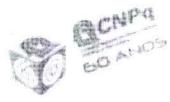


IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas

Materia Orgânica Natural e Substâncias Húmicas:
Dos avanços das técnicas de caracterização ao sequestro de C



Apoio



Realização



Organização



Tel: (79) 3243-1657
www.chemsociedade.org.br



POTENCIAL ZETA E MEDIDA DE TAMANHO DE PARTÍCULAS: POSSÍVEIS ALIADAS NOS ESTUDOS ESTRUTURAIS DAS SH

Martelli, Lilian Fernanda de A.^{(1)}; Almeida, Tania L. de⁽²⁾; Pigatin, Lívia B. F.⁽¹⁾; Milori, Débora M. B. P.⁽³⁾; Martin-Neto, Ladislau⁽⁴⁾; Da Silva, Wilson Tadeu L.⁽³⁾*
**lilian@cnpdia.embrapa.br*

Palavras Chaves: substâncias húmicas, potencial zeta, tamanho de partículas

Resumo

Diversas técnicas químicas e espectroscópicas têm sido amplamente empregadas de modo a avaliar e caracterizar substâncias húmicas (SH) provenientes de solos de diferentes origens. Entre outros aspectos, a estrutura dessas substâncias ainda é tema gerador para muitas discussões. É conhecido que fatores como pH e concentração iônica do meio influenciam no comportamento estrutural das SH. Embora existam estudos recentes que sugeriram algumas tendências em relação a tal comportamento, ainda observa-se determinada carência em pesquisas nessa linha envolvendo solos tropicais. Para estudos dessa natureza, medidas de potencial zeta e tamanho de partículas podem atuar como uma ferramenta satisfatória que pode atuar no auxílio à compreensão das abordagens acima citadas.

Introdução

Ao longo dos estudos envolvendo substâncias húmicas, alguns modelos estruturais foram propostos. Destacam-se os modelos macromolecular e supramolecular. O primeiro fundamenta-se na semelhança dos ácidos húmicos às macromoléculas biológicas, contendo longas cadeias alifáticas, grupos OH fenólicos livres e ligados, nitrogênio e oxigênio atuando como ligação dos grupos COOH localizados de diferentes formas nos anéis aromáticos. Haveria, ainda, a existência de espaços vazios de diferentes tamanhos, os quais poderiam funcionar como sítios onde seriam alojados outros compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos. Neste modelo, a estrutura do ácido húmico é expandida conforme há aumento do valor de pH do meio. O aspecto retraído do ácido húmico em meio ácido se deve às ligações de hidrogênio formadas e interações hidrofóbicas. Em meio neutro a alcalino, tem-se uma estrutura aberta devido à repulsão eletrostática de grupamentos carboxílicos e fenólicos desprotonados¹.

Por outro lado, há a teoria de que as SH seriam moléculas pequenas e heterogêneas, de várias origens e auto-organizadas em conformações supramoleculares, unidas por forças intermoleculares, que podem ser ligações de hidrogênio, interações doador-aceptor ou interações iônicas. As superestruturas húmicas seriam estabilizadas por forças fracas, tais como interações hidrofóbicas do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio².

Como descrito na literatura, as substâncias húmicas apresentam características de colóide, e o emprego das medidas de potencial zeta e tamanho de partículas articulam-se como uma nova

⁽¹⁾ Doutoranda do PPG Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Av. Trabalhador São Carlense, 400, Cp. 780, CEP: 13560-970 - São Carlos, SP e Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, Cp. 741, CEP: 13560-970 - São Carlos, SP. E-mail: lilian@cnpdia.embrapa.br

⁽²⁾ Pós Doutoranda - Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, Cp. 741, CEP: 13560-970 - São Carlos, SP.

⁽³⁾ Pesquisador da Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, Cp. 741, CEP: 13560-970 - São Carlos, SP.

⁽⁴⁾ Coordenador Embrapa/Labex - USDA/ARS/OIRP - 5601 Sunnyside Ave Room 4.1193- Beltsville, MD 20705-5141 - USA



ferramenta no estudo das substâncias húmicas quando em solução, variando-se a concentração iônica e o valor de pH do meio, uma vez que tais técnicas são empregadas de modo a avaliar a estabilidade de sistemas coloidais.

