

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Dissertação

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÁCIDOS HÚMICOS
EXTRAÍDOS DO CARVÃO DA JAZIDA DE CANDIOTA/RS**

Daiane da Motta Xavier

PELOTAS, RS

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Daiane da Motta Xavier

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÁCIDOS HÚMICOS
EXTRAÍDOS DO CARVÃO DA JAZIDA DE CANDIOTA/RS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Martins

PELOTAS, RS

2010

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “Caracterização Físico-Química dos Ácidos Húmicos extraídos do Carvão da Jazida de Candiota/RS”, de autoria de Daiane da Motta Xavier.

Banca examinadora:

.....

Prof. Dr. Jorge Luiz Martins (Orientador)

.....

Prof. Dr. Ricardo Pires dos Santos - Eng.Computação - UFC - Sobral

.....

Prof. Dra. Márcia Foster Mesko - DQAI - IQG - UFPel

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Gessi e Roginaldo por sempre me ajudarem e apoiarem nos estudos, aos meus irmãos Fernanda e Eduardo por estarem sempre presentes. Agradeço ao meu namorado Thiago por sempre estar me incentivando e ajudando em tudo que preciso. Amo vocês!

Ao meu orientador Jorge, primeiramente por ter aceitado ser meu orientador, e por toda a ajuda que me deu até agora.

A Universidade Federal de Pelotas, especialmente ao departamento de Patologia da Faculdade de Veterinária, pela liberação de horário para realização do curso.

A Universidade Federal de Santa Maria pela disponibilidade de realização de algumas análises de caracterização.

Agradeço também a Universidade Federal do Ceará pela realização de algumas análises.

Ao professor Sérgio Nascimento pela disponibilidade das amostras e pelos livros emprestados.

A todos aqueles que me ajudaram na realização das análises, Gian, Cristiane, Ricardo, Cátia, Márcia, Carla, Vanda, César, muito obrigada.

Ao Ricardo pela realização de algumas análises e pela ajuda na elaboração do artigo.

Ao laboratório de Química Analítica (professora Márcia), por muitas vezes ter usado os computadores.

Aos colegas de mestrado, em especial Auri, Lóren, Luzia, pelas noites de estudos que passamos juntos. As colegas e amigas do trabalho, Sílvia, Carla, Lúcia, Beatriz, Renata, pela amizade e descontração que passamos juntas.

A Djanira, secretária da pós-graduação, pela ajuda na concessão de documentos e emails enviados.

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma me apoiaram e incentivaram para esta conquista.

ÍNDICE

| | Página |
|---|-------------|
| LISTA DE TABELAS | vii |
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | ix |
| RESUMO..... | x |
| ABSTRACT..... | xi |
| 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1 Carvão Mineral | 3 |
| 2.2 Substâncias Húmicas | 5 |
| 2.2.1 Extração das Substâncias Húmicas | 6 |
| 2.2.2 Mecanismos propostos para a formação das Substâncias Húmicas | 8 |
| 2.2.3 Propostas de Estruturas para os Ácidos Húmicos | 9 |
| 2.2.4 Importância das Substâncias Húmicas | 14 |
| 2.3 Técnicas de Caracterização | 16 |
| 2.3.1 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível (UV/VIS)..... | 16 |
| 2.3.2 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 18 |
| 2.3.3 Difração de Raios X (DRX) | 20 |
| 2.3.4 Espectrometria de Fluorescência por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)..... | 22 |
| 2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 22 |
| 2.3.6 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)..... | 24 |
| 2.3.7 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial | 25 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 3.1 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível (UV/VIS) | 28 |
| 3.2 Espectrometria de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 28 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3 Difração de Raios X (DRX) | 29 |
| 3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) .. | 29 |
| 3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 29 |
| 3.6 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)..... | 30 |
| 3.6.1 Preparo da amostra..... | 30 |
| 3.6.2 Determinação dos metais por ICP-AES | 30 |
| 3.7 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termodiferencial (DTA) | 31 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 32 |
| 4.1 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível (UV/VIS) | 32 |
| 4.2 Espectrometria de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 33 |
| 4.3 Difração de Raios X..... | 35 |
| 4.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) .. | 37 |
| 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 39 |
| 4.6 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) | 41 |
| 4.7 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial..... | 43 |
| 5 CONCLUSÃO | 47 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 48 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 49 |

LISTA DE TABELAS

Página

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Parâmetros utilizados no equipamento para a determinação dos metais presentes nas amostras de ácidos húmicos. | 31 |
| Tabela 2 - Comprimentos de onda dos metais analisados por ICP-AES. | 31 |
| Tabela 3 - Resultado das razões E_4/E_6 das amostras de AH. | 32 |
| Tabela 4 - Atribuições das principais bandas de FTIR encontradas nos AH. | 33 |
| Tabela 5 - Resultados dos metais presentes nas amostras analisadas em $\mu\text{g g}^{-1}$ | 42 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Esquema de extração das SH (Stevenson, 1994). | 7 |
| Figura 2 - Esquema de purificação dos ácidos húmicos (Stevenson, 1994). | 8 |
| Figura 3 - Mecanismos de formação das SH (adaptação de Stevenson, 1994). | 9 |
| Figura 4 - Estrutura dos ácidos húmicos proposta por Schulten e Schnitzer (1993). | 10 |
| Figura 5 - Modelo tridimensional para os ácidos húmicos proposto por Schulten e Schnitzer (1997). | 11 |
| Figura 6 - Esquema da estrutura das SH proposto por Simpson (2002). | 12 |
| Figura 7 - Modelos estruturais de isômeros (3D) para um dado ácido húmico de solo propostos por Diallo et al. (2003). | 13 |
| Figura 8 - Alguns grupos cromóforos responsáveis pela cor escura das SH (STEVENSON, 1994). | 17 |
| Figura 9 - Vibrações típicas dos átomos (Stevenson, 1994). | 19 |
| Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura do AH extraído de um composto natural – 500X (Agarwal et al., 2010). | 24 |
| Figura 11 - Espectros de FTIR por transmitância dos ácidos húmicos (AHP/AHRNP/AHLNP). | 34 |
| Figura 12 - Difração de raios X do AHP. | 35 |
| Figura 13 - Difração de raios X do AHRNP. | 36 |
| Figura 14 - Difração de raios X do AHLNP. | 37 |
| Figura 15 - Gráfico do EDX da amostra AHP. | 38 |
| Figura 16 - Gráfico do EDX amostra AHRNP. | 38 |
| Figura 17 - Gráfico do EDX amostra AHLNP. | 39 |
| Figura 18 - MEV da amostra AHP, na resolução de 500X (a) e 5000X (b). | 40 |
| Figura 19 - MEV da amostra AHRNP, na resolução de 2000X (a) e 5000X (b). | 40 |
| Figura 20 - MEV da amostra AHLNP, na resolução de 2000X (a) e 5000X (b). | 41 |
| Figura 21 - Análise Termogravimétrica e Termodiferencial da amostra de AHP. | 45 |
| Figura 22 - Análise Termogravimétrica e Termodiferencial da amostra de AHRNP. | 45 |
| Figura 23 - Análise Termogravimétrica e Termodiferencial da amostra de AHLNP. | 46 |

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

SH – Substâncias Húmicas

AH – Ácidos Húmicos

AF – Ácidos Fúlvicos

HU – Humina

IHSS – International Humic Substances Society

pH – potencial hidrogeniônico

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

CTC – Capacidade de troca catiônica

UV – Ultravioleta

FTIR – Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

DRX – Difração de Raios X

EDX – Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente
Acoplado

TGA – Análise Termogravimétrica

DTA – Análise Termodiferencial

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

AHP – Ácido Húmico Purificado

AHRNP – Ácido Húmico Regenerado não purificado

AHLNP – Ácido Húmico da Leonardita não purificado

RESUMO

Título: Caracterização Físico-Química dos Ácidos Húmicos extraídos do Carvão da Jazida de Candiota/RS

Autor: Daiane da Motta Xavier

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Martins

Os ácidos húmicos (AH) apresentam grande importância relacionada a aspectos ambientais. A determinação das características estruturais é fundamental para o entendimento destas estruturas. O objetivo do estudo foi caracterizar os ácidos húmicos extraídos do carvão da jazida de Candiota por análises químicas e espectroscópicas, como infravermelho por transformada de Fourier, absorção no UV-VIS, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e termodiferencial, difração de raios X e espectroscopia atômica com plasma indutivamente acoplado. Os resultados mostraram que os AH do carvão de Candiota apresentam um alto grau de humificação, contendo uma maior quantidade de estruturas aromáticas em relação a alifáticas. A não purificação das amostras faz com que ocorra alguma interferência relativa às impurezas minerais e a quantidade de NaCl presente, onde alguns picos referentes a estruturas orgânicas ficam encobertos pelo sinal das impurezas. As análises realizadas para a caracterização mostraram que é possível a utilização das frações não purificadas substituindo a fração pura. Porém, para cálculo de eficiência, análises mais específicas devem ser realizadas.

Palavras-chaves: ácidos húmicos, caracterização, purificação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado em Química

Pelotas, Novembro de 2010.

ABSTRACT

Title: Physical-Chemical Characterization of Humic Acids extracted from Coal Candiota/RS Reservoir

Author: Daiane da Motta Xavier

Supervisor: Dr. Jorge Luiz Martins

Humic acids (HA) are extremely important due to its environmental aspects. Determining structural characteristics is essential for understanding these structures. The aim of the present study was to characterize the humic acids extracted from the coal of the Candiota reservoir through chemical and spectroscopic analyses, such as using the Fourier transformed infrared method, absorption of UV-VIS, scanning electron microscopy, thermal analysis, diffraction of X ray and emission atomic spectroscopy with inductively coupled plasma. The results showed that the HA of coal from Candiota present high levels of humification, containing a higher amount of aromatic structures as compared to aliphatic ones. The lack of purification of the samples leads to some interference related to the mineral impurities and the amount of NaCl, some peaks related to organic structures tend to be covered by signals from impurities. Analyses of the characterization show it is possible to use non-purified fractions instead of pure ones. However, for calculating efficiency, more specific analyses are needed.

Key-words: humic acids, characterization, purification

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Master Dissertation in Chemistry
Pelotas, November 2010.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Substâncias húmicas, os principais constituintes de solos e sedimentos, são amplamente distribuídas ao longo da superfície terrestre, ocorrendo em quase todos os ambientes terrestres e aquáticos (SCHNITZER, 1978). Originam-se do acúmulo de restos de matéria orgânica biologicamente transformada, não apresentando forma molecular definida (HAYES e CLAPP, 2001; STEVENSON, 1994).

O carvão mineral, sendo resultado do acúmulo de restos de material orgânico, apresenta em sua constituição substâncias húmicas. A matéria orgânica do carvão contém quantidades significativas de oxigênio, nitrogênio e enxofre, portanto as substâncias húmicas apresentam esses elementos em sua constituição, na forma de grupos funcionais, como por exemplo ácidos carboxílicos, cetonas, aminas (LAWSON e STEWART, 1989). Estas substâncias são fracionadas de acordo com a solubilidade em três grupos, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina (STEINBERG, 2003).

A caracterização destas frações se torna muito importante por desempenharem funções importantíssimas no solo (STEVENSON, 1994), e por causarem efeitos diretos sobre o crescimento das plantas (DA SILVA et al., 2000; VAUGHAN e MALCOLM, 1985).

Diversos métodos são empregados para a caracterização destas substâncias, incluindo métodos degradativos (mudança nas características da amostra) e não degradativos (não alteram as características). As diferentes técnicas utilizadas fornecem informações importantes referentes à estrutura, composição e propriedades destes materiais. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado, são algumas das técnicas largamente empregadas para a caracterização de substâncias húmicas (SCHNITZER, 1978, STEVENSON, 1994).

Agarwal (2010), Canellas et al. (2000), Schnitzer et al. (1991), caracterizaram frações húmicas de diferentes origens, utilizando as técnicas descritas acima, contribuindo muito para o entendimento destas estruturas, que ainda apresentam algumas limitações e necessitam serem ainda melhores estudadas.

O objetivo do estudo foi caracterizar e comparar três diferentes frações de ácidos húmicos extraídos do carvão da jazida de Candiota/RS. Para isto foram utilizadas as seguintes técnicas: Espectroscopia de Infravermelho, Difração de raios X, Energia Dispersiva de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, Análise Termogravimétrica e Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em duas principais partes, onde primeiramente serão apresentadas as principais características das substâncias húmicas e suas aplicações e, posteriormente, as principais técnicas utilizadas para a caracterização destas substâncias.

2.1 Carvão Mineral

O carvão mineral é resultado do acúmulo de uma grande quantidade de restos de plantas e animais e sua subsequente decomposição e consolidação, no decorrer de quase trezentos milhões de anos.

A primeira fase da decomposição da matéria orgânica envolve atividade microbiana e a formação de turfa em ambientes alagados. Na segunda fase, a turfa torna-se coberta por sedimentos e sujeita a temperaturas acima de 200 °C e pressões tectônicas muito altas. Através dos períodos geológicos de tempo isso resulta na sucessiva formação do linhito, carvões betuminosos de maturidade aumentada e por último o antracito. A idade dos carvões varia de 250×10^6 a 2×10^6 anos, sendo o antracito os de mais alta maturação e também os mais velhos, e os carvões marrons os mais novos (LAWSON e STEWART, 1989). A química dos carvões é muito complexa. Eles são misturas de diferentes constituintes petrográficos, e esses constituintes podem ser macromoleculares ou compostos de diferentes massas moleculares.

Dentre as reservas de carvão do Brasil (aproximadamente 32 bilhões de megagramas), a mais importante é a jazida de Candiota, situada na Borda Sul da Bacia do Paraná, por possuir cerca de 12 bilhões de megagramas, contribuindo com 37,9 % no total das reservas nacionais, e sendo também o maior jazimento do gênero da América Latina (BRASIL, 1996). O carvão da jazida de Candiota é classificado como betuminoso Alto Volátil C, segundo normas da American Society for Testing and Materials (ASTM).

As minas de carvão em atividade no Rio Grande do Sul são a Recreio, Butiá-Leste, Leão e Candiota, sendo esta última explorada pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM) e, devido ao potencial do jazimento a ser explorado, ao baixo rank de seu carvão e ao tipo de extração (a céu aberto, com baixo custo por tonelada), o carvão de Candiota mostra-se muito adequado para o uso em termoelétricas (FLORES, 1990).

O grau de carbonificação ou rank do carvão é dado pelo progressivo aumento do teor de carbono e diminuição do teor de oxigênio. A maturação do carvão é acompanhada por mudanças na composição e em muitas das suas propriedades. A mais importante delas envolve um progressivo aumento no teor de carbono, que passa de menos de 70% em carvões de baixo rank para mais de 95% no antracito, e uma correspondente diminuição no teor de oxigênio. Os teores de nitrogênio e enxofre são geralmente menores (1-2%), entretanto, alguns carvões contêm concentrações com mais de 10% de enxofre. Esses dois últimos elementos não variam com o rank do carvão, e seus teores devem estar relacionados com o tipo de planta que o originou. Além disso, a reatividade química do carvão diminui com o aumento do rank, pois ele perde, com esse aumento, grupamentos funcionais oxigenados (LAWSON e STEWART, 1989).

Sob o ponto de vista químico o material orgânico original do carvão é semelhante ao que constitui a matéria orgânica do solo, apresentando celulosas, hemicelulosas, ligninas, proteínas, açúcares, taninos, substâncias betuminosas, entre outras.

Os solos são constituídos por uma porção orgânica e outra inorgânica. A porção orgânica é formada por uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos de animais e vegetais e da atividade metabólica de microorganismos. Essa matéria é chamada de húmus e é dividida em substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias não húmicas apresentam características químicas definidas, e englobam polissacarídeos, proteínas, ligninas, açúcares, ácidos nucléicos, representando cerca de 20% do húmus. Em geral, estes compostos são atacados com certa facilidade pelos microorganismos do solo, tendo assim uma persistência relativamente curta. Já as substâncias húmicas correspondem cerca de 80% do

húmus, e não apresentam uma estrutura química bem definida, dando origem a grupo de compostos heterogêneos (HAYES e CLAPP, 2001). Assim como os solos, os carvões também são constituídos por substâncias húmicas e não húmicas.

As substâncias húmicas são os principais componentes da matéria orgânica natural, em solo e água, em depósitos geológicos orgânicos, tais como sedimentos de lagos, turfas, carvões e folhelhos marrom (International Humic Substances Society – IHSS).

2.2 Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas (SH) são definidas como macromoléculas orgânicas resultantes da degradação química e biológica de resíduos de animais e vegetais e da atividade de microorganismos. São substâncias amorfas, não apresentam forma molecular definida e são compostas por cadeias aromáticas, alifáticas, grupos carboxílicos, cetônicos, fenólicos, entre outros (SCHNITZER, 1978; STEVENSON, 1994).

