanganato de potássio reagiu rapidamente com as SH, sendo reduzido de Mn(VII) a Mn(II). Os grupos fenólicos provavelmente estão envolvidos nesse processo como uma reação similar que ocorre com fenóis simples como fenol e catecol. O Mn(II) interage diretamente com os grupos aniônicos carboxilados das SH. A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica revelou que o Mn(II) forma complexos de esfera externa com substâncias húmicas, ou seja: uma estabilidade menor, se comparada a outros íons metálicos bivalentes. A estabilidade dos complexos de spin alto formados por um íon metálico bivalente da primeira linha dos metais de transição, segue em geral a série de Irving-Williams:¹¹ Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) < Zn(II).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral: Estudar a afinidade de íons metálicos Mg(II), Mn(II) e Ca(II) por substâncias húmicas.

3.2 Objetivos Específicos:

- Análise por espectroscopia de infra-vermelho em fase sólida dos possíveis grupos que interagem com Mg(II), Mn(II) e Ca(II).
- Quantificar por titulação potenciométrica as interações dos ácidos húmicos com Mg(II), Mn(II) e Ca(II), com suas respectivas constantes de formação.

4. METODOLOGIA

4.1 Titulações potenciométricas

O método de potenciometria consiste na diferença entre o potencial da solução que depende da sua concentração e um eletrodo de referência, com potencial constante. Essa diferença é obtida através da equação de Nerst mostrada pela equação 1:

$$U = U_0 + \frac{2,303.RT}{z_i.F} \cdot \log a_i = U_0 + U_N \cdot \log a_i$$

Onde U é o potencial médio entre o eletrodo indicador e o de referência, U_0 é o potencial padrão de medida, R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta em Kelvin, z_i é a carga do íon analisado, F a constante de Faraday, a_i é a atividade do íon, U_N é a inclinação da reta da equação de Nerst (Slope de Nerst) e 2,303 é o fator de conversão para o logaritmo de base dez. A inclinação de Nerst (U_N) especifica o valor teórico da inclinação da reta. Corresponde à mudança do potencial causada pela mudança na atividade a_i pelo fator de dez. Depende da temperatura e da carga z do íon analisado. Os cálculos são feitos pelo próprio titulador automático.

Todas as titulações potenciométricas dos ácidos húmicos (Aldrich) foram realizadas na ausência e presença dos íons Mg(II), Mn(II) e Ca(II), para poder calcular as constantes dos equilíbrios detectados. As titulações foram realizadas em um titulador automático (Titrino Plus 350, da Metrohm), equipado com um eletrodo combinado Ag/AgCl. Antes de cada titulação, o eletrodo foi calibrado com uma solução diluída de HCl (0,01 mol/L, $\mu=0,100$ (KCl)), de forma que se possa ler diretamente valores de $-\text{Log}[\text{H}^+]$. Amostras de ácido húmico foram diluídas em água bidestilada (na presença de KMnO_4) em uma célula termostatizada à 25,0 °C. Todo experimento foi feito em atmosfera inerte mantida com argônio.

Os cálculos das constantes de equilíbrio foram realizados com a ajuda do programa BEST7, que vem sendo usado com sucesso para o cálculo de constantes de equilíbrios em matrizes complexas.^{17,18,19}. O BEST7 é utilizado para computar as curvas de titulação a partir de dados obtidos das titulações potenciométricas. Ele minimiza o desvio padrão entre os valores de pH calculado e observado de toda curva de titulação. Essa minimização é realizada através da variação manual ou

automática das constantes selecionadas. Além disso, um ajuste mais preciso é possível através da minimização do desvio padrão pela variação de quaisquer dos parâmetros de entrada nos quais definem a forma matemática da curva de titulação.

O programa SPECIES permite calcular a distribuição das espécies a partir das constantes de equilíbrio conhecidas, em função do pH. O arquivo de entrada desse programa é constituído pelo arquivo de saída do programa BEST7, que contém todas as constantes de equilíbrio conhecidas e aquelas que foram calculadas.

4.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

As amostras isoladas de 1 mg de AH foram prensadas em pastilhas com 100 mg de KBr para a análise. As amostras do AH com os íons metálicos foram ajustadas em três faixas de pH diferentes (uma básica, uma intermediária e uma ácida). As amostras foram feitas em solução aquosa, adicionando cada solução dos íons metálicos, sendo em seguida liofilizadas e o 1mg do pó resultante foi prensado com 100mg de KBr para a análise feita no espectrômetro de IV da marca Varian modelo 3100 FT-IR Excalibur Series situado no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (Lacfi). Foram observados os deslocamentos das bandas características, comparando com os resultados potenciométricos, verificando as interações detectadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Titulações Potenciométricas

Os resultados obtidos das titulações do AH na presença e ausência dos metais estão ilustrados na figura 4. Pode-se observar que há pouca alteração nas curvas do AH e do AH com Mg(II) e Ca(II) o que mostra que as interações entre AH e esses metais são fracas. Contudo a curva referente à titulação do AH com o Mn(II) mostra um gasto maior de titulante, devido à uma maior interação entre AH e o ion Mn(II).

