

COMPORTAMENTO DO ÁCIDO HÚMICO FRENTE À RADIAÇÃO GAMA

W. T. L. Silva; E. M. Vieira; V. H. Cruzes and M. O. O. Rezende*

Instituto de Química de São Carlos - Laboratório de Radioquímica e Química Ambiental - USP - Av Dr. Carlos Botelho, 1465 - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 31/1/95; aceito em 4/7/95

Humic acids samples (one deriving from a sedimentary soil and other from a peat), in aqueous media, were irradiated with gamma rays, in doses of 10, 50 and 100 kGy, in order to understand their chemical behaviour after the irradiation. The material, before and after irradiation, was analysed by UV/Vis Spectroscopy (E_4/E_6 ratio), Elemental Analysis and Gel Permeation Chromatography (GPC). The Elemental Analysis showed that the peat-derived humic acid had a higher percentage of carbon and hydrogen than the material from a sedimentary soil. From the UV/Vis Spectroscopy, it was observed a decrease of E_4/E_6 ratio with an increase of the applied dose. The data from GPC are in agreement with this. The results showed that the molecular weight of the material increased by exposing it to a larger radiation dose. The peat material was less affected by the gamma radiation than the soil material.

Keywords: humic substances; humic acid; gamma radiation.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica existente nos solos, turfas e sedimentos consiste de uma mistura de produtos, em vários estados de decomposição, que resultam da degradação química e biológica de resíduos de plantas e animais, e da atividade sintética dos microorganismos. Esta matéria é usualmente classificada como substância húmica (SH). As SHs são materiais policondensados, normalmente de cor escura, ácidas, predominantemente aromáticas, hidrofílicas, quimicamente complexas, e possuem peso molecular que varia desde poucas centenas até vários milhões¹. As SHs não exibem características físicas e químicas específicas, como ponto de ebulição definido, índice de refração e composição elementar exata.

As SHs são divididas atualmente em três grandes frações: Ácido Húmico (AH), Ácido Fúlvico (AF) e Humina. Pelo obtido até hoje, parece que estruturalmente as três frações húmicas são semelhantes, diferindo no peso molecular e quantidade de grupos funcionais².

O AH, foco deste trabalho, apresenta uma grande quantidade de sítios reativos como terminações carboxílicas alifáticas e aromáticas, fenóis e quinonas, entre outras. Isto torna este material muito interessante do ponto de vista de matéria-prima na produção de diversos compostos.

A turfa é um combustível de baixa capacidade calorífica formado pela decomposição de materiais vegetais, normalmente encontrada em várzeas de rios e lagos, e é caracterizada pelo material de origem, as condições na qual foi formada e o grau de decomposição (caracterizado, entre outros fatores, pelo peso molecular médio do material, quantidade de grupos funcionais, análise elementar, quantidade de AH e AF, quantidade de açúcares redutores, etc.)³.

Dependendo da sua origem, as substâncias húmicas apresentam algumas diferenças. Por exemplo, AHs provenientes de uma turfa apresentam um grau evolutivo maior, comparativamente àquele proveniente de um solo. Apresentam também maior peso molecular e maior quantidade percentual de carbono e hidrogênio, além do fato de serem quimicamente mais estáveis³. À medida que o tempo passa, as frações dos AHs unem-se via grupamentos carboxílicos, liberando gás carbônico e,

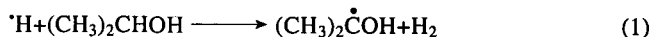
consequentemente, diminuindo a porcentagem de oxigênio⁴. Malcolm⁵ descreveu que AHs e AFs extraídos de solos apresentam uma grande quantidade de compostos aromáticos (em particular, compostos benzenocarboxílicos e fenólicos) mas, geralmente são bem mais alifáticos, se extraídos de sedimentos formados em lagos, rios e oceanos.

Como matéria-prima, dependendo do seu grau de decomposição, a matéria orgânica proveniente de uma turfa pode ser processada segundo várias rotas tecnológicas, muitas delas já em escala comercial, possibilitando a obtenção de uma série de produtos com múltiplas aplicações. Como produtos derivados de turfa bem decomposta temos metano, amônia, coque, ceras sintéticas, ácidos, álcalis, álcool metílico, derivados de óleos e outros. Similarmente, como derivados de turfa mais recente temos furfural, absorventes, componentes para fertilizantes compostos, bem como produtos medicinais⁶.