Para Peña-Méndez, Havel e Patocka (2005), as SH são compostos orgânicos formados pela associação de moléculas de alto peso molecular e que apresentam alta complexidade. Por apresentarem diversos grupos funcionais em sua estrutura, são considerados uns dos mais poderosos agentes quelantes naturais entre as substâncias orgânicas.

O termo SH compreende três grupos de substâncias, os ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e as huminas (HU). A International Humic Substances Society (IHSS) recomenda a extração destas frações de solos, turfa, carvão, com o uso de bases fortes como KOH e NaOH. A separação destas frações ocorre de acordo com a solubilidade no meio. Os ácidos húmicos são solúveis em meio alcalino, os ácidos fúlvicos são solúveis em qualquer intervalo de pH (meio alcalino e meio ácido) e a humina é insolúvel tanto em meio alcalino, como em meio ácido, sendo assim a primeira fração a ser separada (STEVENSON, 1994; STEINBERG, 2003).

Os ácidos húmicos são definidos como macromoléculas orgânicas de coloração escura, massa molecular relativamente alta, maior conteúdo de carbono e menores conteúdos de oxigênio em grupos funcionais fenólicos e carboxílicos, que precipitam em pH ácido. Já os ácidos fúlvicos são solúveis tanto em pH básico como em pH ácido e são moléculas menores que os ácidos húmicos, portanto apresentam maior solubilidade, também apresentam maior conteúdo de grupos funcionais fenólicos e carboxílicos (STEVENSON, 1994).

Os carvões maturados, originalmente com baixos teores de ácidos húmicos, por oxidação eliminam pequenas moléculas, incluindo o CO₂, e sofrem a introdução de grupos funcionais ácidos, o que aumenta o teor de substâncias orgânicas solúveis em soluções alcalinas diluídas. A oxidação tem a finalidade de aumentar o rendimento dos ácidos húmicos, denominados de ácidos húmicos regenerados ou ulminas (LAWSON e STEWART, 1989).

2.2.1 Extração das Substâncias Húmicas

A extração das SH de solos, turfa, carvão é recomendada pela International Humic Substances Society (IHSS) com o uso de bases fortes como KOH e NaOH.

O método de extração alcalina proposto por Stevenson (1994) utiliza uma solução de NaOH 1,0 M para a extração das frações, que posteriormente são separadas por diferença de solubilidade em ácidos húmicos e fúlvicos. A purificação é feita com HCl-HF, para retirada das impurezas, onde o precipitado formado passa pelo processo de diálise. A Figura 1 mostra o esquema de extração das substâncias húmicas, e a Figura 2 o esquema de purificação, ambos propostos por Stevenson (1994).

Nascimento (2000) realizou a extração de AH a partir de amostras de carvão, visando otimizar o método de extração alcalina. As amostras foram previamente moídas, peneiradas (diversas faixas granulométricas) e extraídas com uma solução alcalina (NaOH 1,0 M), posteriormente por diferença de solubilidade foram separadas em ácidos húmicos e fúlvicos. A extração e purificação dos ácidos húmicos foram realizadas de acordo com o método proposto por Stevenson (1994).

Foram analisadas três frações de amostras de AH. A primeira extraída do carvão coletado diretamente da mina e purificada, a segunda também extraída do carvão da mina, o qual sofreu uma oxidação com H_2O_2 (2,5; 5,0; 7,5; 15 e 30%), e não purificada, e a terceira extraída do carvão exposto ao intemperismo (leonardita), não oxidada e não purificada. Os resultados obtidos por Nascimento demonstram que a oxidação aumenta o teor de AH nas amostras.

A fração oxidada com H_2O_2 30% foi a que apresentou maior percentual de AH (8,92 %) entre as frações oxidadas com peróxido. Já a fração extraída da leonardita apresentou uma quantidade bem maior de AH (23,54 %), pela oxidação natural que ocorre. A amostra extraída do carvão da mina e purificada foi a que apresentou menor teor de AH (0,27 %).

Observou também que as amostras com faixa granulométrica III – partículas entre 0,297mm e 0,71mm de diâmetro, apresentaram maior rendimento de extração, e que o rendimento percentual na extração alcalina dos AH cresce com o aumento da base extratora.

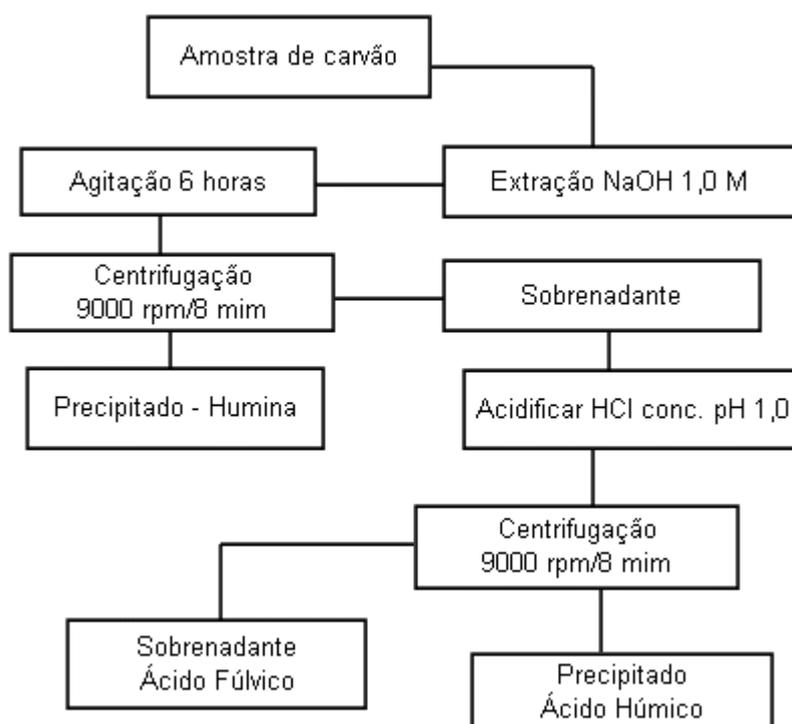


Figura 1 - Esquema de extração das SH (Stevenson, 1994)

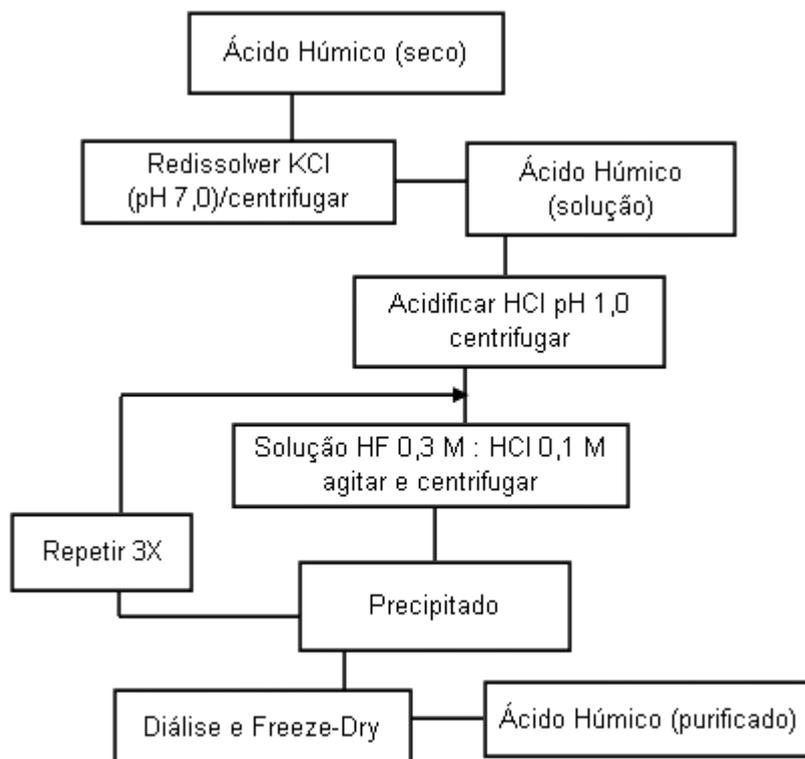


Figura 2 - Esquema de purificação dos ácidos húmicos (Stevenson, 1994)

2.2.2 Mecanismos propostos para a formação das Substâncias Húmicas

A bioquímica da formação de substâncias húmicas constitui ainda hoje um dos aspectos pouco compreendidos da química do húmus. Existem pelo menos quatro vias principais pelas quais as SH podem ser formadas durante a decomposição da matéria orgânica, conforme mostrado na Figura 3 (ROCHA e ROSA, 2003; STEVENSON, 1994).

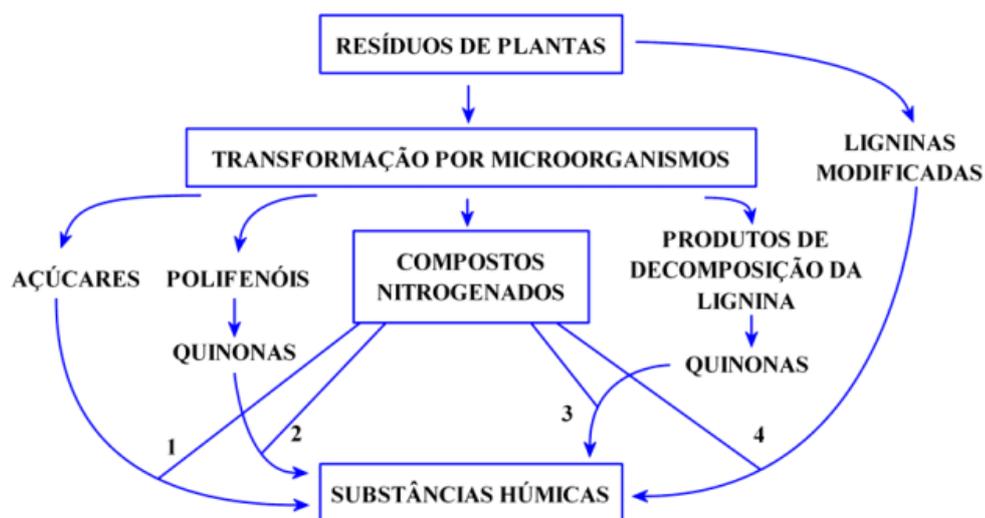


Figura 3 - Mecanismos de formação das SH (adaptação de Stevenson, 1994)

O mecanismo 1 propõe a formação do húmus a partir da polimerização não enzimática por condensação entre aminoácidos e açúcares formados como subprodutos da atividade microbiana. Os mecanismos 2 e 3 envolvem a participação de quinonas e, representando a teoria clássica, no mecanismo 4 as SH seriam derivadas de ligninas modificadas (ROCHA e ROSA, 2003).

De acordo com Stevenson (1994) as vias 2 e 3 formam as bases da teoria dos polifenóis, sendo estas muito semelhantes diferindo apenas na fonte. Na via 2 os polifenóis originam-se de fontes de carbono não lignínicas ou são sintetizados por microorganismos não específicos, já na via 3 a fonte de polifenóis é a lignina.

2.2.3 Propostas de Estruturas para os Ácidos Húmicos

Schulten e Schnitzer (1993), através de estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) propuseram um modelo para os ácidos húmicos onde se observa diversos grupos contendo oxigênio, como carboxílicos, fenólicos, alcoólicos e também grupos nitrogenados, como aminas e nitrilas. Os ácidos húmicos apresentam um maior teor de carbono e menor teor de oxigênio em relação aos ácidos fúlvicos, sendo os AF moléculas menores. A Figura 4 mostra o modelo de AH proposto por Schulten e Schnitzer.

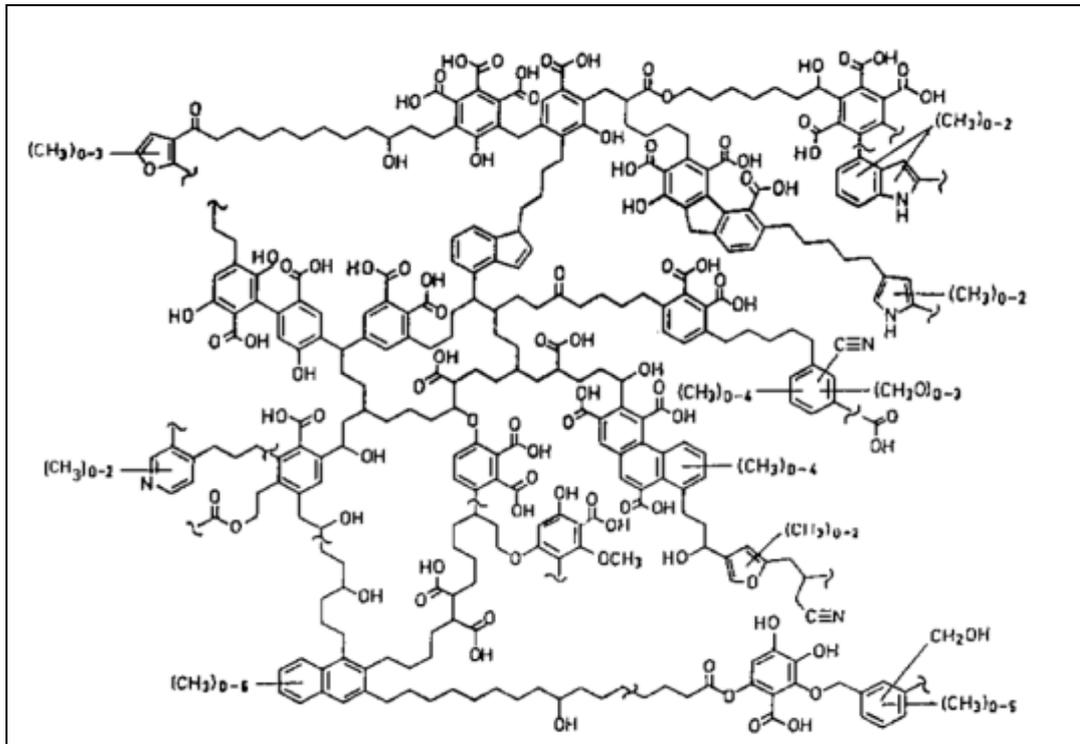


Figura 4 - Estrutura dos ácidos húmicos proposta por Schulten e Schnitzer (1993)

Um modelo tridimensional para os ácidos húmicos foi proposto por Schulten e Schnitzer (1997), onde se observa espaços vazios de diferentes tamanhos dentro da molécula, que podem armazenar compostos orgânicos hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos, lipídios, agrotóxicos e também elementos inorgânicos como argilas e oxi-hidróxidos. A Figura 5 mostra a estrutura tridimensional proposta por esses autores para os ácidos húmicos.

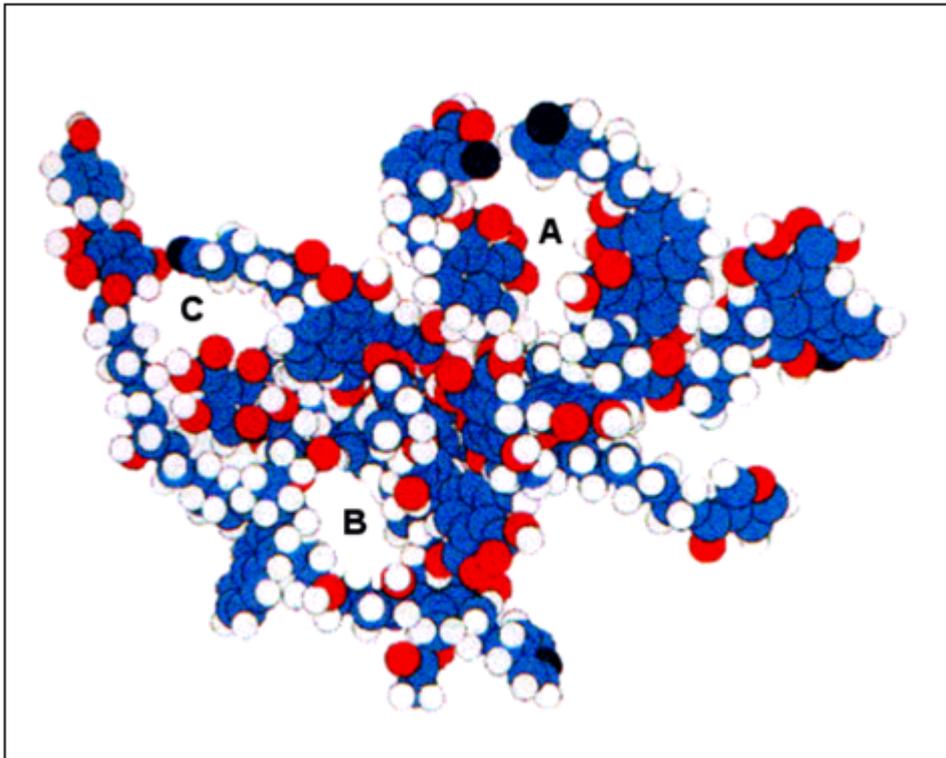


Figura 5 - Modelo tridimensional para os ácidos húmicos proposto por Schulten e Schnitzer (1997). Átomos de carbono (azul), hidrogênio (branco), oxigênio (vermelho), nitrogênio (preto); as letras A, B e C indicam os espaços vazios presentes na estrutura

Wershaw (1986, 1993) postulou uma descrição alternativa para a estrutura macromolecular, o modelo supramolecular. O modelo propõe que as SH em solução formem agregados húmicos que são estabilizados por ligações fracas, como ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. Também é proposto que as SH são provenientes de produtos de degradação enzimática de plantas e complexos de ligninas.