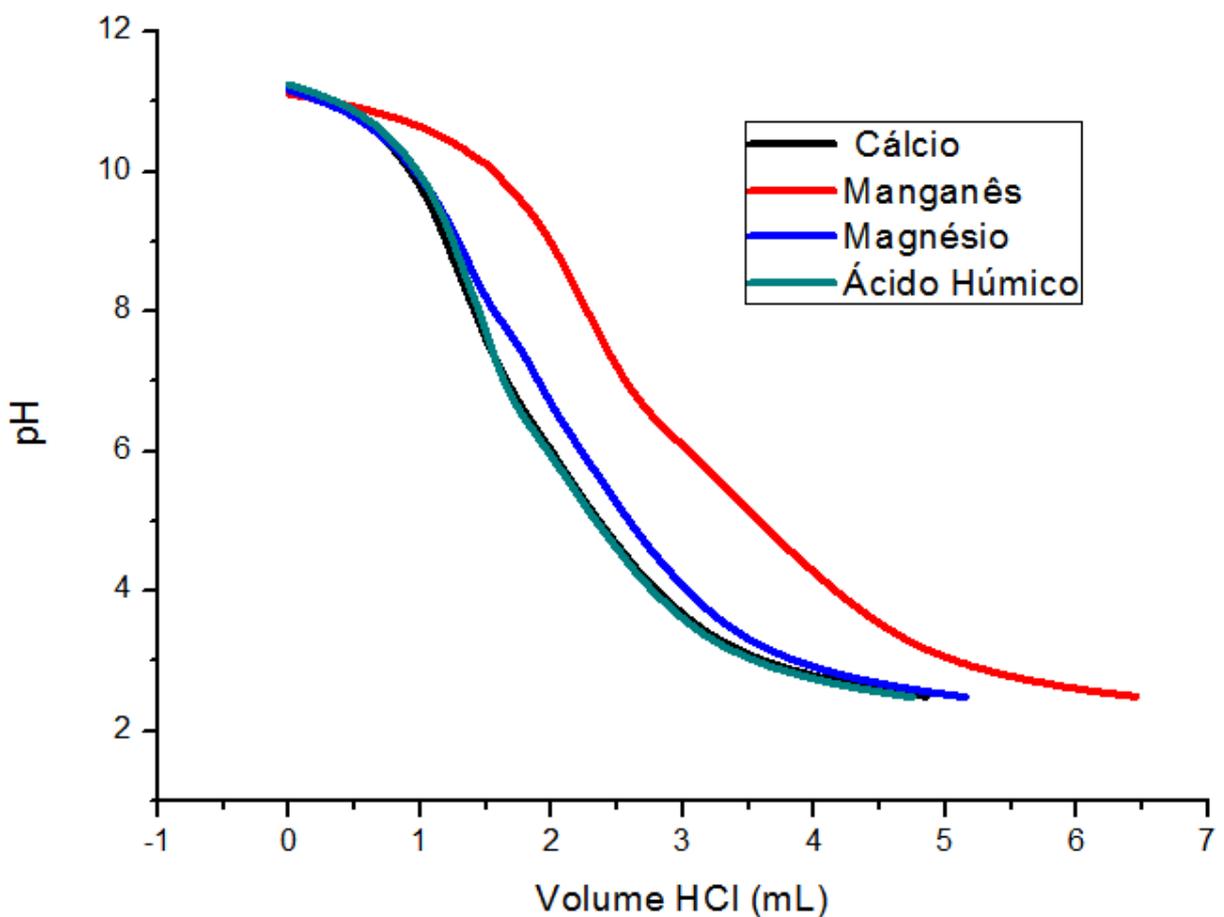


Figura 7 Curvas de titulação do AH isolado e com os íons Ca(II), Mg(II) e Mn(II).

5.1.1 Sistema AH-Mg(II)

As constantes calculadas através do programa BEST7 referentes ao sistema AH-Mg(II) estão listadas na tabela 1. Esses valores foram introduzidos no programa SPECIES que calculou a distribuição de espécies detectadas em função do pH. Os resultados estão ilustrados na figura 5.