A química de radiações, por sua vez, pode ser definida como o estudo dos efeitos químicos produzidos em um sistema pela absorção da radiação ionizante. Nesta definição estão os efeitos químicos produzidos pela radiação de núcleos radioativos como, por exemplo, a radiação gama utilizada neste estudo.

A radiólise em meio aquoso é um dos métodos mais convenientes para se gerar uma enorme variedade de espécies instáveis sob condições bem definidas.

O principal efeito da radiação ionizante sobre um material orgânico é a formação de radicais livres. Por exemplo, na presença de 2-propanol, reações que envolvem a abstração de um átomo de hidrogênio por um radical hidrogênio (produto primário na radiólise da água) ocorrem como descrito abaixo⁷.



Os radicais estudados mais extensivamente em radiólise de meio aquoso são os radicais α -hidroxialquila⁷ (como os produzidos a partir do 2-propanol) os quais reagem, por redução, com muitos compostos orgânicos e inorgânicos. Reações de abstração e adição também são possíveis. Radicais alquila que não contém um grupo -OH ou -NH₂ no átomo de carbono que possui o elétron desemparelhado são geralmente redutores fracos e menos reativos que os α -substituídos. Uma reação envolvendo a

adição de OH em fenóis seguido de uma catálise ácida ou básica de eliminação de água, com espécies dihidroxiladas, produzem radicais fenoxila. Este radical pode também ser gerado pela oxidação do fon fenólico, em uma solução alcalina, por um oxidante de valência I como $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, Br_2^- e outros.

Enfim, a exposição de materiais poliméricos (ou policondensados) orgânicos a grandes doses de radiação ionizante pode produzir sucessivos rearranjos moleculares que podem levar a uma degradação ou a uma polimerização^{8, 9} das moléculas constituintes. Em muitos casos ambas ocorrem simultaneamente¹⁰. Em outros casos pode ocorrer apenas um rearranjo cristalino do material¹¹. Esse efeito depende da intensidade e taxa de dose aplicada^{8, 10-12}, da temperatura¹³ e, em menor escala, do ambiente.

As vantagens da radiação em relação aos métodos químicos e enzimáticos são que: (a) não são introduzidos reagentes estranhos a este sistema já bastante complexo e (b) toda a reação ocorre isolada e à temperatura ambiente, e assim, condições drásticas podem ser evitadas¹⁴.

Este trabalho tem por finalidade principal estudar o comportamento químico (produtos estáveis) dos AHs após a sua exposição, em meio aquoso, a altas doses de radiação γ , além de observar possíveis variações neste comportamento entre AHs extraídos de diferentes locais e, conseqüentemente, de diferentes propriedades físico-químicas.

Para tal, ácidos húmicos provenientes de duas regiões distintas (solo da ilha de Cananéia - SP e turfa às margens do rio Mogi Guaçu, no município de São Carlos - SP) foram irradiados, em meio aquoso, através da sua exposição a raios γ provenientes de uma fonte de ^{60}Co . Os resultados foram obtidos através de análise elementar, acidez total, espectroscopia de absorção na região do UV/Vis e por cromatografia de permeação em gel.

EXPERIMENTAL

Foram estudadas duas amostras de AH; a primeira proveniente da parte superficial de uma turfeira, localizada às margens do rio Mogi Guaçu, nas proximidades da cidade de São Carlos (SP) e a segunda, da superfície de um solo sedimentar na ilha de Cananéia, localizada no litoral sul do Estado de São Paulo. Estas amostras foram obtidas através de método padrão de solubilização alcalina e precipitação ácida, e posterior purificação².

Preparou-se soluções aquosas de AH a 1% (p/v) as quais foram subdivididas em ampolas de vidro com capacidade de 5mL cada, e fechadas, sem a remoção de ar, após a adição das amostras.

Irradiou-se as soluções de AH, através de uma fonte de ^{60}Co (modelo GAMMABEAM-650), nas doses de 10, 50 e 100 kGy com idênticas taxas de dose (4,103 kGy/h) e com os valores de pH estabelecidos em 4,0 e 7,5 para a amostra de Cananéia e 7,5 para amostra do Rio Mogi. Os valores de pH 4,0 e 7,5 são os valores mínimos para a solubilização aparente, em água, das amostras de Cananéia e do Rio Mogi Guaçu, respectivamente.

A seguir, as amostras foram deixadas em repouso por 1 mês para que todos os sistemas alcançassem o equilíbrio. Passado este tempo todas as amostras foram liofilizadas e estocadas para posterior análise.