Este modelo foi sustentado por Piccolo e Conte (2000) e Piccolo (2001), onde descrevem as SH como moléculas relativamente pequenas e heterogêneas de diferentes origens e auto-organizadas em conformações supramoleculares. As superestruturas não estariam associadas por ligações covalentes, mas seriam estabilizadas por forças fracas, tais como interações hidrofóbicas (Van der Waals, π - π , CH- π) e ligações de hidrogênio, sendo estas muito importante em baixos valores de pH.

Considerando estes novos conceitos, as definições das diferentes frações das SH poderiam ou deveriam ser revistas. Os AF, por exemplo, seriam associações de pequenas moléculas hidrofílicas, nas quais existe um número suficiente de grupos ácidos para manter os “clusters”, por elas formados, dispersos em solução, em qualquer valor de pH. Os AH seriam constituídos por associações de compostos principalmente hidrofóbicos, tais como cadeias polimetilênicas, ácidos graxos e esteróides, que são estabilizados em pH neutro por forças dispersivas hidrofóbicas, como por exemplo, van der Waals, π - π , e ligações CH - π . Suas conformações cresceriam gradualmente em tamanho quando ligações de hidrogênio intermoleculares fossem formadas em intensidade crescente em baixos valores de pH, até sua precipitação (PICCOLO, 2001).

O modelo supramolecular foi reforçado por Simpson et al. (2002), onde demonstram que as substâncias húmicas extraídas dos solos são formadas por uma mistura de substâncias agregadas de baixa massa molecular. Ele propôs um modelo estrutural para mostrar como as principais estruturas identificadas nas SH podem formar um agregado na presença de cátions metálicos de ocorrência natural nos ecossistemas terrestres, conforme mostrado na Figura 6.

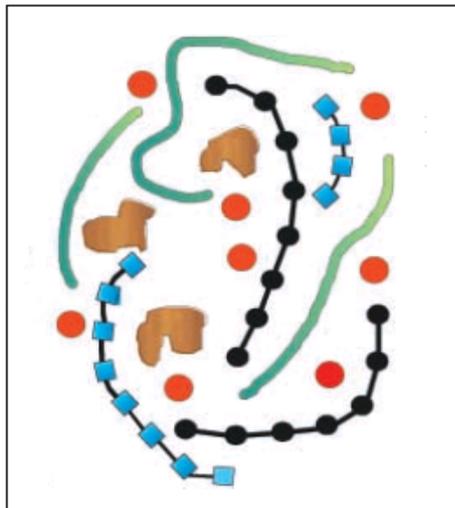


Figura 6 - Esquema da estrutura das SH proposto por Simpson (2002). As esferas vermelhas representam os cátions metálicos, as unidades pretas os polissacarídeos, as unidades azuis os polipeptídeos, as unidades verdes as cadeias alifáticas e as unidades marrons os fragmentos aromáticos da lignina

Diallo et al. (2003), utilizando dados experimentais e métodos computacionais, excluíram os modelos que sugerem que as substâncias húmicas sejam macromoléculas com elevada massa molar ou uma mistura de compostos orgânicos complexos e heterogêneos e observaram que as estruturas existentes possuem as características necessárias para sustentar o modelo supramolecular. Contudo, não conseguiram um modelo de isômero em três dimensões (3D), definitivo para o ácido húmico, sendo que apenas alguns isômeros prováveis foram propostos, os quais são mostrados na Figura 7.

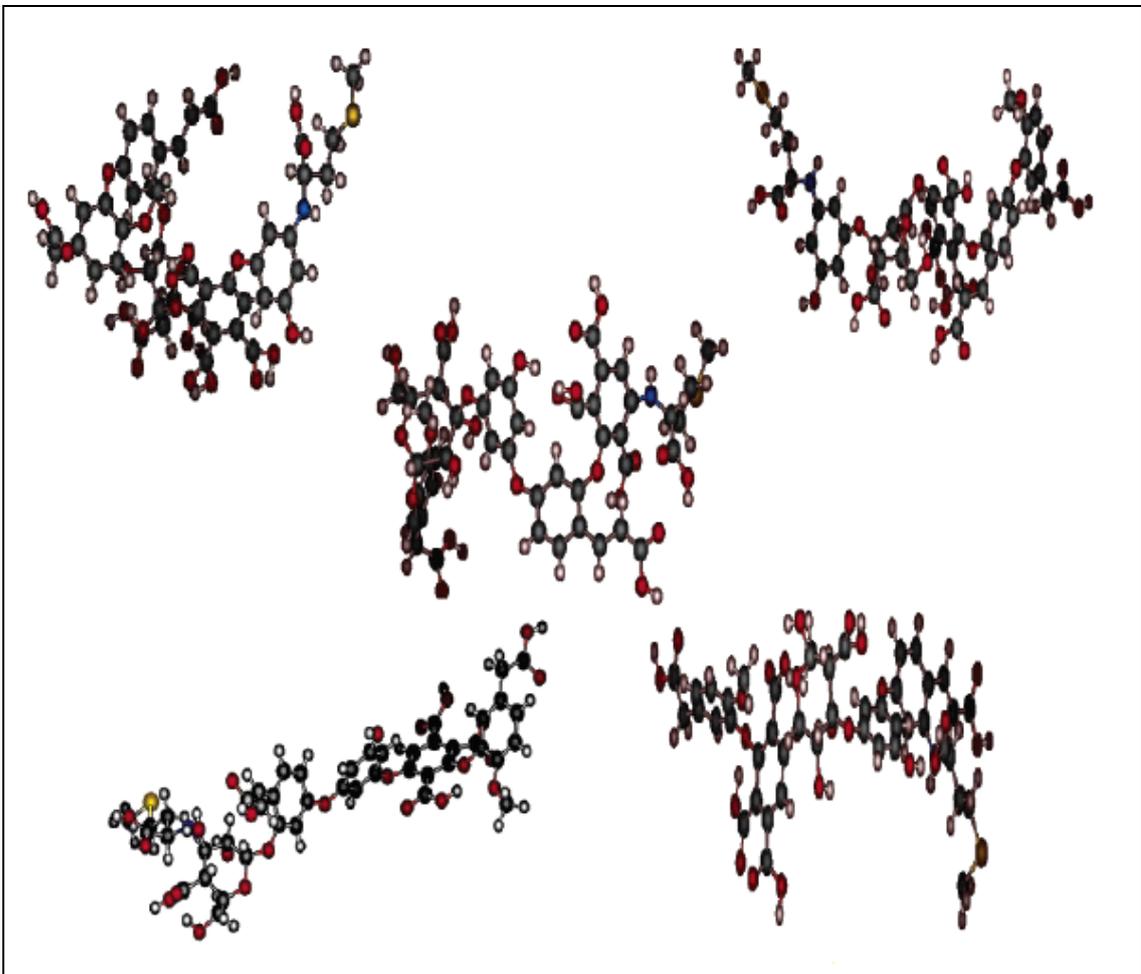


Figura 7 - Modelos estruturais de isômeros (3D) para um dado ácido húmico de solo propostos por Diallo et al. (2003). Átomos de carbono estão em preto, átomos de oxigênio em vermelho, átomos de nitrogênio em azul, átomos de enxofre em amarelo, e os átomos restantes são de hidrogênio

Embora sejam grandes os avanços promovidos pelo surgimento do modelo propondo que as substâncias húmicas sejam uma mistura de moléculas reativas e heterogêneas, este modelo ainda apresenta limitações (CLAPP e HAYES, 1999; BURDON, 2001; HAYES e CLAPP, 2001; MACCARTHY, 2001; PICCOLO, 2001).

A heterogeneidade química é a maior dificuldade encontrada na definição de um modelo para as substâncias húmicas que englobe composição, estrutura, tamanho e reatividade. Esta heterogeneidade varia de acordo com a origem (aquática ou terrestre) e localização geográfica (SIMÕES, 2005).

2.2.4 Importância das Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas desempenham funções importantes no solo, atuando nas propriedades químicas, físicas e biológicas (STEVENSON, 1994). A seguir são citadas algumas características das substâncias húmicas e como elas atuam nas propriedades do solo:

- Apresentam alta capacidade de retenção de água, com importante função reguladora nos processos erosivos no solo;
- Proporcionam ao solo uma forma esponjosa, facilitando o desenvolvimento das raízes;
- No solo, possuem grande capacidade de retenção de calor, devido a sua coloração escura, beneficiando a germinação de sementes,
- Quando combinada com argilas forma agregados que facilitam a aeração e estruturam o solo;
- Capacidade de formar complexos com metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Hg, Pb, e outros), diminuindo sua biodisponibilidade no solo;
- Regula a capacidade de troca catiônica (CTC) no solo formando complexos com Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e outros cátions polivalentes, permitindo a migração destes e tornando-os biodisponíveis para as plantas;
- Permite o desenvolvimento de microorganismos no solo que produzem substâncias que protegem as plantas de doenças;
- Favorece o desenvolvimento de microorganismos, como bactérias fixadoras de nitrogênio, que fornecem nutrientes as plantas.

Além destas funções, as substâncias húmicas atuam como fertilizantes naturais cedendo nutrientes importantes para o desenvolvimento das plantas como NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , que resultam da sua formação e decomposição, também apresentam função tamponante em amplos intervalos de pH, o que ajuda a manter as condições reacionais do solo (STEVENSON, 1994). Também tem função importante na dinâmica de compostos orgânicos ou xenobióticos (agrotóxicos, hidrocarbonetos poliaromáticos e outros) no ambiente (VIEIRA et al., 1999).

Diferentes mecanismos de interação podem ocorrer entre os compostos orgânicos e as substâncias húmicas, no entanto, a natureza e a extensão destes mecanismos não são totalmente entendidas (GUNASEKARA et al., 2003). Esta dificuldade pode ser atribuída ao fato de que os mecanismos são dependentes das propriedades físicas e químicas das SH, das condições experimentais ou ambientais, das propriedades físicas e químicas dos compostos orgânicos e de suas respectivas concentrações (SENESI, 1992). As principais interações são através de ligações covalentes (SENESI, 1992), iônicas (WEBER et al., 1969; SENESI et al., 1987), mecanismos de transferência de carga (PICCOLO et al., 1992; SPOSITO et al., 1996; ZHU et al., 2004), ligações de hidrogênio (MARTIN-NETO et al., 2001) e interações hidrofóbicas.

As SH apresentam efeitos diretos sobre as plantas, estes envolvem a absorção de macromoléculas orgânicas, tal como as substâncias húmicas, no tecido da planta resultando em vários efeitos bioquímicos, podendo ser na parede celular, na membrana plasmática, ou no citoplasma (CHEN e AVIAD, 1990).

Diversos estudos evidenciam a eficiência das substâncias húmicas no desenvolvimento das plantas (BENITES et al., 2006; EYHERAGUIBEL, SILVESTRE e MORARD, 2008; NIKBAKHT et al., 2008), aumentando o crescimento das raízes, folhas e ramos, também estimulando a germinação de sementes de várias espécies.

2.3 Técnicas de Caracterização

Além da análise elementar (C, H, N, S e O) e de grupo funcional (acidez total, CO₂H, OH fenólico, OH alcoólico, C=O e outros), os métodos mais frequentemente utilizados para a caracterização das substâncias húmicas podem ser divididos em métodos degradativos e não degradativos. Os métodos não degradativos incluem espectrometria UV/visível, infravermelho, difração de raios X, ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de varredura, viscosidade, tensão superficial entre outros, já os métodos degradativos incluem redução, oxidação, hidrólise, degradação térmica, degradação biológica, e outros (SCHNITZER, 1978; STEVENSON, 1994). Assim, nesta revisão serão apresentados os princípios básicos e principais aplicações das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras de ácidos húmicos.

2.3.1 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível (UV/VIS)

A espectrometria de absorção molecular nas regiões espectrais do ultravioleta e do visível é largamente utilizada para a determinação quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

De acordo com Stevenson (1994) a absorção no UV (200-400 nm) e visível (400-800 nm) são causadas por vibrações atômicas e eletromagnéticas envolvendo a elevação de elétrons de orbitais σ , π e η do estado fundamental para níveis mais altos de energia. Componentes contendo elétrons não ligantes nos átomos de oxigênio e enxofre são capazes de mostrar a absorção, assim como sistemas contendo duplas ligações conjugadas.

A maioria das aplicações da espectroscopia de absorção para compostos orgânicos baseiam-se nas transições de elétrons η ou π para o estado excitado π^* uma vez que as energias necessárias para esses processos levam as bandas de absorção para a região ultravioleta-visível. Ambas as transições $\eta \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ exigem a presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais. Moléculas que contêm esses grupos funcionais e que são capazes de absorver radiação ultravioleta-visível são chamadas cromóforas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A parte da molécula orgânica responsável pela produção da cor é chamada cromófora ou grupo cromóforo. Os grupos responsáveis pela cor escura das substâncias húmicas ainda não foram completamente estabelecidos, mas se suspeita de uma combinação de vários tipos de estruturas (STEVENSON, 1994). Na Figura 8 estão relacionados alguns dos grupos cromóforos comuns que podem ser responsáveis pela cor escura das substâncias húmicas.

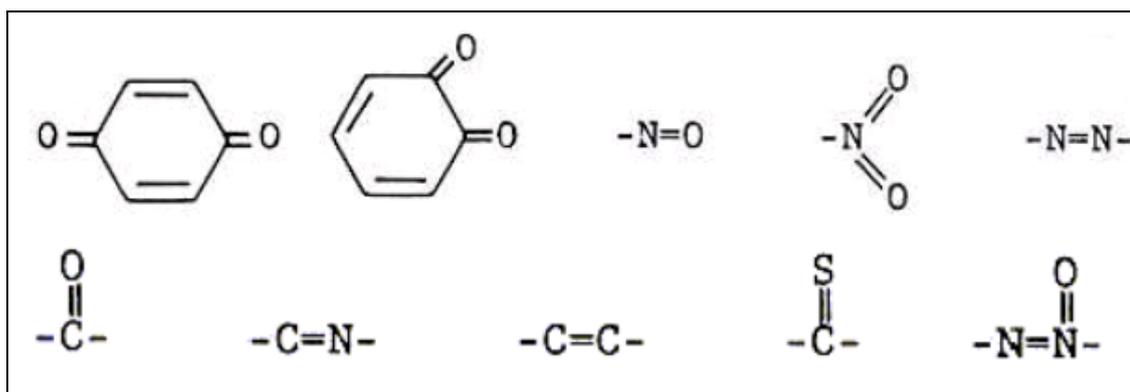


Figura 8 - Alguns grupos cromóforos responsáveis pela cor escura das SH (STEVENSON,1994)

A razão de absorbância das substâncias húmicas em 465 e 665 nm, conhecida como razão E_4/E_6 , tem sido largamente utilizada com propósitos de caracterização. A razão E_4/E_6 decresce com o aumento da massa molecular e da condensação aromática, sendo utilizada como um indicador de humificação. Sendo assim, uma baixa razão E_4/E_6 pode indicar um alto grau relativo de condensação de constituintes aromáticos, e uma alta razão significa a presença de mais estruturas alifáticas (STEVENSON, 1994).

Canellas et al. (2000) utilizaram a espectroscopia de absorção UV-Visível para avaliar as características dos ácidos húmicos de resíduos de origem urbana. Foram estudadas duas frações de ácidos húmicos, uma extraída de composto de resíduo urbano (AH-CRSU) e a outra extraída do lodo da estação de tratamento de esgoto (AH-LETE). Os espectros apresentaram decréscimo linear na absorção com o aumento do comprimento de onda. Além da absorção máxima, foi observado um ombro na região próxima de 270 nm, mais evidente em AH-CRSU, indicativo de absorção de sistemas aromáticos. O centro da absorção nesta região do espectro deslocou-se para uma região de menor comprimento de onda nos AH-LETE, sugerindo a presença de grupos aromáticos mais condensados.

Sanches, Campos e Vieira (2007) caracterizaram frações de substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares, utilizando a espectroscopia do UV-Visível. Os resultados indicaram que a fração de maior tamanho molecular, apresentou o menor valor para a razão E_4/E_6 , indicando uma maior condensação estrutural, ou seja, maior número de estruturas aromáticas em comparação a estruturas alifáticas, em decorrência de um alto grau de humificação. Já a fração de menor tamanho molecular apresentou um alto valor para a razão E_4/E_6 , indicando uma menor condensação estrutural, maior presença de estruturas alifáticas do que aromáticas.