Ressalta-se, entretanto, que sua utilização para tal finalidade ainda apresenta carência, especialmente no que diz respeito ao estudo de solos de clima tropical, como as amostras estudadas neste trabalho.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento de algumas amostras de ácidos húmicos em solução, em relação a tamanho de partículas e potencial zeta, sob diferentes condições de concentração iônica e pH do meio.

Material e Métodos

Foram selecionadas algumas amostras de ácidos húmicos oriundas do solo proveniente de uma área experimental constituída por Latossolo vermelho-amarelo, sob o cultivo de sorgo e fertilizado controladamente com efluente tratado por um biodigestor anaeróbio⁴. Tais amostras constituem-se por: solo testemunha (TEST) e solo irrigado com efluente em dosagem de nutrientes 100% acima à recomendada pelo Instituto Agrônomo de Campinas (E100).

Tanto as medidas de tamanho de partículas quanto as determinações de potencial Zeta foram conduzidas utilizando-se o equipamento Zetasizer Nano, da marca Malvern, pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Os ácidos húmicos foram extraídos⁵ e após macerados, suas soluções eram preparadas no instante da realização das medidas, e recebiam adição de Cloreto de Potássio quando requerido. O valor de pH do meio era ajustado e após sonicadas, as medidas eram realizadas, sendo conduzidas em triplicata, para os valores de pH iguais a 2, 7 e 12. Uma investigação sobre a seleção de variáveis mais significativas tanto para o estudo das medidas de tamanho de partículas, como para medidas de potencial Zeta foi conduzida de acordo com um planejamento fatorial 2³, cujas variáveis estudadas e seus níveis de estudo foram, respectivamente (1) concentração iônica – 0,05 e 0,5 mol L⁻¹ -, empregando-se Cloreto de Potássio, (2) concentração de ácido húmico – 100 e 200 mg L⁻¹ - e (3) pH – 2 e 12.

As medidas realizadas nesses valores pretendiam verificar o comportamento das amostras sem ionização dos compostos (valor de pH igual a 2), com ionização parcial dos compostos – grupos carboxílicos – (valor de pH igual a 7) e com ionização total dos compostos – grupos carboxílicos e fenólicos –, em valor de pH igual a 12.

Estabelecendo-se as variáveis de maior impacto para os experimentos conduzidos, escolheram-se as variáveis de interesse para investigar o comportamento dos ácidos húmicos das amostras de solo TEST e E100 em seis profundidades (0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm). Utilizou-se o pH variando de 2 a 12, com medidas também executadas em pH igual a 7; concentração de ácido húmico correspondendo a 100 mg L⁻¹ e concentração iônica do meio em 0,05 mol L⁻¹.

Resultados e Discussão

Para as condições estudadas, a concentração de ácido húmico variando de 100 para 200 mg L⁻¹ não influenciou nas medidas de potencial Zeta. Variando-se o pH de 2 a 12, os valores medidos para o potencial Zeta foram mais negativos. Com o aumento de pH, as partículas tendem a expandir e repelem-se eletrostaticamente. As forças atrativas existentes (ligações de van der Waals, de hidrogênio, interações de elétrons π) se tornam mais fracas, com dissociação de grupos fenólicos e



carboxílicos que geram cargas negativas⁶. Com o aumento da concentração iônica do meio de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, os valores de potencial Zeta tendem a tornar-se mais positivos, já que os íons em solução acabam por neutralizar as cargas formadas na expansão das partículas, havendo compressão da dupla camada coloidal.