As análises elementares foram realizadas com um aparelho Perkin-Elmer, modelo 240-B. Carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados pelo método clássico de Dumas e Prege adaptados para equipamentos modernos. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

Fez-se as determinações de acidez carboxílica e acidez fenólica por meio da titulação potenciométrica utilizando-se um pHmetro Micronal B374 com eletrodo de vidro combinado. Adicionou-se 125,0mg de AH em 25,00mL de solução aquosa de NaOH 0,050M. Transferiu-se 20,0mL dessa suspensão para um balão de 50,00mL e ajustou-se o pH para 2,00, mantendo-se

a força iônica constante em 0,10M. Completou-se o volume com água deionizada e titulou-se com solução de NaOH 0,1016M até pH 11². Utilizou-se o método de linearização da curva de titulação¹⁵ combinado ao método de Gran¹⁶. Este método é aplicado quando se titula uma mistura de um ácido forte e um ácido fraco com uma base forte².

A análise de absorção na região do UV/Vis foi feita para que se obtivesse a razão E_4/E_6 (razão entre as absorbâncias em 465 e 665nm) do material. Para tal, dissolveu-se 1,5mg de amostra em 10mL de solução de NaHCO_3 0,05 N. Efetuou-se a varredura do espectro de UV/Vis, sendo anotadas as absorbâncias nos comprimentos de onda de 465 e 665nm. Utilizou-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de comprimento de caminho óptico.

Em seguida foi feita a cromatografia de permeação em gel (GPC) das amostras. Para tal, dissolveu-se 5mg de amostra em 4mL de solução aquosa de NaNO_3 0,1N. As análises foram feitas num cromatógrafo líquido Waters com detector de índice de refração modelo 401, sendo as condições da análise listadas na tabela 1.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água super pura, tipo Milli-Q*.

Tabela 1. Condições de análise para GPC.

COLUNAS	Pré-col-ultrahidrogel + 2 col-ultrahidrogel linear em série
ELUENTE	Sol. aquosa NaNO_3 0,1N (800 mL)/MeOH (200 mL)
FLUXO	1,0 mL/min
TEMPERATURA	25 - 26 °C
DETECTOR	Índice de refração
VOL. INJEÇÃO	120 μL
PADRÕES	Poliestireno Sulfonato de Sódio (PSSNa)
PRESSÃO	500 psi

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram primeiramente caracterizadas via análise elementar e acidez total para se ter uma melhor idéia dos materiais a serem trabalhados. Os dados obtidos são mostrados na tabela 2.

Pelos valores mostrados na tabela 2, pode-se observar que o material obtido da turfa (margens do Rio Mogi) apresenta uma maior quantidade de carbono e hidrogênio (e menor de oxigênio e nitrogênio) que o material proveniente de solo (Cananéia). Isto é bastante coerente já que SHs provenientes de turfas apresentam normalmente um estado de maturação mais adiantado e, por conseqüência, um grau de oxidação menor.

A acidez total dos materiais estudados também mostra que o AH proveniente da Ilha de Cananéia apresenta mais sítios ácidos que o da turfa do rio Mogi, o que confere ao primeiro uma maior reatividade.

Tabela 2. Análise elementar, acidez total e teor de cinzas dos AHs não irradiados.

AMOSTRAS	Cananéia	Rio Mogi
CINZAS	2,22%	2,13%
ACIDEZ CARBOXÍLICA(meq/g)	3,75	2,88
ACIDEZ FENÓLICA	0,95	1,11
ACIDEZ TOTAL	4,70	3,99
C (% em massa)	49,86	52,85
N	4,95	4,28
H	4,15	5,21
O ^(a)	41,04	37,66

(a) Valores obtidos por diferença

Os materiais, antes e depois de irradiados, foram analisados primeiramente via espectroscopia na região do UV/Vis. A partir deste espectro, obtivemos a razão E_4/E_6 . Este valor está relacionado, de uma forma inversa, ao peso molecular do material. A razão E_4/E_6 também é influenciada por outros fatores como pH e tipo de vegetação do qual deriva o material, consequentemente, esses fatores devem ser considerados quando se comparam AHs de diferentes origens. Na figura 1 são mostrados os valores de razão E_4/E_6 para os AHs estudados neste trabalho.

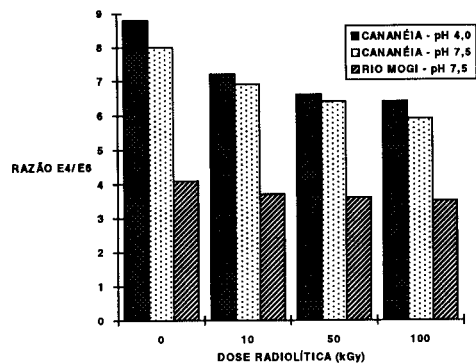


Figura 1. Razão E_4/E_6 dos AHs versus dose radiolítica empregada. As condições experimentais estão descritas no texto.