2.3.2 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético entre a região visível e as micro-ondas. A região de maior interesse espectroscópico está situada entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (STEVENSON, 1994).

A absorção na região do infravermelho é causada por movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula. Existem duas vibrações fundamentais: estiramento, onde os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, porém a distância entre os átomos aumenta e diminui, e, deformação, onde as posições dos átomos mudam em relação ao eixo de ligação original. Quando luz infravermelha de mesma frequência de vibração de estiramento ou de deformação incide na amostra a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada. Devido à energia de absorção na frequência de ressonância, o detector do espectrômetro de infravermelho grava um pico de absorção naquele comprimento de onda. Vibrações típicas de um grupo de átomos são mostradas na Figura 9 (STEVENSON, 1994).

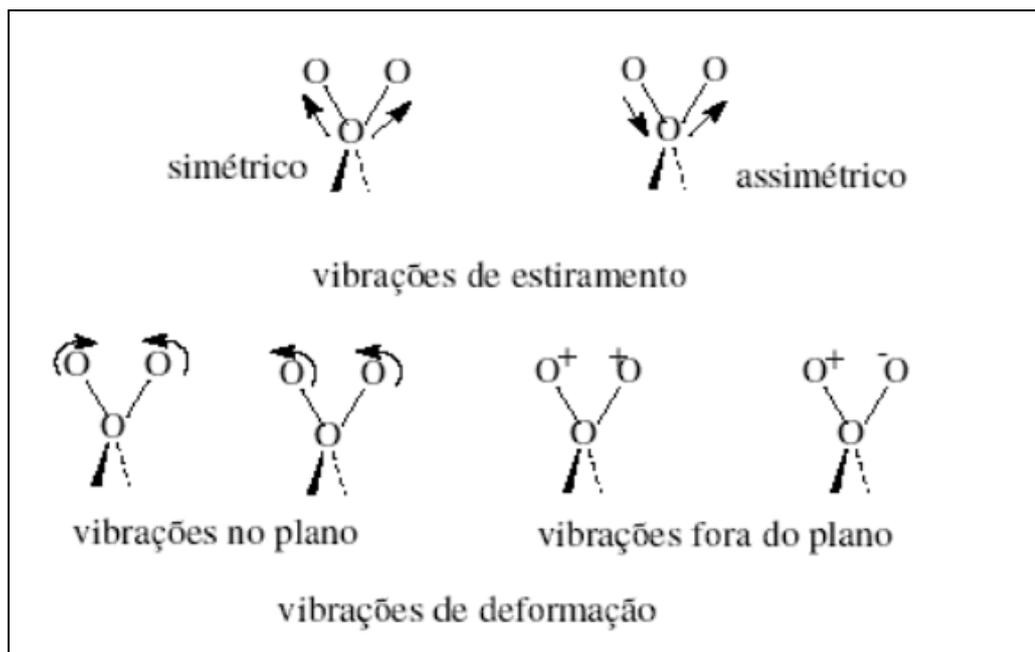


Figura 9 - Vibrações típicas dos átomos. Os sinais + e – significam vibrações perpendiculares ao plano do papel (Stevenson, 1994)

Os avanços mais significativos em espectrometria de infravermelho surgiram como resultado da introdução de espectrômetros com transformada de Fourier. Este tipo de instrumento emprega um interferômetro e explora o processo de transformação matemática estabelecida por Fourier.

A espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) tem melhorado sensivelmente a qualidade dos espectros e minimizado o tempo necessário para obtenção dos dados (BENITES et al., 1999; STUART, 2004).

Na literatura, encontramos diversos estudos visando à caracterização dos ácidos húmicos extraídos de diferentes origens, por FTIR (SHIN et al., 1999; KANG et al., 2002; PÉREZ et al., 2004). A espectroscopia de infravermelho permite a identificação de grupos funcionais, como os de ácidos carboxílicos, aminas, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas, grupos hidroxilas, através de suas respectivas bandas de absorção (STEVENSON, 1994; DOBBSS et al., 2009).

Outras aplicações da técnica espectroscópica de FTIR estão relacionadas com a investigação de possíveis trocas nas estruturas químicas das SH, avaliação dos efeitos de diferentes extratores químicos, e na indicação de interações com agrotóxicos, metais e argilas nos ambientes aquáticos e terrestres (SCHNITZER, 1978; SENESI e STEELINK, 1989).

A espectroscopia de infravermelho tem sido muito usada na pesquisa de substâncias húmicas, pois fornece considerável entendimento sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais contendo oxigênio, presença de proteínas e carboidratos e a eficiência do processo de purificação da amostra quanto a contaminantes como argila, metais e sais (STEVENSON, 1994).

As possíveis atribuições das principais bandas de absorção das substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos) geralmente observadas nos espectros estão mostradas a seguir (SCHNITZER, 1978; STEVENSON, 1994):

- 3400 – 3300 cm^{-1} : estiramento O-H e N-H;
- 2940 – 2900 cm^{-1} : estiramento C-H alifático;
- 1725 – 1720 cm^{-1} : estiramento C=O de ácidos COOH e cetonas;
- 1660 – 1630 cm^{-1} : estiramento C=O de grupos amidas, quinonas e de cetonas conjugadas com ligações de hidrogênio;
- 1620 – 1600 cm^{-1} : estiramento C=C aromático;
- 1590 – 1517 cm^{-1} : estiramento simétrico do íon COO^- , deformação N-H e estiramento C=N;
- 1460 – 1450 cm^{-1} : C-H alifático;
- 1400 – 1390 cm^{-1} : deformação O-H e estiramento de C-O fenólico, deformação C-H de grupos CH_2 e CH_3 e estiramento assimétrico COO^- ;
- 1280 – 1200 cm^{-1} : estiramento C-O e deformação O-H de grupos COOH e estiramento C-O de éteres;
- 1170 – 950 cm^{-1} : estiramento C-O de estruturas polissacarídeas e estiramento Si-O (impurezas do tipo silicato).

2.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos por Röntgen em 1885. Dezesete anos depois, Max von Laue sugeriu que poderiam ser difratados por um cristal, pois percebeu que os respectivos comprimentos de onda eram comparáveis às separações entre planos da rede do cristal.

Os raios X, radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m, são gerados pelo bombardeio de um metal por elétrons de alta energia. Os elétrons são desacelerados ao penetrar no metal e geram uma radiação num intervalo contínuo de comprimento de onda, conhecida como a radiação de frenamento.

Os máximos de difração de raios X, devido à interferência construtiva em uma família de planos de uma rede cristalina, ocorrem quando a direção de uma onda incidente, medida em relação à superfície de um plano de átomos, e o comprimento de onda da radiação obedecem à lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

onde d é a distância entre os planos, θ é o ângulo de incidência, n as ordens das reflexões e λ é o comprimento de onda do raio X. A lei de Bragg é usada primordialmente na determinação do espaçamento entre os planos da rede do cristal, pois a distância d pode ser calculada quando θ for determinado experimentalmente.

A difração de raios X é uma técnica muito útil para analisar substâncias cristalinas (HOLLER; SKOOG e CROUCH, 2009, STEVENSON, 1994). A base para essas medições é que uma substância que contém átomos ou grupos moleculares orientadas em planos definidos de modo a formar uma malha tridimensional no espaço irá refletir os raios X de forma ordenada a partir da repetição de unidades paralelas, e, portanto pode ser diferenciado de materiais amorfos, que refletem os raios X de forma desordenada (STEVENSON, 1994).

Muitos estudos já foram realizados visando à caracterização da estrutura das substâncias húmicas por difração de raios X, e geralmente o padrão da difração dos ácidos húmicos mostra a banda larga próxima a $3,5 \text{ \AA}$, e esta tem sido atribuída a anéis aromáticos condensados (SCHNITZER, 1978, STEVENSON, 1994).

A técnica de difração de raios X foi empregada com sucesso por Schnitzer et al. (1991) para a diferenciação de estruturas alifáticas e aromáticas das substâncias húmicas. Mais adiante, Xing e Chen (1999) reforçaram os resultados obtidos por Schnitzer.

Agarwal et al. (2010) utilizaram DRX para caracterizar o ácido húmico extraído de uma mistura natural de minerais com compostos orgânicos e inorgânicos obtidos a partir de superfícies rochosas no Himalaia. Os ácidos húmicos extraídos apresentaram picos difusos muito pequenos, com alguns picos intensos, o que implica a natureza não cristalina da amostra.

2.3.4 Espectrometria de Fluorescência por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra com número atômico maior que do oxigênio), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da amostra. Os elementos presentes na amostra são excitados pela absorção do feixe primário e emitem suas próprias linhas características de fluorescência de raios X.

Um espectrômetro de energia dispersiva de raios X consiste de uma fonte policromática (podendo ser um tubo de raios X ou um material radioativo), um porta amostras, um detector semiconductor e os vários componentes necessários à discriminação de energia. Uma vantagem dos sistemas dispersivos de energia é a simplicidade e a ausência de partes móveis nos componentes de excitação e de detecção do espectrômetro (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que fornece informações detalhadas sobre a natureza física de superfícies, fornecendo imagens de morfologia externa, similar aquelas vistas pelo olho humano. O método clássico para obtenção destas informações sempre foi a microscopia óptica, entretanto, a resolução da microscopia óptica é limitada a aproximadamente o comprimento de onda da luz, devido a efeitos de difração, sendo a microscopia eletrônica de varredura e de transmissão os métodos que apresentam resolução muito maior (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Vários pesquisadores utilizaram a técnica de microscopia para a análise da morfologia das substâncias húmicas de diferentes origens (AGARWAL et al., 2010; CANELLAS et al., 2000; NÈGRE et al., 2004).

Chen e Schnitzer (1976) utilizaram a microscopia eletrônica de varredura para explorar o efeito do pH sobre a forma, tamanho e grau de agregação dos ácidos húmicos e fúlvicos, concluindo que o pH influencia nos parâmetros analisados. Os AF em pH 2-3 apresentam principalmente fibras alongadas e feixes de fibras, formando uma estrutura aberta, com o aumento do pH as fibras tendem a formar uma malha por uma rede finamente tecida, produzindo uma estrutura esponjosa. Em pH acima de 7 uma nítida mudança no arranjo estrutural e uma melhor orientação podem ser observadas. Em pH 8 observa-se estruturas na forma de folhas, que tendem a engrossar até pH 9, já em pH 10 grãos homogêneos são visíveis. O efeito do pH sobre a estrutura dos AH é semelhante a observada nos AF. Ocorre, portanto, uma transição gradual de uma estrutura fibrosa em pH baixo, para uma estrutura em forma de folhas em pH alto, diminuindo o tamanho das partículas com o aumento do pH.

A agregação das partículas de AF em pH baixo pode ser explicada, devido as ligações de hidrogênio, interações de Van der Waal's e interações dos elétrons π de moléculas adjacentes. À medida que aumenta o pH estas forças se tornam mais fracas, e devido ao aumento da ionização do CO_2H e de grupos OH fenólicos, as partículas se separam e começam a se repelir eletrostaticamente, de modo que as moléculas ficam menores, mas melhor orientadas. Fenômenos similares de agregação e dispersão podem ser observados nos AH, embora ao longo de um estreito intervalo (SCHNITZER, 1978).

Agarwal et al. (2010) caracterizaram o ácido húmico extraído de uma mistura natural de minerais com compostos orgânicos e inorgânicos obtidos a partir de superfícies rochosas no Himalaia. A microscopia eletrônica de varredura do AH mostrou uma estrutura esponjosa solta, com as partículas tendendo a agregar-se entre si, conforme mostrado na Figura 10.

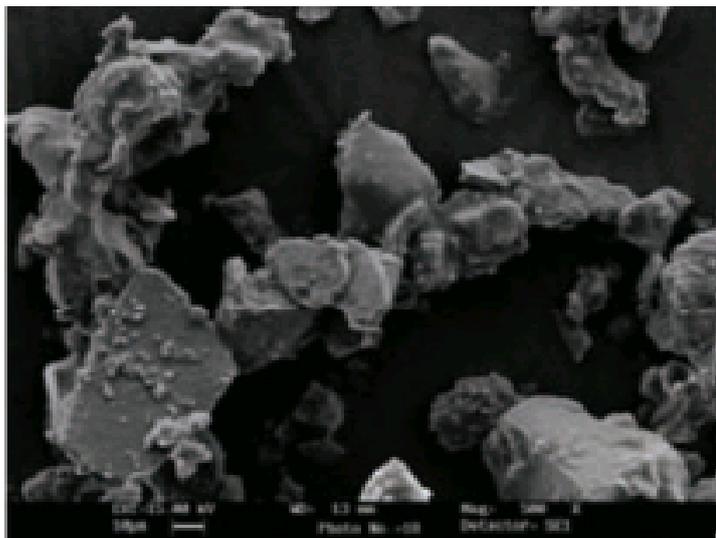


Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura do AH extraído de um composto natural – 500X (Agarwal et al., 2010)

2.3.6 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

A espectrometria de emissão atômica com plasma de acoplamento induzido, (ICP- AES), é uma técnica analítica que pode ser utilizada para determinação de elementos em níveis de traços, baseada nos espectros de emissão dos mesmos. Resultados analíticos favoráveis são obtidos na prática para aproximadamente 70 elementos, com limites de detecção geralmente alcançando níveis de ppb (partes por bilhão) sendo a maioria das amostras introduzidas na forma de soluções aquosas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009, SANTOS, 1999).

Nesta técnica a solução da amostra é nebulizada em uma fonte de energia, ou seja, o plasma de argônio induzido. Esta fonte não age somente para atomizar a amostra, mas também excita os átomos assim formados para emitir suas linhas espectrais características. O sucesso deste método é devido principalmente à capacidade de uma análise multielementar e a determinação com uma faixa ampla de concentração dos elementos em uma mesma amostra. A alta temperatura e a atmosfera inerte do gás argônio do plasma também diminuem as interferências químicas da matriz, resultando em boa sensibilidade com baixos limites de detecção (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009, SANTOS, 1999).

A técnica de ICP-AES tem sido utilizada no estudo da distribuição de metais e constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas (ARAÚJO et al., 2002), no estudo da relação entre características químicas, bioquímicas e espectroscópicas de complexos argilo-húmicos (LAIRD et al., 2001) e também na caracterização de rearranjos internos dos ácidos húmicos após complexação com íons metálicos (SARGENTINI et al., 2001).

De la Rosa, Peralta-Videa e Torresdey (2003) utilizaram ICP-AES para a determinação das ligações de metais traço com diferentes frações húmicas, incluindo os ácidos húmicos. Os resultados obtidos mostraram que o ICP-AES permite a determinação de metais na matéria orgânica na concentração de ppb, e que valores de pH entre 4-5 são favoráveis para o processo de ligação dos metais pesados nas frações húmicas, obtendo resultados importantes na compreensão do papel das SH no destino e transporte dos metais, fornecendo informações para o desenvolvimento de novas tecnologias para a remoção de baixas concentrações destes metais tóxicos em águas contaminadas.

Rocha et al.(2003) também estudaram a influência das substâncias húmicas extraídas do Rio Negro na capacidade de reduzir o mercúrio II (Hg^{2+}), e verificaram que estas substâncias são capazes de reduzir o Hg por apresentarem uma relação relativamente elevada de compostos fenólicos e grupos carboxílicos e pequena concentração de enxofre. Com estes resultados sugeriram uma “competição” entre redução e complexação do mercúrio pelas SH aquáticas.

2.3.7 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

Em uma análise termogravimétrica (TGA), a massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada. A temperatura registrada em um termograma é idealmente a temperatura real da amostra. Como a TGA monitora a massa do analito em função da temperatura, a informação fornecida é quantitativa, mas limitada às reações de decomposição e oxidação e aos processos físicos, como vaporização, sublimação e dessorção. Entre as aplicações mais importantes estão as análises de composição e os perfis de decomposição de sistemas multicomponentes.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa de temperatura controlada. Em geral, a DTA é considerada uma técnica qualitativa. É amplamente empregada em indústrias cerâmica e metalúrgica, também para o estudo e caracterização de polímeros (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A análise termogravimétrica tem sido usada para a investigação dos mecanismos de decomposição térmica das frações húmicas (SCHNITZER, 1978). De acordo com Stevenson (1994), para os ácidos húmicos as parcelas da taxa de perda de peso em função da temperatura mostram dois picos principais, o primeiro a uma temperatura baixa (aproximadamente 280 °C), e o segundo numa temperatura mais elevada (acima de 400 °C). Já os ácidos fúlvicos não apresentam curvas com um pico de temperatura baixo bem definido. As principais reações que regulam a pirólise dos ácidos húmicos e fúlvicos são: a desidratação até 200 °C, a eliminação de grupos funcionais entre 250 e 280 °C e a decomposição dos núcleos em uma temperatura acima de 400 °C.

A perda de peso, para as SH, abaixo de 400 °C está relacionada a eliminação de grupos funcionais e substâncias alifáticas, a estimativa para o grau de aromaticidade pode ser obtida através da medição da perda de peso acima dessa temperatura (STEVENSON, 1994).