Tabela 1. Log K para as interações de Mg(II)-Ácido Húmico, medidas a 25,00°C e $\mu=0,100$ (KCl).

Quociente	Log K
$[Mg(fenol)^+] / [Mg^{2+}][fenol^-]$	4,85
$[Mg(carboxílico)^+] / [Mg^{2+}][carboxílico^-]$	4,49
$[Mg(fta)] / [Mg^{2+}][fta^{2-}]$	3,26
$[Mg(fta)_2^{2-}] / [Mg(fta)][fta^{2-}]$	7,75

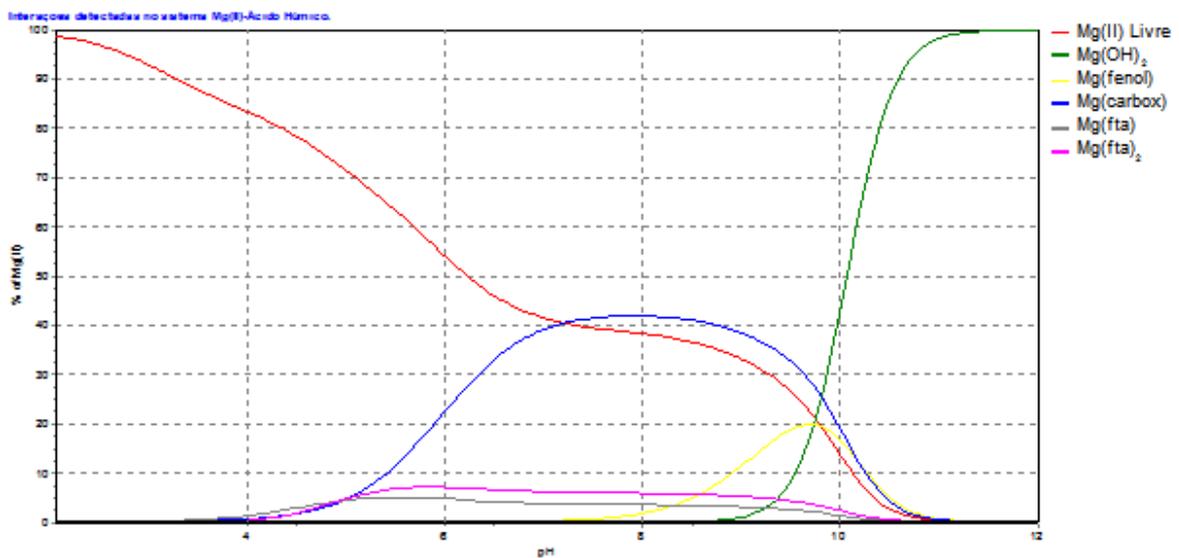


Figura 5. Diagrama de espécies do sistema Mg(II)-AH em função dos valores de pH. (0,050g de AH e 0,0378 mmol de Mg(II) em 40,0 mL de água).

De acordo com a figura 5, o Mg(II) começa a coordenar o AH a partir do pH 4, interagindo com os grupos carboxílico na proporção 1:1 (este chegando a mais de

40% em pH 8) e 2:1 (ligante/metálico), e também com o grupo ftálico. Observa-se a partir de pH 8 uma interação do íon metálico com o grupo fenol. Acima de pH 9 ocorre a formação de $Mg(OH)_2$ que predomina em valores de pH acima de 9,8, quando o íon $Mg(II)$ deixa de interagir com o AH.

5.1.2 Sistema AH-Ca(II)

Os resultados obtidos da titulação do AH com o íon $Ca(II)$ através do BEST7 estão listados na tabela 2. As constantes calculadas foram utilizadas no programa SPECIES para a obtenção do diagrama de todas as espécies formadas em função do pH.

Tabela 2. Log K para as interações de $Ca(II)$ -Ácido Húmico, medidas a 25,00°C e $\mu=0,100$ (KCl).