Como se pode observar pela figura 1, ocorre uma diminuição do valor da razão E_4/E_6 com o aumento da dose radiolítica empregada, o que pode indicar um aumento do peso molecular do material. Cabe ressaltar que o pH influencia a razão E_4/E_6 .

Para se confirmar este fato, empregamos a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) para algumas amostras. Os resultados são mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Peso molecular médio das amostras.

Local	pH	DOSE(kGy)	PESO MOLECULAR MÉDIO*
Cananéia - Sup	4,0	0	4085
Cananéia - Sup	4,0	100	10632
Mogi - Sup	7,5	0	13997
Mogi - Sup	7,5	100	14531

*com relação ao PSSNa

Através destes resultados pode-se observar que o peso molecular do material aumentou após sua exposição a estas doses de radiação ionizante, o que está de acordo com os resultados obtidos através da razão E_4/E_6 . O material proveniente da turfa às margens do rio Mogi Guaçu foi menos afetado pela radiação gama que o material proveniente do solo da ilha de Cananéia. Isto se deve, provavelmente, ao fato do AH vindo de uma turfa ser geologicamente mais antigo que o de um solo

e, por consequência, apresentar-se em um grau evolutivo maior, representado, como já comentado anteriormente, por um estado de oxidação mais baixo, menor acidez e um maior peso molecular.

CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que o ácido húmico sofre um aumento de peso molecular com o uso de altas doses de radiação ionizante. Esta relação não é direta, e tende para um valor constante, que depende das características de cada amostra. O ácido húmico extraído da turfa do Rio Mogi (material de maior peso molecular médio e menor acidez) foi menos afetado pela radiação gama que o material proveniente do solo da ilha de Cananéia, demonstrando que o efeito da radiação não é o mesmo em todos os casos. Assim, estudos futuros deverão dar ênfase às características de cada amostra e sua relação com o aumento do seu peso molecular, para uma melhor compreensão do processo reacional envolvido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Estudos Nucleares na Agricultura - CENA, em especial à pessoa do Sr. Luiz Anselmo Lopes, pelo uso da fonte de ^{60}Co . Agradecemos também à Sra. Márcia Zambon, pelo uso do equipamento para as análises de GPC. Os autores agradecem ao CNPq e também ao FINEP pelo auxílio FINEP/FNDCT/65.91.0513.00.

REFERÊNCIAS

- Stevenson, F. J.; "Humus Chemistry", New York, John Wiley & Son (1982).
- Barros, M. C. P; Paula, J. R.; Rezende, M. O. O.; *Quím. Nova*, (1994), **17**, 376.
- Spedding, P. J.; *Fuel*, (1988), **67**, 883.
- Trabalho a ser submetido
- Malcolm, R. L.; *Anal. Chim. Acta*, (1990), **232**, 19.
- Goodwin, E. R.; *Energia - Fontes Alternativas*, (1983), **V(25/26)**, 7.
- Asmus, K. D.; Möckel, H.; Henglein, A.; *J. Phys. Chem.*, (1973), **77**, 1218.
- El-Sayed, A. M. A.; Abdel-Hady, E. E.; Rizk, R. A. M.; Mohsen, M.; *Radiat. Phys. Chem.*, (1994), **44**, 31.
- Negrón-Mendoza, A.; Castillo-Rojas, S.; *Radiat. Phys. Chem.*, (1993), **42**, 163.
- Valenza, A.; Calderaro, E.; Spadaro, G.; *Radiat. Phys. Chem.*, (1994), **43**, 315.
- Nedkov, E.; Tsvetkova, S.; *Radiat. Phys. Chem.*, (1994), **43**, 397.
- Lanças, F. M.; Pereira, D. M.; *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, (1993), **172**, 387.
- Christensen, H.; Sehested, K.; LØgager, T.; *Radiat. Phys. Chem.*, (1994), **43**, 527.
- Senesi, N.; Chen, Y.; Schnitzer, M.; *Fuel*, (1977), **56**, 171.
- Takamatsu, T.; Yoshida, T.; *Soil, Science*, (1978), **125**, 377.
- Gran, G.; *Analyst*, (1952), **77**, 661.

Publicação financiada pela FAPESP