Montecchio et al., 2006 aplicaram a técnica de análise térmica para a investigação dos ácidos húmicos extraídos do solo em diferentes estágios de vegetação, e evidenciaram 3 picos exotérmicos, o primeiro sendo de grupos carboxílicos e polissacarídeos, o segundo de substâncias alifáticas e o terceiro pico referente as substâncias aromáticas.

Vários estudos com análise térmica são encontrados na literatura. Kucerík et al. (2006) estudaram a estabilidade de alguns compostos adicionados a ácidos húmicos por análise termogravimétrica, Francioso et al. (2007) utilizaram a análise térmica para a caracterização de frações húmicas do solo e Rotaru et al. (2008) utilizaram a análise térmica para acompanhar a decomposição térmica dos ácidos húmicos e outros componentes do carvão.

Benites et al. (1999), compararam ácidos húmicos extraídos de diferentes solos, e por análise termodiferencial obtiveram picos exotérmicos diferentes para cada solo. Os AH extraídos do Latossolo apresentaram um pico exotérmico em torno de 392 °C, e os do Podzol um pico exotérmico com um máximo em 486 °C, apresentando uma maior resistência a termodegradação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento teve por objetivo a caracterização dos ácidos húmicos extraídos do carvão da jazida de Candiota/RS, devido a sua grande importância, sendo o maior jazimento da América Latina. Os ácidos húmicos utilizados foram extraídos por Nascimento (2000). Para a caracterização foram utilizadas três amostras de ácidos húmicos, visando uma comparação das estruturas. As análises realizadas para essa caracterização compreendem: Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível (UV/VIS), Espectroscopia de infravermelho, Difração de raios X, Energia Dispersiva de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado e Análise Termogravimétrica e Termodiferencial.

3.1 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível (UV/VIS)

Para a espectrometria de absorção no UV-VIS, 1mg da amostra de AH foi dissolvida em 100 mL de NaOH 0,1M. A absorvância (Abs) foi medida em 400, 465, 600 e 665 nm, com um espectrômetro J&M TIDASDAQ. Os resultados (média de dez repetições) foram utilizados para calcular a relação E_4/E_6 (Abs_{465nm}/Abs_{665nm}) e $\Delta \log K$ ($\log Abs_{400nm} - \log Abs_{600nm}$), de acordo com Kumada, 1987.

3.2 Espectrometria de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos ácidos húmicos extraídos do carvão foram obtidos em um Espectrofotômetro de Infravermelho por transformada de Fourier da Schimadzu IR Prestige-21, somando-se dez varreduras com resolução de 4 cm^{-1} na região de 450 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas com 1 mg de ácido húmico em 100 mg de KBr. O AH foi triturado juntamente com o KBr e prensado a 80 gauge durante 5 minutos para formação da pastilha, em prensa da Schimadzu.

3.3 Difração de Raios X (DRX)

As três amostras extraídas foram caracterizadas por Difração de Raios X, utilizando um Difrátômetro modelo Shimadzu XRD-6000. As amostras foram trituradas (para manter a uniformidade das partículas), colocadas em porta amostra com 25 mm de diâmetro, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), voltagem de aceleração do tubo de emissão de 30 kV e corrente de 30 mA. Os ângulos de varredura variando de 10 a 80° foram corridos durante 1 hora e 10 min (velocidade de 1° min⁻¹). Foi utilizado o programa X'Pert HighScore para identificação de fases cristalinas.

3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A determinação dos elementos que compõem os ácidos húmicos foi obtida por Energia Dispersiva de Raios X, em um equipamento Ray Ny-EDX 720, Shimadzu. As amostras de AH foram colocadas no porta amostra e levadas ao equipamento para a identificação dos elementos presentes. A técnica não requer nenhuma preparação da amostra.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização microestrutural das amostras de AH foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550. As amostras foram preparadas através da dispersão de 1 mg do pó em 20 mL de acetona p.a. com auxílio de ultra-som por 30 min. Após, duas gotas desta suspensão foram depositadas em um substrato de silício fixados em fita condutora de carbono acoplados ao porta amostra e deixado ao ar livre, para evaporar a acetona. O próximo passo foi o recobrimento com ouro por três minutos num metalizador Quick Coater SC-701 com intensidade de 7 mA. Por último as amostras foram colocadas no equipamento para análise da estrutura.

3.6 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

Para a determinação dos metais presentes nas amostras de ácidos húmicos por ICP-AES, a amostra teve de ser preparada pelo método de combustão. A análise foi realizada no departamento de Química Analítica da UFSM - Universidade Federal de Santa Maria.

3.6.1 Preparo da amostra

A amostra foi decomposta pelo método de combustão, onde primeiramente foram preparados comprimidos de aproximadamente 300 mg, em triplicata. Foram pesados aproximadamente 300 mg de amostra de AH, colocados no porta amostra e prensados em prensa Specac até 7 megagramas, para formar o comprimido. Após, cada comprimido foi colocado em tubos de quartzo contendo 6 mL de HNO₃ bidestilado concentrado em meio contendo oxigênio e levados ao forno micro-ondas com cavidade, modelo Multiwave 3000 (Anton Paar, Áustria) por 5 minutos para ocorrer a combustão da amostra e conseqüentemente a destruição da matéria orgânica. Após os 5 min a amostra foi resfriada por 20 min, retirada do forno micro-ondas e o volume foi aferido a 30 mL com H₂O mili-Q.

3.6.2 Determinação dos metais por ICP-AES

Todas as amostras foram decompostas em triplicata, como descrito no preparo da amostra. Depois de preparadas foram levadas ao ICP-AES (espectrômetro modelo Optima 4300 DV/Perkin Elmer) para a quantificação dos metais presentes. As determinações foram feitas utilizando-se os comprimentos de onda mais sensíveis e livres de interferências espectrais. A Tabela 1 mostra os parâmetros utilizados no equipamento e a Tabela 2 os respectivos comprimentos de onda dos metais analisados.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados no equipamento para a determinação dos metais presentes nas amostras de ácidos húmicos

| Parâmetros para a determinação | ICP AES |
|--|---------|
| Potência RF (W) | 1300 |
| Plasma fluxo de gás (L min ⁻¹) | 15 |
| Auxiliar fluxo de gás (L min ⁻¹) | 0,2 |
| Nebulizador de fluxo de gás (L min ⁻¹) | 0,65 |

Tabela 2 - Comprimentos de onda dos metais analisados por ICP-AES

| Metal | Comprimento de onda (nm) | Metal | Comprimento de onda (nm) |
|-------|--------------------------|-------|--------------------------|
| Al | 396,153 | Mn | 257,610 |
| Ca | 422,673 | Mo | 202,031 |
| Cd | 214,440 | Na | 589,592 |
| Co | 238,892 | Ni | 231,604 |
| Cu | 324,752 | Pb | 220,353 |
| Fe | 238,204 | V | 290,880 |
| K | 766,490 | Zn | 213,857 |
| Mg | 280,271 | Sr | 407,771 |

3.7 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termodiferencial (DTA)

As análises térmicas de TGA e DTA foram realizadas em atmosfera de argônio, com razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, de 24,8 a 1000 °C em analisador Shimadzu DTG 60H. O TGA e DTA realizados foram dinâmicos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As três frações de ácidos húmicos foram escolhidas em razão de se querer investigar a possível aplicabilidade da fração não purificada em relação à fração pura, desde que suas diferenças não interferissem em suas propriedades visando não se ter os custos com a purificação.

Escolheu-se primeiramente uma fração de referência, que é a fração extraída do carvão da mina e purificada (AHP – ácido húmico purificado), as outras duas frações foram escolhidas em virtude da oxidação, uma por apresentar oxidação natural, carvão exposto ao intemperismo (AHLNP – ácido húmico da leonardita não purificado), e a outra extraída do carvão oxidado, para aumentar os grupos oxigenados, aumentando assim a quantidade de ácidos húmicos extraídos (AHRNP – ácido húmico regenerado não purificado).

4.1 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível (UV/VIS)

A espectrometria de absorção UV-VIS fornece a absorbância das amostras nos respectivos comprimentos de onda, sendo assim calcula-se a razão E_4/E_6 das amostras de AH, obtendo o grau de humificação. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nas medições e o grau de humificação das diferentes frações analisadas.

Tabela 3 - Resultado das razões E_4/E_6 das amostras de AH

| Amostras | E_4/E_6 | $\Delta \log K$ |
|----------|-----------------|-----------------|
| AHP | $3,20 \pm 0,10$ | $0,42 \pm 0,02$ |
| AHRNP | $3,40 \pm 0,12$ | $0,48 \pm 0,04$ |
| AHLNP | $5,20 \pm 0,10$ | $0,68 \pm 0,03$ |

Os resultados encontrados demonstram que os AH do carvão de Candiota são do tipo A ($\Delta \log K < 0,6$ – alto grau de humificação) de acordo com a classificação sugerida por KUMADA (1987). As amostras AHP e AHRNP apresentam razões E_4/E_6 bem próximas que é explicado pela mesma origem destas, porém a AHRNP sofreu oxidação forçada por H_2O_2 .

A baixa razão E_4/E_6 indica que o AH apresenta um elevado grau relativo de condensação de constituintes aromáticos e alta massa molecular (STEVENSON, 1994). A amostra de AHLNP apresenta um menor teor de constituintes aromáticos em relação às amostras de AHP e AHRNP. É possível observar que com a oxidação ocorre o aumento da razão E_4/E_6 .

4.2 Espectrometria de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos ácidos húmicos do carvão da jazida de Candiota apresentaram-se semelhantes, com bandas características de amostras de AH. A Tabela 4 apresenta as principais bandas de absorção encontradas nos espectros de FTIR dos ácidos húmicos extraídos do carvão da jazida de Candiota e suas principais atribuições.

Tabela 4 - Atribuições das principais bandas de FTIR encontradas nos AH

| Número de onda (cm^{-1}) | Atribuições |
|-------------------------------------|---|
| 3400 | estiramento O-H e N-H |
| 2924 | estiramento C-H alifático |
| 2600 | vibração C=O (COOH) |
| 1710 | estiramento C=O (COOH e cetonas) |
| 1618 | estiramento C=C aromático |
| 1450 | C-H alifático |
| 1400 | deformação O-H e estiramento de C-O fenólico, deformação C-H de grupos CH_2 e CH_3 e estiramento assimétrico COO^- |
| 1228 | estiramento C-O e deformação O-H (COOH) e estiramento C-O de éteres |
| 1105 | estiramento C-O de estruturas polissacarídeas e estiramento Si-O (impurezas do tipo silicato) |

A identificação das bandas de absorção de ácidos húmicos extraídos do carvão de Candiota foi realizada com dados publicados por alguns autores, como STEVENSON (1994) e SCHNITZER (1978).

Os espectros mostrados na Figura 11 apresentam as principais bandas de absorção das três frações de ácidos húmicos. Embora os constituintes minerais estejam em quantidades reduzidas após a purificação com HF/HCl (fração purificada), a fração ainda pode conter minerais de argila. Isto explica a banda larga na região de $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ que pode estar relacionada com a vibração de OH de grupos AlO-H (argilas e oxihidróxidos), FeO-H e SiO-H (argilas) e/ou OH (fenol e H_2O), e NH. As bandas características de estiramentos de grupos C-H alifáticos são mostradas em 2924 e 1450 cm^{-1} , e estão presente nas três frações analisadas. As bandas que caracterizam grupos COOH ocasionadas por vibrações C=O são mostradas em 2600 e 1710 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR dos AH analisados mostraram-se muito semelhantes a espectros de AH de outros trabalhos já publicados, apresentando bandas de absorção muito próximas (SHIN et al., 1999; KANG et al., 2002; PÉREZ et al., 2004).

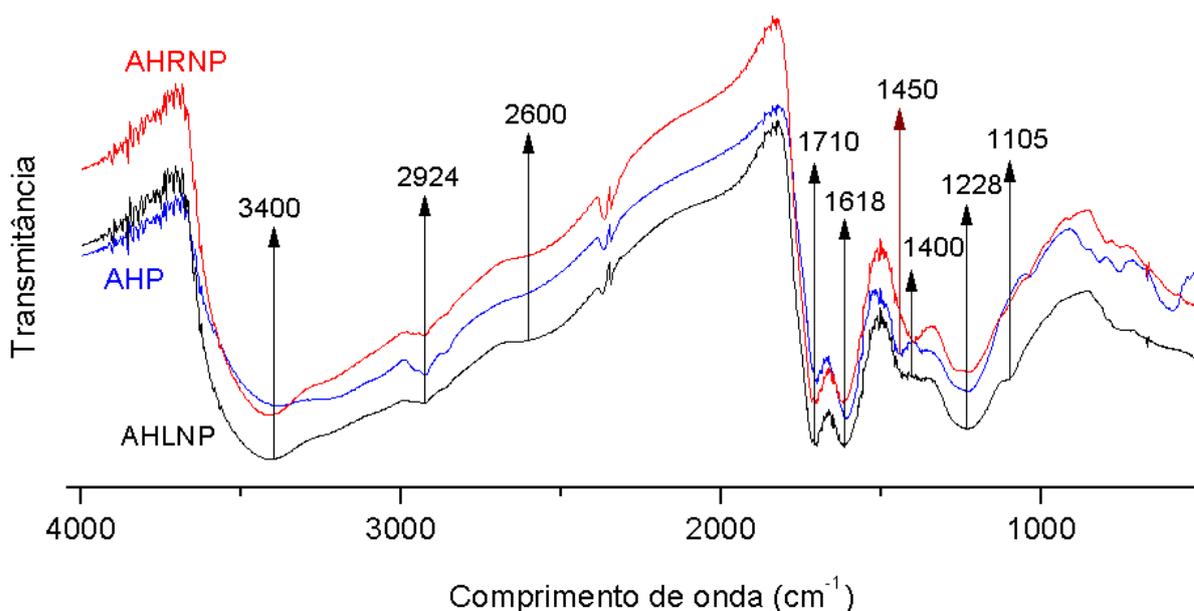


Figura 11 - Espectros de FTIR por transmitância dos ácidos húmicos (AHP/AHRNP/AHLNP)

4.3 Difração de Raios X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, conforme mostram os difratogramas apresentados.

A Figura 12 mostra o difratograma da amostra AHP. O pico largo que é mostrado entre $10 - 30^\circ$ de 2θ é característico de matéria orgânica amorfa, característico de estruturas sem ordenamento de longo alcance (STEVENSON, 1994). Nota-se também a presença de picos menores e mais intensos, que são relacionados como picos gráfiticos ($2\theta=24,8^\circ$, correspondente a um espaçamento interplanar de aproximadamente $3,59 \text{ \AA}$), atribuído a carbonos empacotados de forma condensada em núcleos de AH. Segundo Schnitzer et al. (1991), estes carbonos condensados são principalmente de estruturas aromáticas. Resultados semelhantes foram encontrados por Agarwal et al. (2010), onde os ácidos húmicos apresentaram picos difusos muito pequenos, com alguns picos intensos, implicando na natureza não cristalina da amostra.

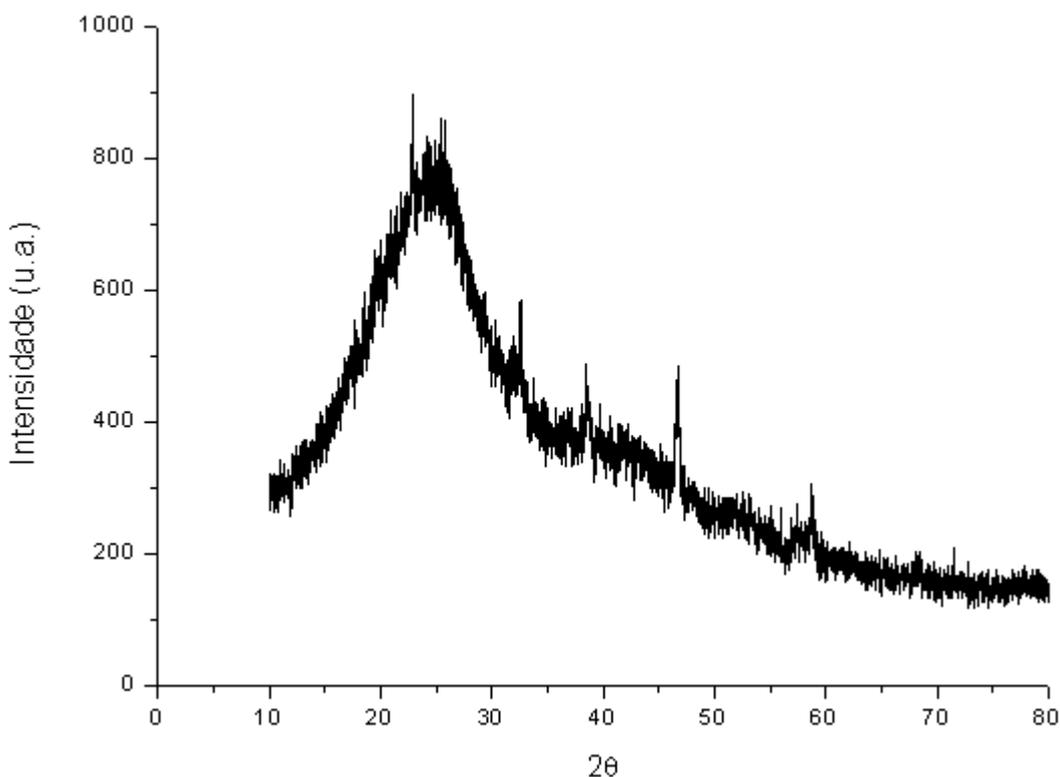


Figura 12 - Difração de raios X do AHP

As Figuras 13 e 14, respectivamente são referentes as amostras AHRNP e AHLNP. Os difratogramas apresentados são praticamente iguais. Os picos mostrados foram identificados pelo programa X'Pert HighScore, o qual possibilita a identificação das fases cristalinas. Estes picos evidenciam a cristalinidade da amostra, que é atribuída ao NaCl (CS), isso foi devido a extração dos ácidos húmicos com NaOH e posterior separação das outras frações com HCl, ocorrendo assim a formação de cloreto de sódio. Isso não é visto na amostra AHP, pois a purificação removeu o sódio adsorvido, impossibilitando a formação do sal. Portanto, nestes dois difratogramas não é possível a identificação de picos amorfos, como encontrados na amostra AHP.