Quociente	Log K
$[Mg(carbox)^+] / [Mg^{2+}][carbox^-]$	4,40
$[Ca(fenol)^+] / [Ca^{2+}][fenol]$	4,13
$[Mg(Hsal)^+] / [Mg^{2+}][Hsal]$	4,02

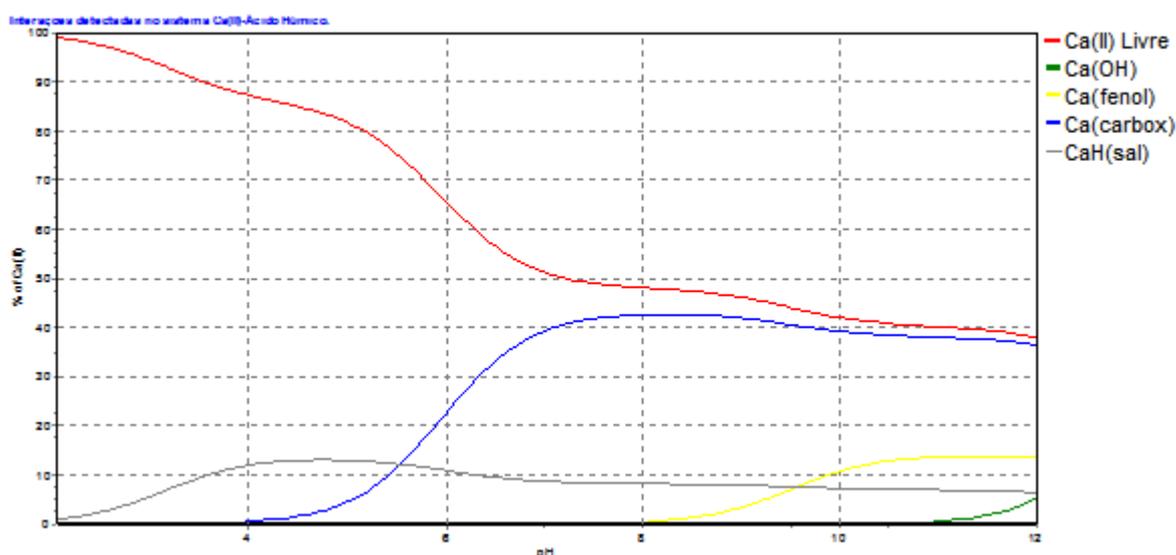


Figura 6. Interações detectadas no sistema $Ca(II)$ -Ácido Húmico em função do pH. (0,050g de AH e 0,03010 mmol de $Ca(II)$ em 40,0 mL de água).

Analisando a figura 6, nota-se que o cálcio interage ainda menos com o AH se comparado com o íon Mg(II). Mas ainda sim, o Ca(II) forma complexo com o AH, em meio ácido interagindo fracamente com o grupo salicílico protonado, que chega a ter em torno de 10% do íon Ca(II) da solução. A partir de pH 4, o Ca(II) começa a interagir com o grupo carboxílico, sendo o principal grupo complexante com Ca(II).

5.1.3 Sistema AH-Mn(II)

As constantes dos equilíbrios das interações calculadas pelo programa BEST7, referente ao sistema Mn(II) – AH, estão listadas na tabela 3. Esses valores foram utilizados para calcular as espécies presentes em solução nesse sistema, com a ajuda do programa SPECIES. O resultado está apresentado na figura 7.

Tabela 3. Log K para as interações de Mg(II)-Ácido Húmico, medidas a 25,00°C e $\mu=0,100$ (KCl). $\mu=0,100$ (KCl).

Quociente	Log K
$[\text{Mn}(\text{fenol})^+]/[\text{Mn}^{2+}][\text{fenol}^-]$	6,88
$[\text{Mn}(\text{carboxílico})^+]/[\text{Mn}^{2+}][\text{carboxílico}^-]$	3,02
$[\text{Mn}(\text{catecol})_2]/[\text{Mn}^{2+}][\text{catecol}^{2-}]^2$	17,40
$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{sal})][\text{H}^+]/[\text{Mn}][\text{sal}]$	-0,056
$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{sal})_2] / [\text{Mn}(\text{OH})(\text{sal})][\text{sal}]$	6,40