Aumentando-se a concentração de ácido húmico, o tamanho das partículas diminuiu ligeiramente. Um aumento sutil no tamanho das partículas ocorreu devido ao aumento da concentração iônica do meio. Estas características dão suporte ao comportamento que corresponde à teoria supramolecular das substâncias húmicas.² Diversos estudos evidenciam, contudo, que em sistemas macromoleculares o aumento da concentração iônica do meio diminui forças de repulsão intra e intermoleculares, favorecendo a contração da molécula e a expulsão de moléculas de solvente presentes na molécula³. As Figuras 1 e 2 ilustram os resultados para distribuição de tamanho de partículas para as amostras TEST e E100, respectivamente, nas seis profundidades e nos valores de pH iguais a 2, 7 e 12. Foram observados tanto para as amostras TEST, quanto para E100, de maneira geral, um comportamento semelhante. As profundidades não apresentaram características relevantes que pudessem associar o comportamento do tamanho de partículas com a recalcitrância da matéria orgânica. Notou-se que em pH igual a 2, as partículas são de modo geral menores, compreendendo uma faixa até 1500 nm. Com o aumento do pH, e início da ionização de grupamentos ácidos e fenólicos, houve o aparecimento de uma outra região que compreende partículas de tamanhos maiores. Nos valores de pH igual a 7 e 12 esse comportamento foi observado, permanecendo em solução partículas na faixa até 1500 nm, bem como partículas que compreendem, de modo geral, faixas de tamanho da ordem 4000 a 6000 nm. Estes resultados corroboram com alguns apontamentos, os quais remetem à distribuição de tamanho das substâncias húmicas envolvendo a ocorrência simultânea de moléculas menores e associações supramoleculares³.

Observa-se, ainda, que nas amostras de E100, em especial nas profundidades de 10-20 a 80-100 cm, há uma distribuição de tamanho diferenciada não observada para a amostra TEST. Verifica-se, nestas profundidades de E100, como mostra a Figura 2, que em valores de pH iguais a 7 e 12, uma terceira faixa de tamanho adquire maior intensidade, compreendendo a faixa de tamanho entre 500 e 1500 nm, aproximadamente. Isto sugere uma influência decorrente da aplicação do efluente, e pode ter ocorrido pela existência de diversos fatores como a adição de elementos metálicos provenientes do efluente que atuam ligando as estruturas ou o efeito da matéria orgânica recente presente no efluente aportada no solo. Entretanto, cabe ressaltar que estudos mais aprofundados devem ser conduzidos de modo a elucidar este comportamento descrito e suas razões.

Conclusões

Pode-se dizer que a maior dificuldade encontrada quando se pretende estabelecer a definição de um modelo estrutural para as SHs que englobe estrutura, composição, tamanho e reatividade, de modo geral, é a heterogeneidade, já que as SH existem em caráter bastante diversificado nos variados ecossistemas naturais aquáticos e terrestres. As medidas de potencial zeta corresponderam aos resultados esperados na literatura, do ponto de vista do comportamento das substâncias húmicas submetidas a algumas condições específicas de pH e concentração iônica. Os resultados obtidos para amostras de ácidos húmicos em relação ao tamanho de partículas evidenciaram um comportamento notado em estudos bastante recentes. Tais medidas demonstraram que há um comportamento interessante no que tange à estrutura dos ácidos húmicos em solução,

nas condições estudadas, pois sugerem associações correspondentes às teorias macro e supramolecular das substâncias húmicas. Esta linha, entretanto, requer mais aprofundamento e continuidade em estudos posteriores.

Referências

- ¹SENESE, N.; RIZZI, F.R.; DELLINO, P.; ACQUAFREDDA, P. Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. *Soil Science of America Journal*, v. 60, p. 1773 – 1780, 1996.
- ²PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, v. 166, p. 810-832, 2001.
- ³PÉDROT, M.; DIA, A.; DAVRANCHE, M.; “Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345 p. 206–213, 2010.
- ⁴MARTELLI, L.F.A. “Avaliação quantitativa e qualitativa da matéria orgânica de solo sob a aplicação de efluente de esgoto tratado em biodigestor anaeróbio”. Dissertação de mestrado, 2011, 120 p.
- ⁵SWIFT, R.S. “Organic matter characterization”. In: SPARKS, et al. (Eds.) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Science Society of America Journal. Book Series: 5 Madison, Soil Science Society of America Journal*, p. 1018-1020, 1996.
- ⁶SAAB, S.C.; CARVALHO, E.R.; FILHO, R.B.; MOURA, M.R.; MARTIN-NETO, L.; MATTOSO, L.H.C. “pH Effect in Aquatic Fulvic Acid from Brazilian River”. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 00, No. 00, 1-7, 2010.