Uma lavagem da amostra possivelmente reduziria a concentração de NaCl na molécula de AH, visto que o sal é solúvel em água e o AH insolúvel, possibilitando a redução de interferência do NaCl nas análises.

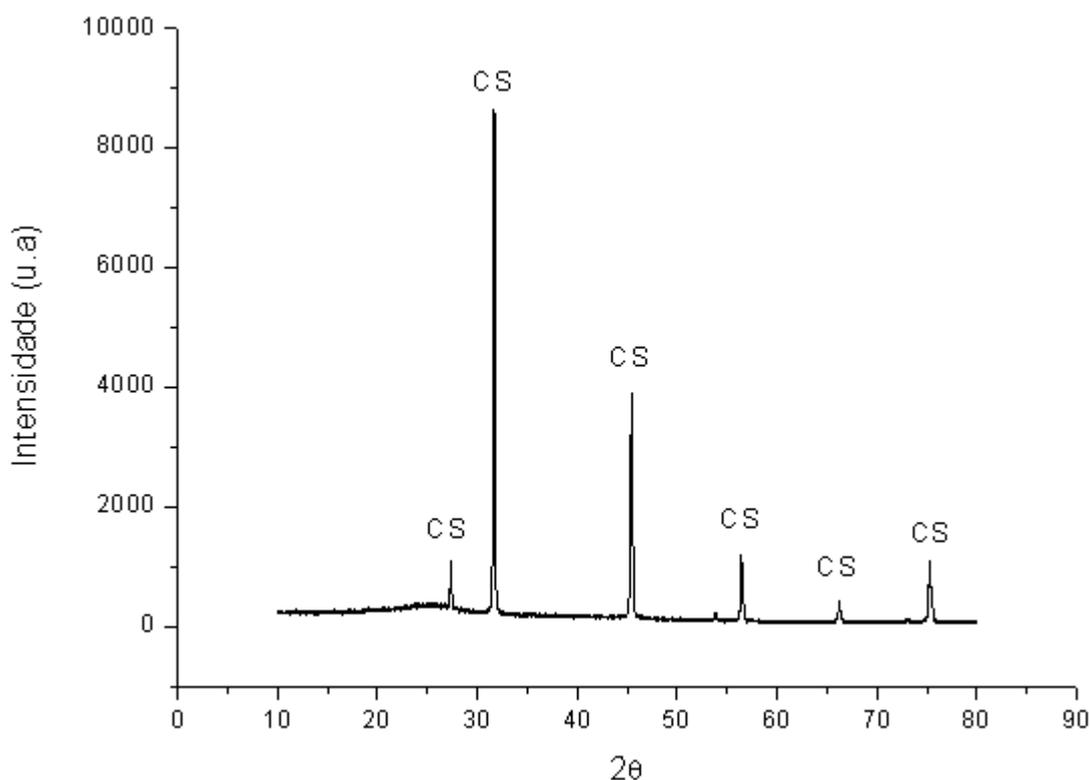


Figura 13 - Difração de raios X do AHRNP

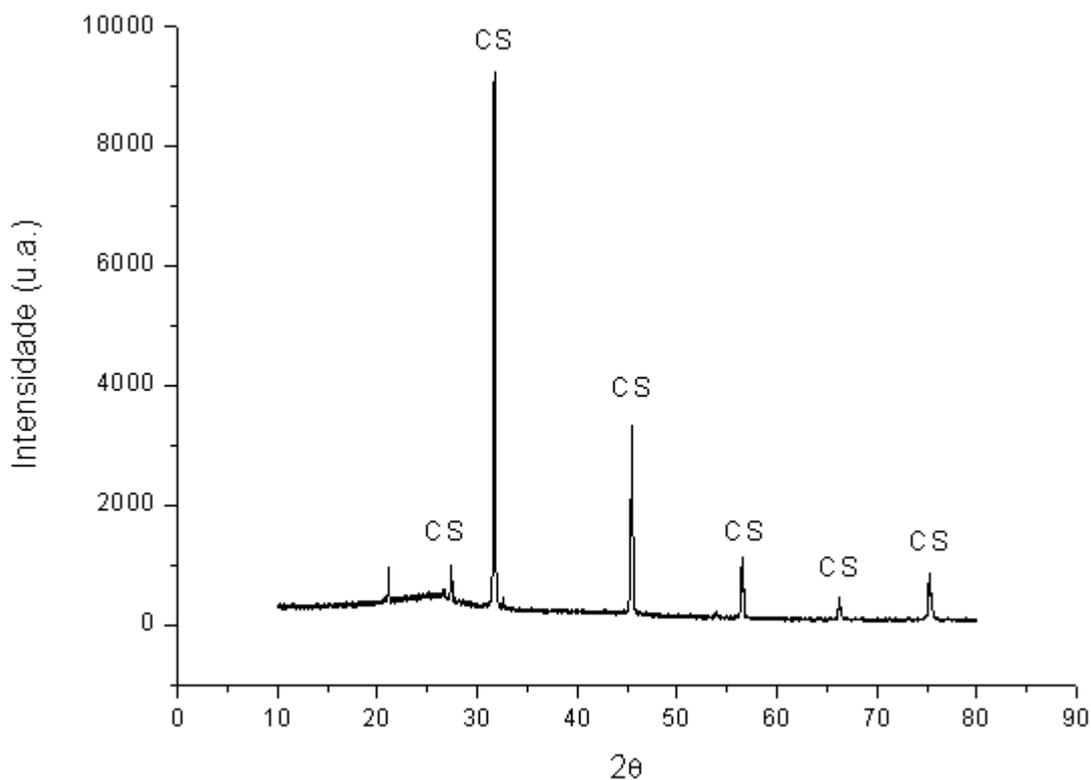


Figura 14 – Difração de raios X do AHLNP

4.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Os resultados do EDX para as amostras estão mostrados nos gráficos abaixo, a Figura 15 mostra os elementos presentes em maior proporção na amostra AHP. Encontramos S, Ca, Ti, Cr e Fe, além de outros metais, mas numa proporção inferior, onde os picos não são identificados, como Na, Al, Ba. A figura 16 mostra os elementos da amostra de AHRNP, a qual não sofreu purificação, isso explica a quantidade de cloro presente na amostra, pois para a separação do ácido húmico é necessário acidificar o meio com HCl, e como esta amostra não sofreu purificação o cloro ficou presente. Além de Cl, encontramos Fe e outros elementos em menor quantidade, como Na, S, Ti, onde os picos não aparecem. Por último temos a amostra AHLNP (Figura 17), também não purificada, explicando a quantidade de Cl presente. Também apresenta Fe, e em menor quantidade Na, S, Ca, Si.

Dependendo da aplicação do AH, se torna importante a presença de elementos como Ca, S e Fe, encontrados nas amostras, principalmente quando utilizado na agricultura, pois estes metais são importantes para o desenvolvimento das plantas (RESH, 1992).

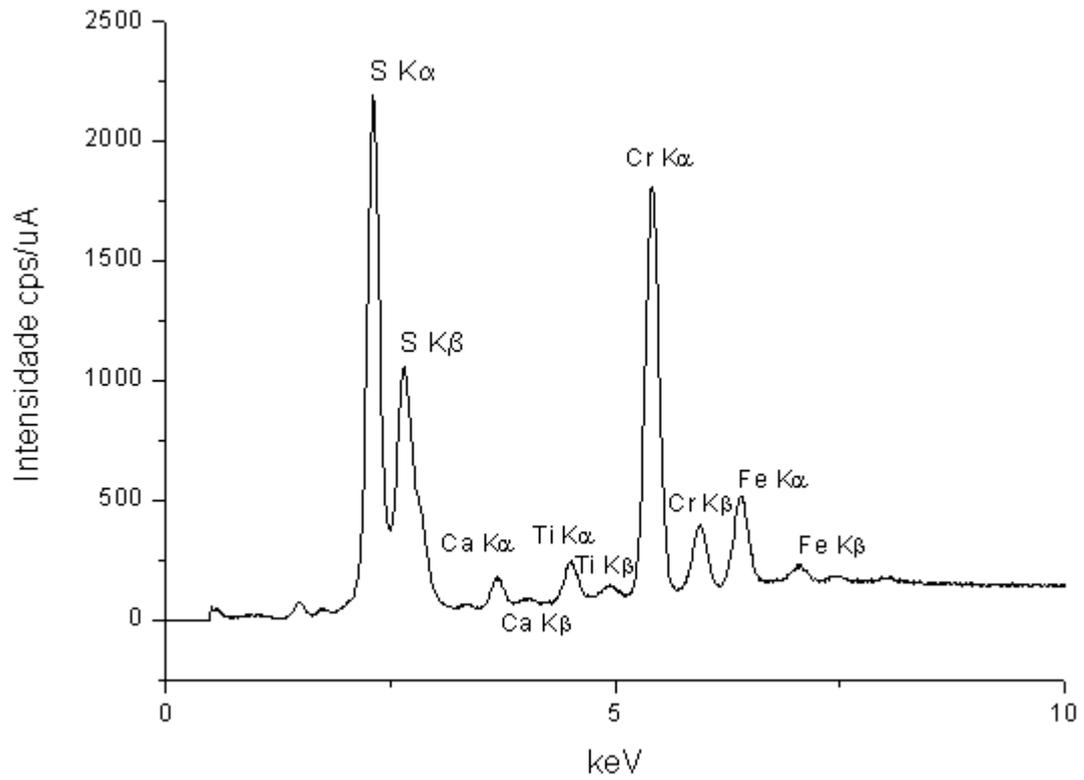


Figura 15 - Gráfico do EDX da amostra AHP

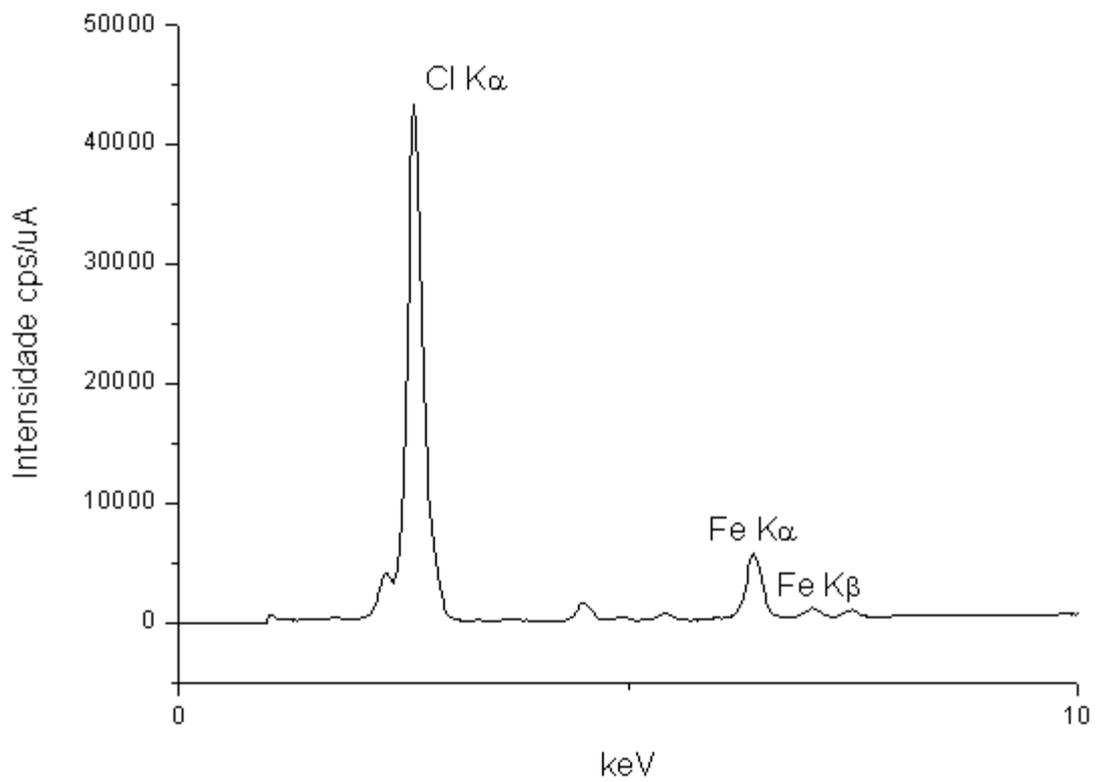


Figura 16 - Gráfico do EDX amostra AHRNP

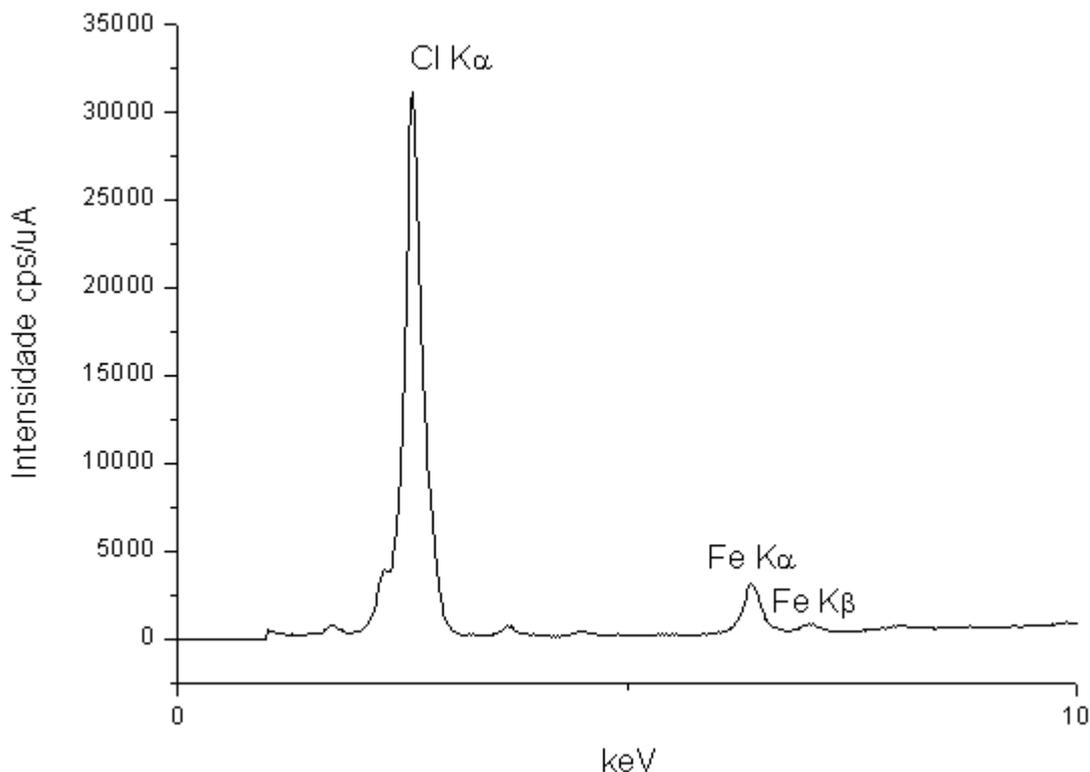


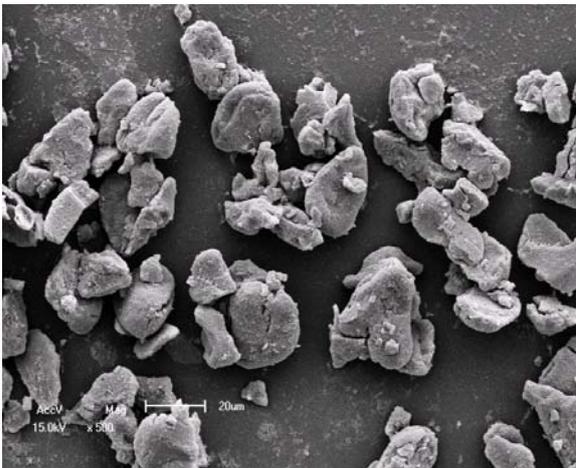
Figura 17 - Gráfico do EDX amostra AHLNP

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

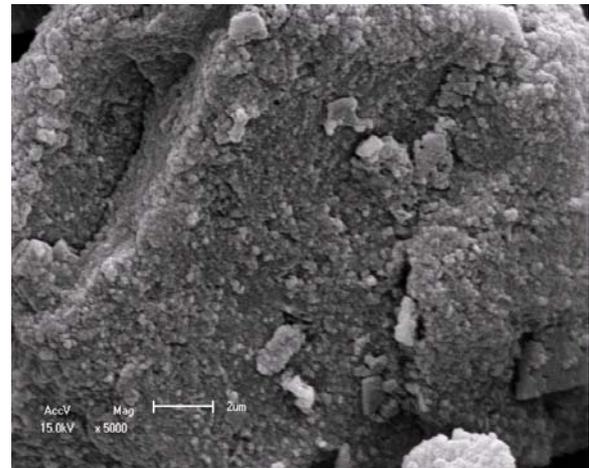
A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que fornece informações detalhadas sobre a natureza física de superfícies, fornecendo imagens da morfologia externa da estrutura. As Figuras 18, 19 e 20 mostram fotomicrografias das três frações de ácidos húmicos estudados. As partículas apresentam formas irregulares, mostrando uma estrutura áspera, formadas por agregados de pequenas partículas com dimensões de até 90 nm. A amostra de AHLNP (Figura 20) apresenta uma estrutura mais fragmentada que as frações de AHP e AHRNP. As amostras de AHRNP e AHLNP, nas resoluções de 5000X (b), mostram fragmentos esbranquiçados depositados na estrutura do AH, isso pode ser atribuído ao NaCl adsorvido na superfície.

