

INFLUÊNCIA DO pH E DA FORÇA IÔNICA NA ULTRAFILTRAÇÃO DE
ÁCIDO HÚMICO E ÁCIDO FÚLVICO

Ivo L. Küchler (Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Fluminense ;
Outeiro de São João Batista, s/n ; 24.000 Niterói/RJ) &
Norbert Miekeley (Grupo EANA - Departamento de Química, PUC/RIO ; R. Marquês
de São Vicente, 225 ; 22453 Rio de Janeiro/RJ).

ABSTRACT: INFLUENCE OF pH AND IONIC STRENGTH ON THE
ULTRAFILTRATION OF HUMIC ACID AND FULVIC ACID.

Aqueous solutions of humic (HA) and fulvic (FA) acids, with varying pH and ionic strength, were ultrafiltered using an Amicon 8400 ultrafiltration cell and Amicon YM2 membranes. Rejection coefficients were calculated from the distribution of dissolved carbon between the initial solution and the retentate. The results show that most of the FA is retained and that FA retention is directly proportional to pH and conversely proportional to ionic strength. HA retention is practically complete, but a deposit appears on the membrane surface at low pH or high ionic strength.

INTRODUÇÃO:

A ultrafiltração é uma técnica muito empregada no estudo de compostos húmicos presentes em águas, pois permite concentrar e isolar o HA e o FA de maneira rápida e sem alterar significativamente as condições naturais do meio, como por exemplo o pH. Kwak et al.¹ observaram que altas concentrações de eletrólitos podem diminuir a eficiência na ultrafiltração de compostos húmicos. Em um estudo recente² verificou-se que o pH e a força iônica da solução influenciam a retenção da caseína, um ácido orgânico de peso molecular elevado, que foi usado como modelo para o FA. Estas observações despertaram o interesse de se estudar a influência do pH e da força iônica na ultrafiltração do HA e do FA. Para comparar a retenção nas diversas condições experimentais foi utilizado o Coeficiente de Rejeição (R), assim definido:

$$R = \frac{\ln (X_c/X_o)}{\ln (V_o/V_c)}$$

onde Xc e Xo são respectivamente as concentrações do soluto no retentado e na solução original e Vc e Vo são os volumes de retentado e de solução original.

PARTE EXPERIMENTAL:

As ultrafiltrações foram executadas numa célula de ultrafiltração AMICON 8400, sob pressão de 50 psi de nitrogênio, empregando-se a membrana AMICON YM2 (limite de exclusão nominal = 1.000 dalton; diâmetro dos poros = 1,5 nm). Para a determinação de carbono total dissolvido foi utilizado um analisador de carbono Dohrmann DC 190.

As soluções de HA foram preparadas a partir de HA Akirich, purificado por redissolução com NaOH e reprecipitação com HCl. Para preparar as soluções de FA, extraiu-se uma amostra de solo com NaOH, e após precipitação do HA com HCl, purificou-se o FA em resina Amberlite XAD-8 e em resina de troca iônica. As concentrações das soluções foram ajustadas na faixa de 40 mg/l para o HA e de 20 mg C/l para o FA. O pH foi ajustado com soluções diluídas de NaOH e HNO₃, enquanto a força iônica foi controlada pela adição de KCl. 100 ml de cada solução foram colocados na câmara de ultrafiltração e ultrafiltrados até que o volume fosse reduzido à metade (Vo/Vc = 2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Tabela I estão resumidos os resultados dos testes com FA. Pode-se observar que a retenção do FA aumenta em proporção direta com o pH. Este comportamento é atribuído ao aumento do volume efetivo da molécula de FA, quando novas moléculas de água vão se juntando à sua esfera de hidratação, à medida que cresce o grau de ionização. Também a repulsão entre as cargas negativas do soluto e da superfície da membrana podem contribuir para este fenômeno. Verifica-se também que a retenção do FA varia em proporção inversa com a força iônica. Supõe-se que o aumento da concentração de eletrólitos diminua a polarização de concentração na superfície da membrana.

Nos testes com HA (Tabela II) é observada precipitação, particularmente quando se eleva a força iônica (teste 105) ou se diminui o pH (teste 103). Este resultado é explicável, pois devido ao peso molecular elevado e à pequena proporção de grupos

TABELA I: Coeficientes de Rejeição (R) do ácido fúlvico em função do pH e da força iônica (I).

Teste	I (M)	pH	R
94	0,1	1,1	0,67
97	0,1	3,0	0,67
93	0,1	5,0	0,77
106	0,1	6,9	0,78
96	0,1	7,2	0,82
95	0,1	9,0	0,92
98	0,0010	3,0	0,77
99	0,010	3,0	0,78
101	0,030	3,0	0,69
97	0,10	3,0	0,67
100	1,0	3,0	0,67

TABELA II: Coeficientes de Rejeição (R) do ácido húmico em função do pH e da força iônica (I).

Teste	I (M)	pH	R
103	0,10	3,0	0,54*
88	0,10	4,3	0,97
89	0,10	6,1	0,85*
107	0,10	7,0	0,83*
102	0,10	8,0	0,93
90	0,10	9,0	0,83
104	0,010	4,3	0,96
88	0,10	4,3	0,97
105	1,0	4,2	0,80*

* Observa-se precipitação

hidrofílicos, a solubilidade do HA é muito menor que a do FA; além disso, sob efeito da concentração de eletrólitos, do pH e da alta concentração de HA na superfície da membrana, pode ocorrer a formação de agregados de HA³. Esta precipitação pode ser quantificada através de um balanço de massa, e não deve ser confundida com o fenômeno de adsorção na membrana. Para reduzi-la seria necessário diminuir a concentração inicial de HA ou diminuir a razão Vo/Vc.

Em amostras de água doce contendo compostos húmicos, que se caracterizam pela baixa salinidade e pH moderadamente ácido, os valores de R devem ficar próximos de 0,97 para o HA e de 0,77 para o FA. Nestas condições é boa a eficiência da membrana Amicon YM2 para reter tanto o HA como o FA.

CONCLUSÕES:

Nas condições pesquisadas a retenção do FA na ultrafiltração varia em proporção inversa com a força iônica e em proporção direta com o pH. A retenção do HA é praticamente completa (R varia entre 0,80 e 0,97) e a maior parte do FA é retida (R varia entre 0,67 e 0,92). Quando se diminui muito o pH (pH = 3) ou se eleva excessivamente a força iônica (I = 1 M), forma-se um depósito de HA na superfície da membrana. A ultrafiltração em membrana mostra-se adequada para isolar compostos húmicos de águas naturais.

(CAPES)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Kwak, J.C.T., Nelson, W.P. & Gamble, D.S. Geochim. et Cosmochim. Acta (1977), 41, 993.
2. Küchler, I.L. e Miekeley, N. 14a. Reunião Anual da Soc. Bras. de Química, Caxambu (1991). Resumos, QA-005.
3. Gosh, K. & Schnitzer, M. Soil Science (1980), 129, 266.