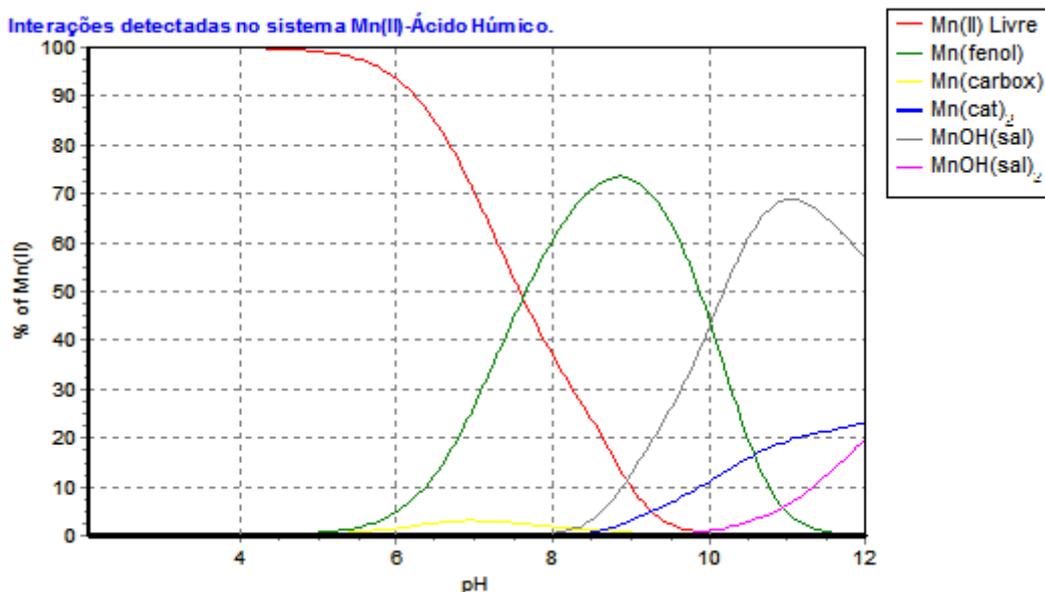


Figura 7. Diagrama de espécies do sistema Mn(II) - AH em função do pH. (0,050g de AH e 0,03836 mmol de Mn(II) em 40,0 mL de água).

Observando a figura 7, conclui-se que o íon Mn(II) interage mais fortemente com o AH do que os outros íons contidos nesse estudo, em meio neutro e alcalino. A partir do pH 6 o Mn(II) começa a interagir com o grupo fenol, e esta interação é máxima em pH 8,8, envolvendo mais de 70% do Mn(II) disponível na solução. Nesse intervalo de pH, o íon metálico interage fracamente com o grupo carboxílico. Em valores de pH mais alcalinos, a interação com o grupo fenólico diminui, cedendo espaço para as interações com os grupos catecol e salicílico. Nessas interações o Mn(II) apresenta uma hidroxila associada, proveniente da dissociação de uma molécula de água coordenada

5.2 Caracterização por IV

Os estudos de IV não mostram a complexação dos íons metálicos com o AH com grande clareza (figuras 8, 9 e 10). As interações não ficaram tão evidentes, contudo algumas conclusões podem ser tiradas. Um pico largo pode ser visto em 3400 cm^{-1} devido ao estiramento axial dos grupos OH (carboxílicos, fenol, catecol e

salicílico). Os picos entre 2915 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} são devido ao estiramento CH_2CH_3 , e em 1680 cm^{-1} há um pico devido ao estiramento COO^- desprotonado. Para cada sistema, os espectros estão ilustrados a seguir.