É possível observar também que as partículas apresentam alguns poros com dimensões de aproximadamente 50 nm e outros com dimensões maiores, em torno de 110 nm, sendo possivelmente mesoporosa e microporosa (poros menores que 50 nm) e também macroporosa (poros acima de 50 nm) (LOWELL et al., 2004). Estes valores foram medidos diretamente sobre a imagem em alta ampliação.

Na amostra de AHP (resolução 500X) se observa a agregação de partículas menores, formando partículas amorfas de maior tamanho e isoladas. Isso pode ser explicado devido a ligações de hidrogênio, interações de Van der Waal's e interações dos elétrons π de moléculas adjacentes (SCHNITZER, 1978). Resultados semelhantes foram encontrados por Agarwal et al., 2010, onde o AH estudado apresentou uma estrutura esponjosa solta, com as partículas tendendo a agregar-se entre si.

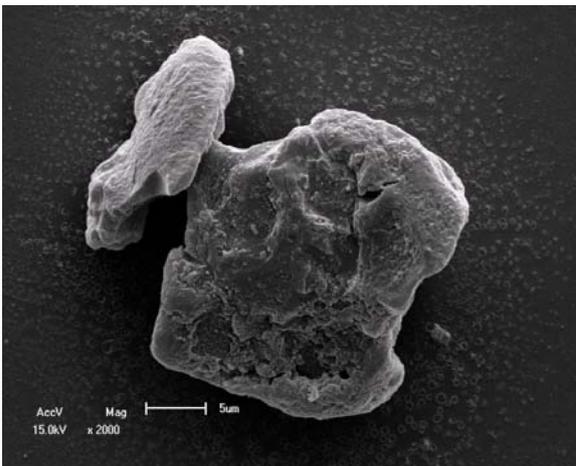


(a)

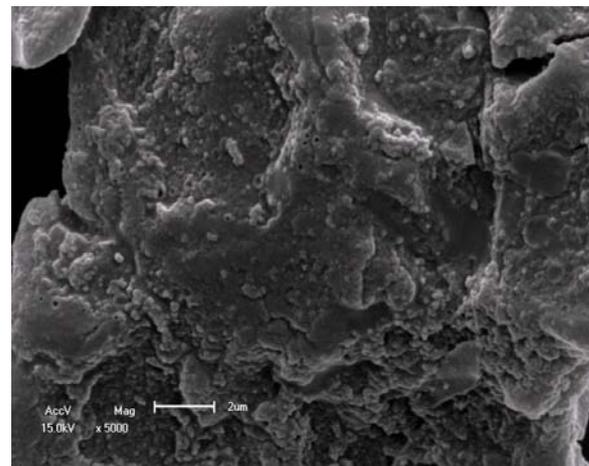


(b)

Figura 18 - MEV da amostra AHP, na resolução de 500X (a) e 5000X (b)



(a)



(b)

Figura 19 - MEV da amostra AHRNP, na resolução de 2000X (a) e 5000X (b)

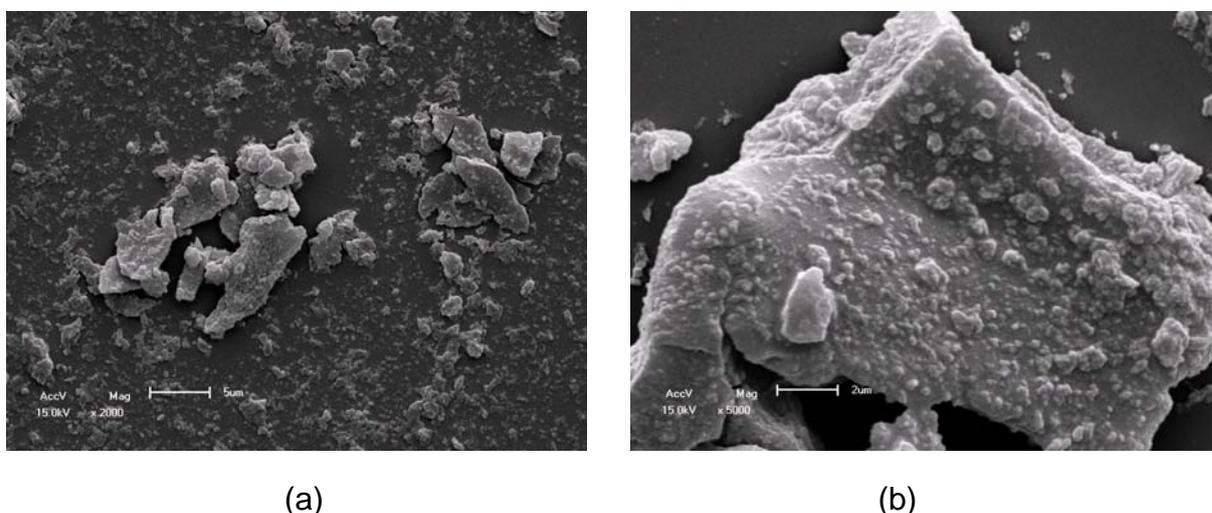


Figura 20 - MEV da amostra AHLNP, na resolução de 2000X (a) e 5000X (b)

4.6 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

Os valores mostrados na Tabela 5 representam a média de três determinações (média \pm SD) e estão expressos em μg do elemento por g de amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$).

O limite de quantificação (LOQ) foi calculado levando em consideração o desvio padrão (SD) de 10 medições do branco de cada procedimento de decomposição. Foi realizada uma varredura em uma ampla faixa de comprimento de onda, para a determinação dos metais presentes nas amostras, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados dos metais presentes nas amostras analisadas em $\mu\text{g g}^{-1}$

| Metal | Amostra AHP | Amostra AHRNP | Amostra AHLNP | LOQ, 10σ |
|-------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| Al | 1259 \pm 55 | 490 \pm 17 | 200 \pm 78 | 0,52 |
| Ca | 201 \pm 28 | 167 \pm 28 | 175 \pm 81 | 2,57 |
| Cd | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,16 |
| Co | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0,80 |
| Cu | 15,5 \pm 0,9 | 7,28 \pm 0,94 | 8,84 \pm 0,41 | 0,51 |
| Fe | 137 \pm 15 | 1123 \pm 7 | 274 \pm 86 | 0,18 |
| K | 44,8 \pm 2,0 | 2569 \pm 13 | 250 \pm 4 | 0,27 |
| Mg | 45,4 \pm 9,0 | 4,79 \pm 1,08 | 41,9 \pm 8,7 | 0,05 |
| Mn | 5,74 \pm 1,30 | 10,39 \pm 0,02 | 1,07 \pm 0,15 | 0,05 |
| Mo | 60,6 \pm 2,5 | 3,83 \pm 0,02 | 4,82 \pm 0,42 | 1,58 |
| Na | 10552 \pm 62 | 131941 \pm 6060 | 43116 \pm 2942 | 0,08 |
| Ni | 11 \pm 2 | 114 \pm 10 | 3,55 \pm 1,41 | 1,03 |
| Pb | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 2,43 |
| V | 10,1 \pm 0,4 | 14,9 \pm 0,5 | 2,59 \pm 0,63 | 0,41 |
| Zn | 4,72 \pm 0,22 | 7,07 \pm 0,24 | 8,93 \pm 0,38 | 0,41 |
| Sr | 3,46 \pm 0,25 | 2,81 \pm 0,32 | 0,703 \pm 0,088 | 0,01 |

Conforme mostrado na Tabela 5, as concentrações de Cd, Co e Pb foram inferiores ao LOQ da técnica. A amostra AHP apresentou alguns metais em maior concentração que as demais amostras, como por exemplo o alumínio. Devido a alta capacidade de complexação com cátions que os AH apresentam, podem ajudar a diminuir a biodisponibilidade do alumínio no solo já que esse metal é tóxico para as plantas (COURTIJN et al., 1990).

O sódio está presente em grandes quantidades nas três amostras. Isso é explicado pelo uso de NaOH na etapa de extração dos AH. As amostras AHRNP e AHLNP apresentam maior quantidade de sódio que a amostra de AHP, devido a não purificação destas, pois a etapa de purificação remove parte do sódio presente. Parte do sódio que está adsorvido na superfície do AH é retirado no processo de purificação, já o que está presente na estrutura do AH, o sódio estrutural, não é removido. Os elementos, cálcio e ferro foram identificados também pela técnica de EDX, comprovando sua existência na estrutura dos AH.

Dependendo da aplicação da fração de AH, torna-se importante a presença de alguns metais na sua estrutura. Como os ácidos húmicos apresentam função importante no desenvolvimento das plantas, pois estimulam o crescimento das raízes, folhas e ramos, a presença de metais como K, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn, Fe, Mo, que são macro e micro nutrientes essenciais para as culturas, é importantíssima (RESH, 1992). Além disso, os ácidos húmicos podem formar complexos ou quelatos relativamente estáveis com cátions polivalentes como Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , entre outros, aumentando assim a disponibilidade destes metais para as plantas.

4.7 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

Métodos de análise térmica são muito importantes no estudo de materiais complexos. Para os ácidos húmicos, pelo fato de ser uma mistura variada de estruturas, não é possível através da análise térmica a identificação individual dos compostos, mas parâmetros básicos como perda de massa em regiões específicas podem ser obtidos.

A Figura 21 mostra as análises TGA e DTA da amostra de AHP. É possível a visualização de um evento entre 28-140 °C (TGA) referente à perda de água da molécula de ácido húmico, o segundo evento que ocorre entre 140-360 °C, relativo à decomposição das estruturas alifáticas e a perda dos grupos funcionais é mostrado por um pico pouco acentuado (FRANCIOSO et al., 2003), e o terceiro evento ocorre entre 360-530 °C, atribuído a decomposição das estruturas aromáticas que compõem o núcleo da molécula de ácido húmico e ao rompimento de ligações C-C (PROVENZANO e SENESI, 1999; STEVENSON, 1994, MONTECCHIO et al., 2006), confirmado pelo pico exotérmico (DTA).

As amostras de AHRNP e AHLNP, por não terem sido purificadas, não apresentam picos bem definidos, isso pode ser atribuído a presença de moléculas orgânicas de baixo peso molecular e impurezas inorgânicas que estão presentes na amostra. Segundo Stevenson (1994), as impurezas orgânicas são substâncias não húmicas coprecipitadas ou coadsorvidas como aminoácidos, carboidratos, gorduras, ácidos orgânicos, entre outros.

Estudos indicaram que as moléculas de hidrocarbonetos alifáticos tendem a recombinar-se para formar estruturas aromáticas mais estáveis, por isso é provável que os processos que ocorrem nesta etapa da degradação têm forte influência sobre as outras etapas, visto que a degradação de moléculas alifáticas ocorre primeiro (SAIZ-JIMENEZ, 1994).

Na Figura 22, amostra de AHRNP, é possível observar três eventos, o primeiro entre 30-120 °C atribuído a perda de água da molécula, o segundo entre 200-400 °C (TGA), atribuído à degradação térmica de estruturas menos estáveis, como polissacarídeos, descarboxilação de grupos ácidos e a decomposição de estruturas alifáticas hidroxiladas (FRANCIOSO et al., 2003) e o terceiro entre 500-650 °C, atribuído a decomposição dos núcleos aromáticos. A análise de DTA mostra o pico exotérmico correspondente a decomposição dos núcleos aromáticos.

Por último temos a amostra de AHLNP, onde se observa três eventos, o primeiro entre 30-110 °C atribuído a perda de água, outro entre 200-340 °C, atribuído à degradação térmica das estruturas menos estáveis, e o último evento entre 340-650 °C, atribuído a decomposição dos núcleos aromáticos, conforme mostrado na Figura 23. A análise de DTA mostra o pico exotérmico correspondente (500 °C), os picos menores podem ser atribuídos as impurezas na amostra.