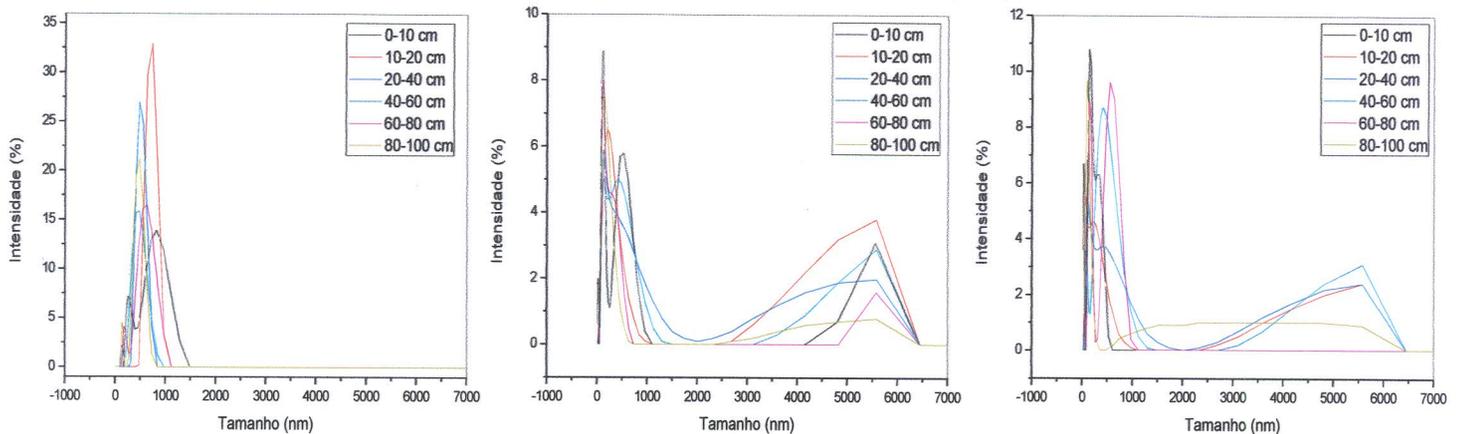


Figura 1: Gráficos das distribuições de tamanho pela intensidade das amostras TEST, nas seis profundidades estudadas e em pH igual a 2, 7 e 12, respectivamente.

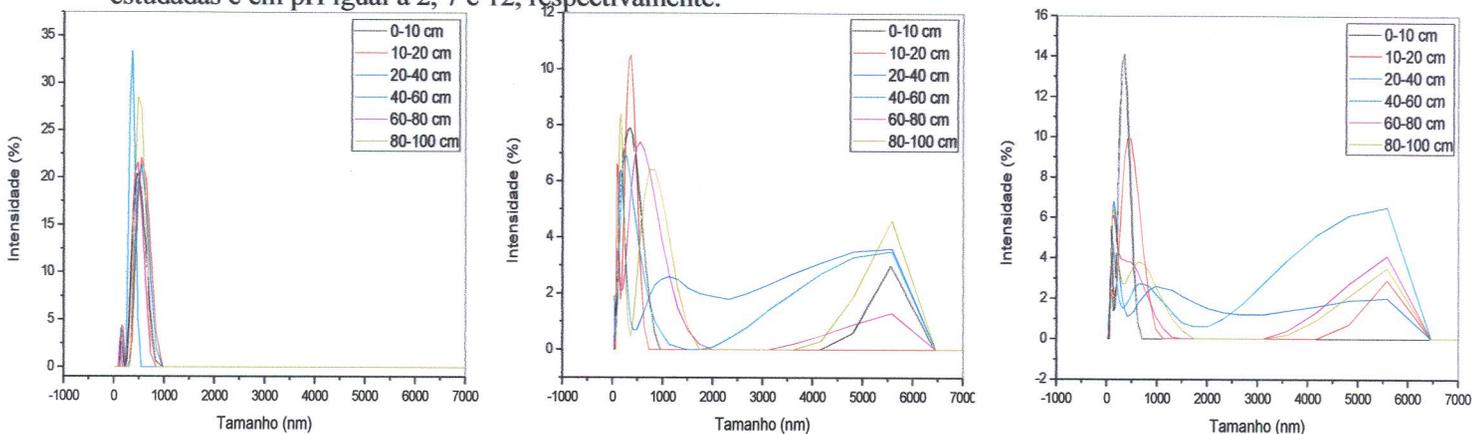


Figura 2: Gráficos das distribuições de tamanho pela intensidade das amostras E100, nas seis profundidades estudadas e em pH igual a 2, 7 e 12, respectivamente.