5.2.2 IV Sistema AH-Ca(II)

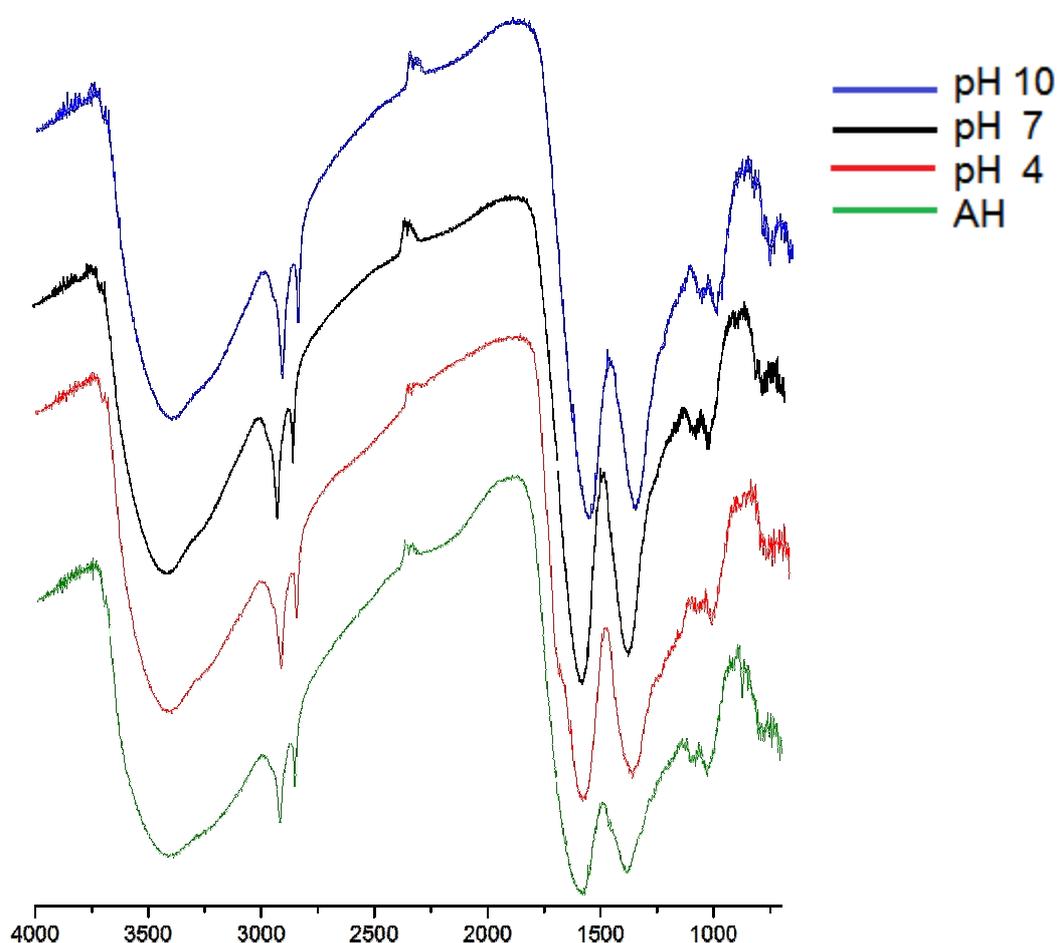


Figura 8. Espectros de infravermelho para o sistema Ca(II) – AH, em três valores de pH.

A complexação do metal é fracamente evidenciada através do aumento da intensidade do pico em 1680 cm^{-1} , atribuído ao estiramento assimétrico dos grupos COO^- . Para o sistema AH - Ca(II), a intensidade do pico é maior na faixa de pH

neutro e alcalino, indicando a coordenação do íon metálico com o grupo carboxílicos (carboxílicos e salicílico).

5.2.1 IV Sistema AH-Mg(II)

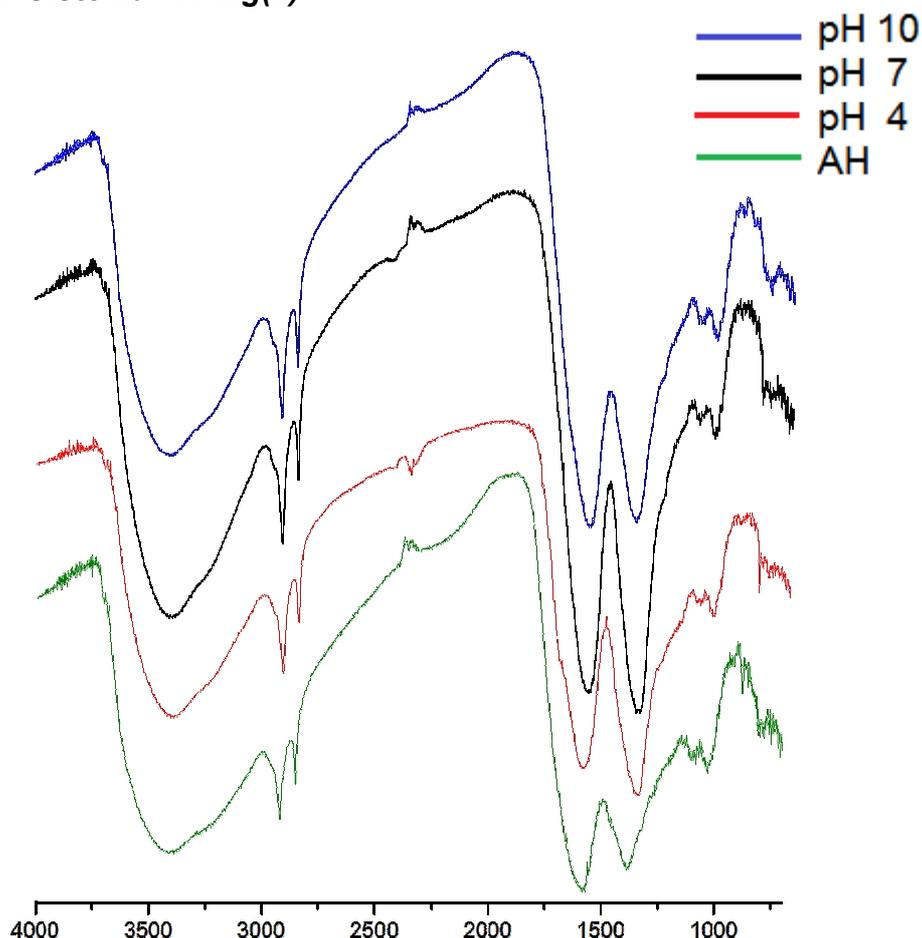


Figura 9. Espectros de infravermelho para o sistema Mg(II) – AH, em três faixas de pH distintas.

A complexação do íon Mg(II) é evidenciada através do aumento da intensidade do pico em 1680 cm⁻¹, atribuído ao estiramento assimétrico do grupo COO⁻, como pode ser observado na figura 9. Esse aumento confirma os resultados de equilíbrio, mostrado na figura 5, onde o íon magnésio tem o máximo de interação com o grupo carboxílico em pH neutro.

5.2.3 IV Sistema AH-Mn(II)

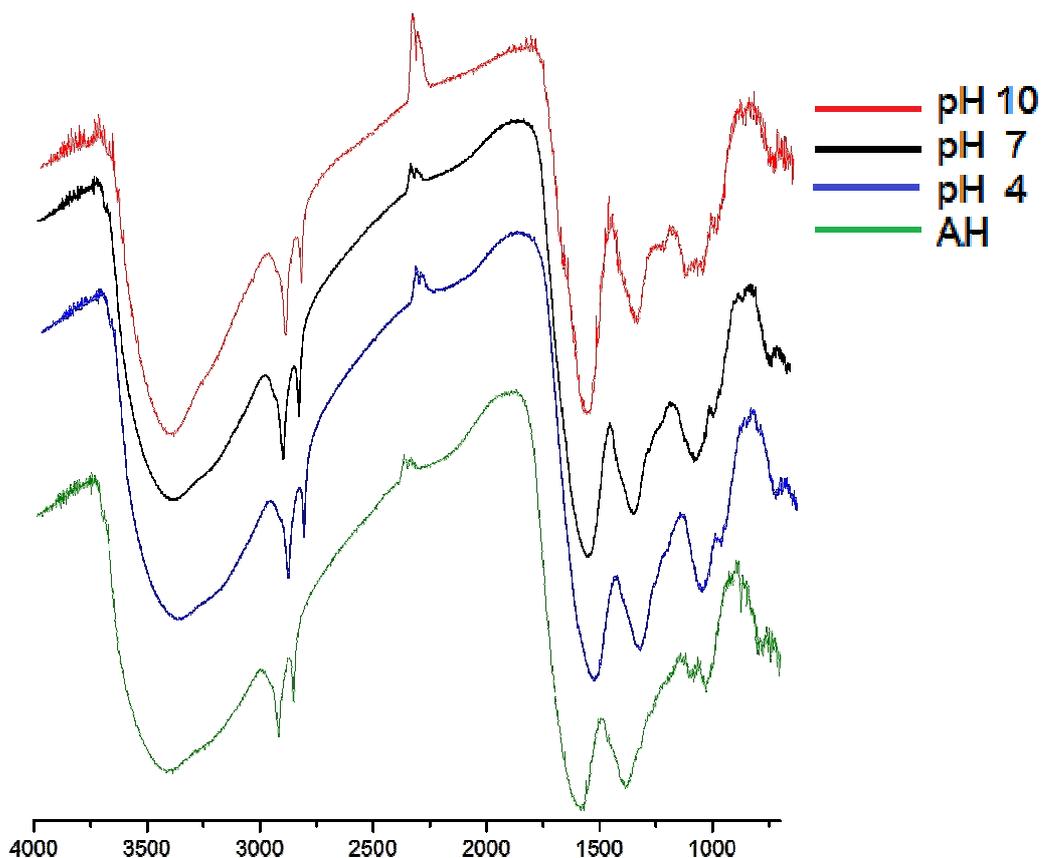


Figura 10. Espectros de infravermelho para o sistema Mn(II) – AH, em três faixas de pH distintas.

Pode-se observar a complexação do metal através do aumento da intensidade do pico em 1680 cm^{-1} , atribuído ao estiramento assimétrico dos grupos COO^- na faixa de pH básico. Nessa faixa de pH o manganês está interagindo principalmente com o grupo salicílico (75%), $\text{MnOH}(\text{sal})$ e $\text{MnOH}(\text{sal})_2$, (figura 7). Observa-se também um crescimento da banda larga em 3400 cm^{-1} em pH alcalino, indicando a coordenação do metal com os grupos salicílico e catecol.

6. CONCLUSÕES

Conclui-se que os íons Ca(II), Mg(II) e Mn(II) interagem com o ácido húmico, sendo que o íon manganês interage melhor, seguido do magnésio e por último. Essas interações ocorrem de forma diferente para cada metal. A interação do Ca(II) em geral é fraca, mas aumenta com o aumento do pH, interagindo principalmente com os grupos carboxílico e salicílico.

A interação do magnésio é maior em pH neutro, onde ele se apresenta interagindo com o grupo carboxílico. Em valores de pH alcalinos, ele precipita na forma de hidróxido de magnésio.

O íon Mn(II) em meio ácido não interage com as SH. Ele começa a interagir em meio ácido, aumentando essa interação em meio neutro e alcalino com os grupos fenol, catecol e salicílico.

Aparentemente se a concentração de manganês for mantida baixa, ele não compete com os íons cálcio e magnésio, pois tem preferência por grupos diferentes que interagem preferencialmente com os íons magnésio e cálcio. Contudo, um excesso de manganês pode deslocar o equilíbrio, impedindo a coordenação entre SH e Ca(II) e Mg(II).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. In: Introdução a Química Ambiental. Porto Alegre: Bookman, 154 p, 2004.
- 2 – ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. Substâncias húmicas aquáticas interações com espécies metálicas. São Paulo: Ed. UNESP, 120 p, 2003.
- 3 - LARCHER, W. Ecofisiologia Vegetal. São Carlos: RIMA, 528 p,2004.
- 4- RUIZ, H.A.; MIRANDA, J. & CONCEIÇÃO, J.C.S. Contribuição dos mecanismos de fluxo de massa e de difusão para o suprimento de K, Ca e Mg a plantas de arroz. R. Bras. Ci. Solo, 23:1015-1018, 1999.
- 5 – HUANG, B. Plant-Environment Interactions, Boca Raton: CRC Press, 3870 p, 2006.
- 6 – STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York: J. Wiley, 1994. 496 p.
- 7 – SILVA, M.R. Estudos potenciométricos e fluorimétricos dos equilíbrios ácido-básicos e da complexação de metais com o Obisdien e as substâncias húmicas. Contaminação pelos metais em sedimentos da Ilha de Santa Catarina (Brasil). PhD Thesis, Universidade Federal de Santa Catarina. 1996.
- 8 - SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (Eds.). Soil organic matter. Amsterdam: Elsevier Publishing Co., 1978. p. 1-64.
- 9 – PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S., Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. Quím. Nova, São Paulo, v. 23, n. 4, Aug. 2000.
- 10 – PICCOLO, A. The Supramolecular Structure of Humic Substances. Soil Science, 2001 vol 166, p 810-832
- 11 – SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. Química Inorgânica, Terceira edição, Porto Alegre: Bookman, 2003.
- 12 – SIERRA, M. M.; Arend, K.; Fernandes, A. N.; Giovanela, M.; Szpoganicz, B. Application of potentiometry to characterize acid and basic sites in humic substances. Testing the BEST7 program with a weak-acid mixture. Analytica Chimica Acta (2001), 445(1), 89-98.
- 13 – COSTA, T.G.; MIRANDA, F.S.; MARTINI, M.; SILVA, M.R.; SZPOGANICZ, B P.; SZPOGANICZ, B.; IANUZZI, C. P.; KOZLOVA, V. V., Equilibrium studies of the

interactions of Zn(II) and Cu(II) ions with humic acid by potentiometric titration, IR and fluorescence spectroscopy, *South. Braz. J. Chem.*, vol 16, n°16, 2008

14 – HERING, JANET G.; MOREL, FRANCOIS M. M. Humic acid complexation of calcium and copper. *Environmental Science and Technology* (1988), 22(10), 1234-7., CAPLUS

15 – BARROS, M. C. P.; DE PAULA, J. R.; REZENDE, M. O. de O., Physicochemical characterization of humic acid of Cananea Island soil and its interaction with Fe(III), Cu(II), and Cd(II). *Quimica Nova* (1994), 17(5), 376-80. 1994:679784 CAPLUS

16 – LU, X.; JOHNSON, W. D.; HOWE, R. F.; CHEN, Y., *Aust. J. Chem.* 1997, 50, 173.

17 – MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J., *Determination and Use of Stability Constants*, second ed., VCH Publishers, New York, 1992, 200 p.

18 - SZPOGANICZ, B. P. Interações entre o Ácido húmico (Aldrich) e íon Alumínio(III). 2009. 31 f. Conclusão do Curso (Curso de Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2009.

19 - MARTINS, G. T. S.; SZPOGANICZ, B.; TOMISIC, V.; HUMBERT, N.; ELHABIRI, M.; ALBRECHT-GARY, A.; SALA, L. F. Equilibrium and kinetic studies of ligand BMXD complexation with copper(II) and glycylglycine. *Inorganica Chimica Acta* (2004), 357(8), 2261-2268. Elsevier Science B.V., CAPLUS