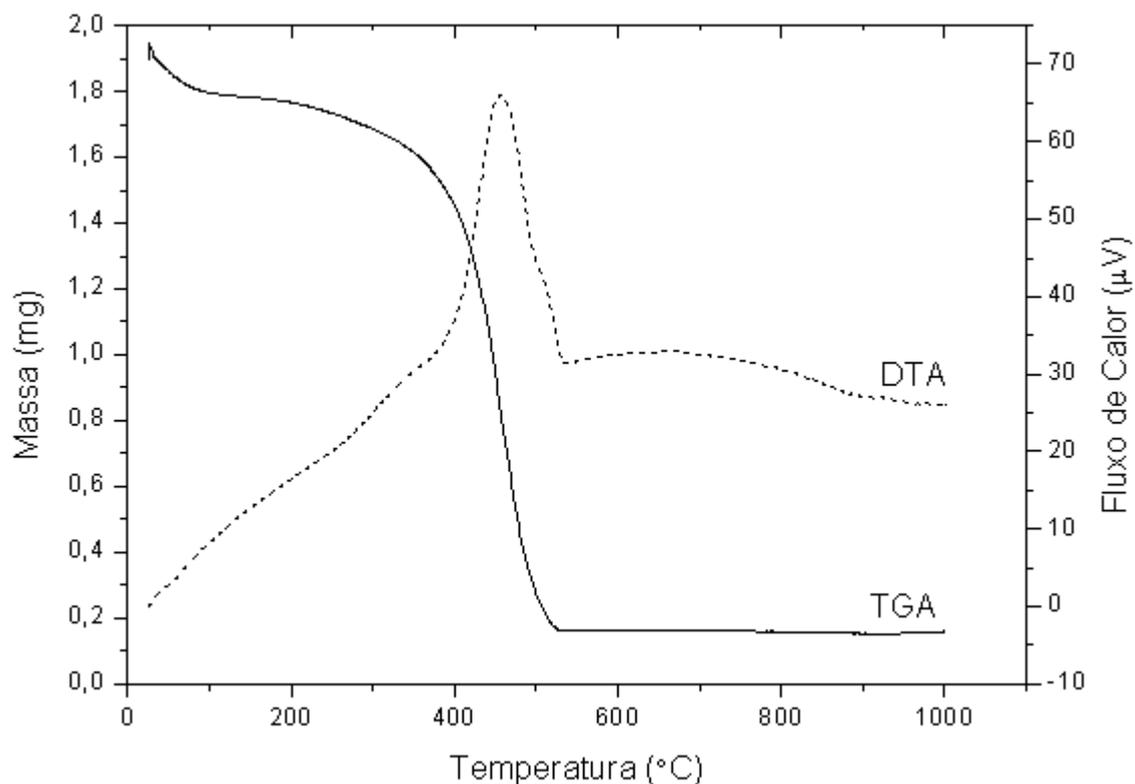


Figura 21 - Análise Termogravimétrica e Termodiferencial da amostra de AHP

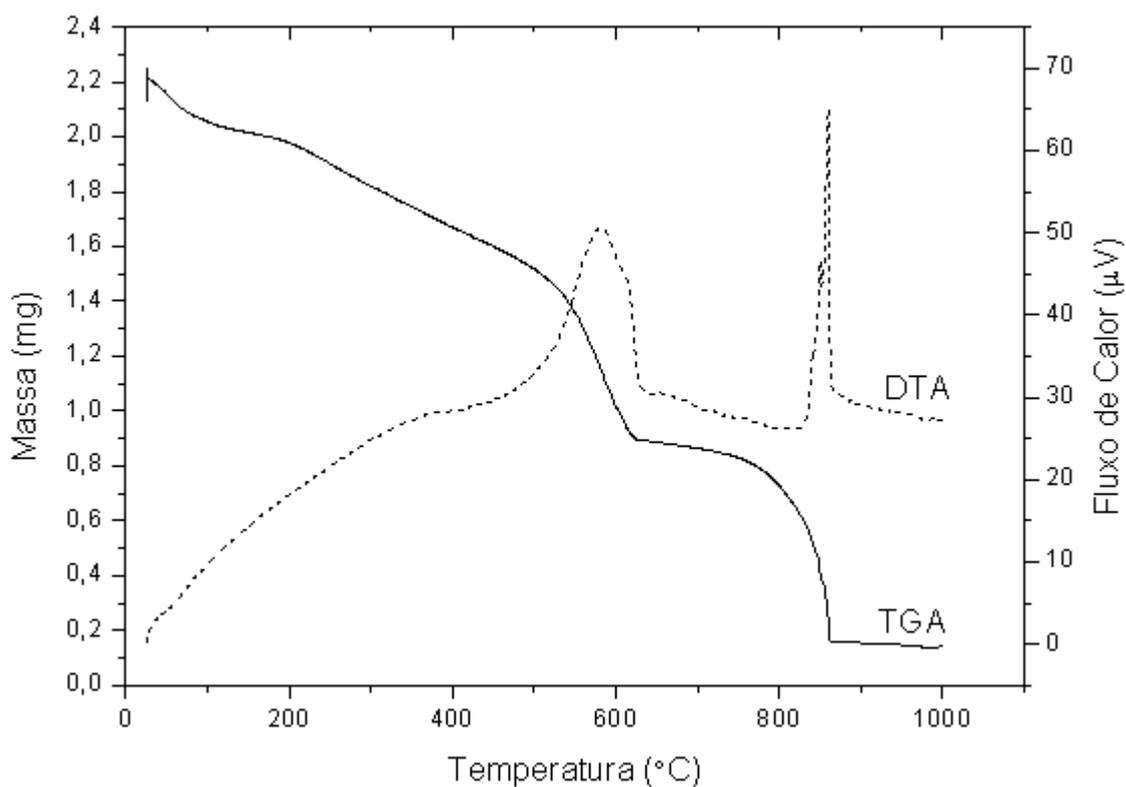


Figura 22 - Análise Termogravimétrica e Termodiferencial da amostra de AHRNP

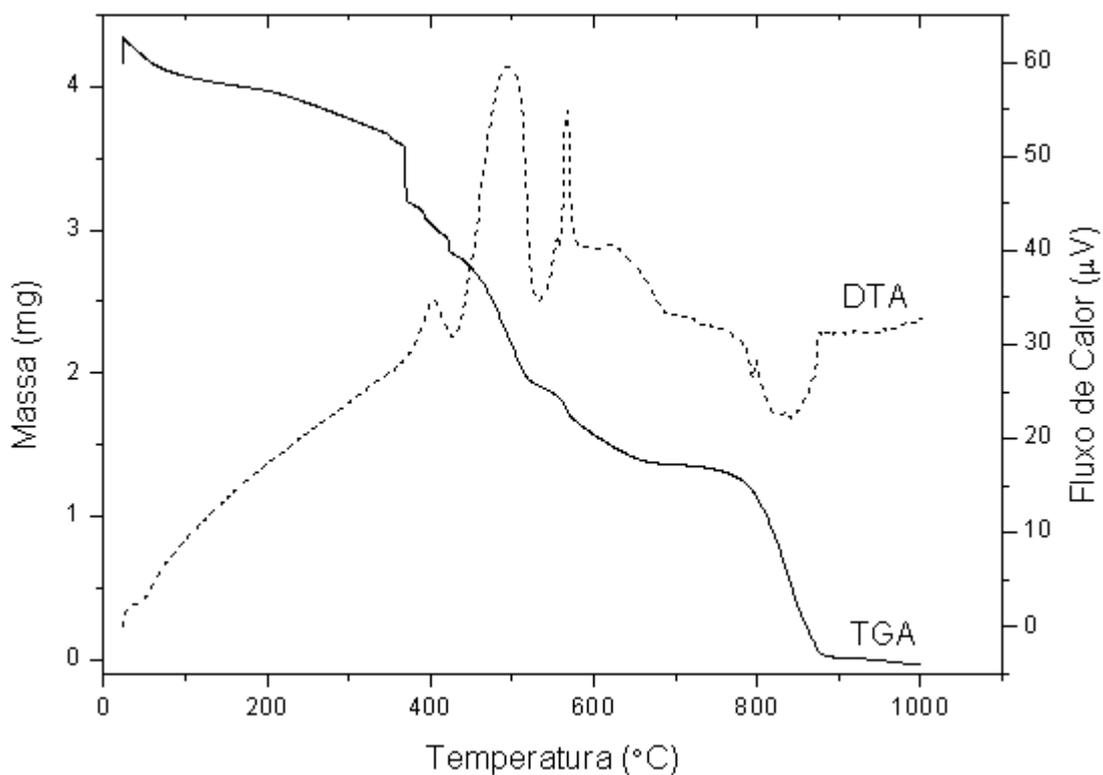


Figura 23 - Análise Termogravimétrica e Termodiferencial da amostra de AHLNP

Os resultados obtidos na análise de TGA mostram uma maior perda de massa relativa a degradação de estruturas aromáticas, confirmando os resultados encontrados no UV-VIS, onde os ácidos húmicos do carvão de Candiota apresentam maior quantidade de grupos aromáticos do que alifáticos.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na caracterização das amostras de ácidos húmicos extraídos do carvão da jazida de Candiota, utilizando FTIR, UV-Visível, análise de TGA e DTA, microscopia eletrônica de varredura, ICP-AES, difração de raios X, mostraram que estes apresentam um alto grau de humificação, contendo uma maior quantidade de estruturas aromáticas em relação a alifáticas. Isso indica que, provavelmente o ácido húmico é relativamente rico em grupos carboxílicos e fenólicos.

Os grupos funcionais que mais contribuem para a carga superficial e a reatividade de substâncias húmicas são os grupos fenólicos e carboxílicos. A presença de grupos carboxilato e fenolato dá os ácidos húmicos a capacidade de formar complexos (STEVENSON, 1994). Conseqüentemente, o AH pode ter uma alta capacidade de complexação com íons metálicos pesados. Além disso, a análise elementar (EDX / ICP-AES) indicou baixas concentrações de metais pesados.

As análises realizadas para a caracterização mostraram que é possível a utilização das frações não purificadas substituindo a fração pura. Porém para cálculo de eficiência análises mais específicas devem ser realizadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir desta caracterização novos trabalhos podem ser desenvolvidos, visando a aplicação destas frações.

Uma complexação com metais pesados, visando minimizar efeitos tóxicos sobre o ambiente, pela retirada do metal pela molécula de ácido húmico.

Aplicação das frações em cultivos hidropônicos, monitorando o crescimento de talos, ramos e folhas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, S. P.; ANWER, M. D. K.; KHANNA, R.; ALI, A.; SULTANA, Y. Humic acid from Shilajit - a physico - chemical and spectroscopic characterization. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 75, n. 3, p. 413-422, 2010.

ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; ROMÃO, L. P. C. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1103-1107, 2002.

BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R.; MARTIN-NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 543-551, 1999.

BENITES, V. M.; POLIDORO, J. C.; MENEZES, C. C.; BETTA, M. **Aplicação foliar de fertilizante organo mineral e soluções de ácido húmico em soja sob plantio direto**. Embrapa, Rio de Janeiro, 2006. 6p. (Circular Técnica, 35).

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Informativo Anual da Indústria Carbonífera**, DNPM, Brasília, 1996.

BURDON, J. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 752-769, 2001.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; MORAES, A. A.; RUMJANEK, V. M.; OLIVARES, F. L. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana: Métodos espectroscópicos (UV-Vis, IV, RMN ¹³C-CP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 741-750, 2000.

CHEN, Y.; AVIAD, T. Effects of humic substances on plant growth. In: MacCarthy, P.; CLAPP, C. E.; MALCOLM, R. L.; BLOOM, P. R. (Eds.), **Humic Substances in Soil and Crop Sciences**: Selected Readings. Madison, SSSA, p. 161-186, 1990.

CHEN, Y.; SCHNITZER, M. Scanning electron microscopy of a humic acid and of a fulvic acid and its metal and clay complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, p. 682–686, 1976.

CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B. Sizes and Shapes of Humic Substances. **Soil Science**, v. 164, n. 11, p. 777-789, 1999.

COURTIJN, E.; VANDECASTEELE, C.; DAMS, R. Speciation of aluminium in surface water. **Science of the Total Environment**, v. 90, p. 191-202, 1990.

DA SILVA, R. M.; JABLONSKI, A.; SIEWERDT, L.; SILVEIRA, P. Desenvolvimento das Raízes do Azevém Cultivado em Solução Nutritiva Completa, Adicionada de Substâncias Húmicas, sob Condições de Casa de Vegetação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n. 6, p. 1623-1631, 2000.

DE LA ROSA, G.; PERALTA-VIDEA, J. R.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Utilization of ICP/OES for the determination of trace metal binding to different humic fractions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 207-218, 2003.

DIALLO, M. S.; SIMPSON, A. J.; GASSMAN, P.; FAULON, J. L.; JOHNSON, J. H.; GODDARD, W. A.; HATCHER, P. G. 3-D Structural Modeling of Humic Acids through Experimental Characterization, Computer Assisted Structure Elucidation and Atomistic Simulations. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 1783-1793, 2003.

DOBBSS, L. B.; RUMJANECK, V. M.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; CANELLAS, L. P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 51-63, 2009.

EYHERAGUIBEL, B.; SILVESTRE, J.; MORARD, P. Effects of humic substances derived from organic waste enhancement on the growth and mineral nutrition of maize. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4206-4212, 2008.

FLORES, E. M. M. **Utilização de Amostras Ambientais das Regiões de Candiota e de Charqueadas (RS) como Bioindicadores de Poluição**. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, 158 p. 1990.

FRANCIOSO, O.; FERRARI, E.; SALADINI, M.; MONTECCHIO, D.; GIOACCHINI, P.; CIAVATTA, C. TG-DTA, DRIFT and NMR characterization of humic-like fractions from olive wastes and amended soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 408-417, 2007.

FRANCIOSO, O.; CIAVATTA, C.; MONTECCHIO, D.; TUGNOLI, V.; SÁNCHEZ-CORTÉZ, S.; GESSA, C. Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids using chemical parameters, ¹H-NMR and DTA analyses. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 3, p. 189-195, 2003.

GUNASEKARA, A. S.; SIMPSON, M. J.; XING, B. Identification and Characterization of sorption Domains in soil organic matter using structurally modified humic acids. **Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 852-858, 2003.

HAYES, M. H. B.; CLAPP, C. E. Humic Substances: Considerations of Compositions, Aspects of Structure, and Environmental Influences. **Soil Science**, v. 166, p. 723-737, 2001.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 1056 p, 2009.

International Humic Substances Society. Disponível em <<http://www.ihss.gatech.edu>> Acesso em: 05 jul 2010.

KANG, K. H.; SHIN, H. S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, v. 36, p. 4023-4032, 2002.

KUCERÍK, J.; KAMENÁROVÁ, D.; VÁLKOVÁ, D.; PEKAR, M.; KISLINGER, J. The role of various compounds in humic acids stability studied by TG and DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, n. 3, p. 715-720, 2006.

KUMADA, K. **Chemistry of Soil Organic Matter**. Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 241 p., 1987.

LAIRD, D. A., MARTENS, D. A.; KINGERY, W. L. Nature of clay-humic complexes in an agricultural soil : I. Chemical, biochemical, and spectroscopic analyses. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, p. 1413-1418, 2001.

LAWSON, G. J.; STEWART, D. Coal Humic Acids. **In: Humic Substances II. In Search of Structure**. Ed.: John Wiley & Sons Ltd, 733 p., 1989.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density**. Kluwer Academic Publishers, 347 p., 2004.

MACCARTHY, P. The principles of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 738-751, 2001.

MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. **Journal Environmental Quality**, v. 30, n. 2, p. 520-525, 2001.

MONTECCHIO, D.; FRANCIOSO, O.; CARLETTI, P.; PIZZEGHELLO, D.; CHERSICH, S.; PREVITALI, F.; NARDI, S. Thermal analysis (TG-DTA) and DRIFT spectroscopy applied to investigate the evolution of humic acids in forest soil at different vegetation stages. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 2, p. 393-399, 2006.

NASCIMENTO, S.L.S. **Carvão de Candiota – Otimização do processo extrativo de ácidos húmicos e análise quantitativa e qualitativa das ulminas obtidas por oxidação.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia do Carvão) Departamento de Química e Geociências, Universidade Federal de Pelotas, 100 p., 2000.

NÈGRE, M.; LEONE, P.; TRICHET, J.; DÉFARGE, C.; BOERO, V.; GENNARI, M. Characterization of model soil colloids by cryo-scanning electron microscopy. **Geoderma**, v. 121, n. 1-2, p. 1-16, 2004.

NIKBAKHT, A.; KAFI, M.; BABALAR, M.; XIA, Y.P.; LUO, A.; ETEMADI, N. Effect of humic acid on plant growth, nutrient uptake, and postharvest life of gerbera. **Journal of Plant Nutrition**, v. 31, p.2155-2167, 2008.

PEÑA-MÉNDEZ, E. M.; HAVEL, J.; PATOCKA, J. Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. **Journal of Applied Biomedicine**, v. 3, 13-24, 2005.

PÉREZ, M. G.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; et al. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, p. 181-190, 2004.

PICCOLO, A.; GELANO, G.; DE SIMONE, C. Interactions of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolyzed products. **Science of the Total Environment**, v. 117-118, p. 403-412, 1992.

PICCOLO, A. The Supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, p. 810-832, 2001.

PICCOLO, A.; CONTE, P. Molecular size of humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers. **Advances in Environmental Research**, v. 3, p. 508-521, 2000.

PROVENZANO, M. R.; SENESI, N. Thermal properties of standard and reference humic substances by differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 57, p. 517-526, 1999.

RESH, H. M. **Cultivos Hidropônicos**. 2 ed. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 318 p., 1992.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro), Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). **Talanta**, v. 61, n. 5, p. 699-707, 2003.

ROCHA, J. C. ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: Interações com espécies metálicas**. 1 ed. São Paulo: Editora Unesp, 2003.

ROTARU, A.; NICOLAESCU, I.; ROTARU, P.; NEAGA, C. Thermal characterization of humic acids and other components of raw coal. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 297-300, 2008.

SAIZ-JIMENEZ, C. Analytical Pyrolysis of Humic Substances: Pitfalls, limitations, and possible solutions. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 11, p. 1773-1780, 1994.

SANCHES, S. M.; DE CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, v. 32, n. 1, p. 49-56, 2007.

SANTOS, E.J. **Determinação de nutrientes e contaminantes inorgânicos em café solúvel por Espectrometria de emissão Atômica com Plasma de argônio Induzido (ICP-OES)**. Dissertação de Mestrado – Química Analítica – USP. São Paulo, 1999.

SARGENTINI, E.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; ZARA, L. F.; DOS SANTOS, A. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 339-344, 2001.

SCHNITZER, M. Humic Substances: Chemistry and Reactions. In: Soil Organic Matter. **Soil Science**, v. 8, p. 1-64, 1978.

SCHNITZER, M.; KODAMA, H.; RIPMEESTER, J. A. Determination of the aromaticity of humic substances by X-ray diffraction analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, p. 745-750, 1991.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical Model Structures for Soil Organic Matter and Soils. **Soil Science**, v. 162, p. 115-130, 1997.

SENESI, N., STEELINK, C. Application of ESR spectroscopy to the study of humic substances. In: M.H.B. HAYES et al. (ed) **Humic substances II: In search of structure**. John Wiley & Sons, Inc., p. 373-408, 1989.

SENESI, N.; TESTINI, C.; MIANO, T. M. Interaction mechanisms between humic acids of different origin and nature and electron donor herbicides: a comparative IR and ESR study. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 1, p. 25-30, 1987.

SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **Science of the Total Environment**, v. 123/124, p. 63-76, 1992.

SHIN, H. S.; MONSALLIER, J. M.; CHOPPIN, G. R. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid. **Talanta**, v. 50, p. 641-647, 1999.

SIMÕES, M. L. **Estudos de interações hidrofóbicas em substâncias húmicas e componentes do solo utilizando análises espectroscópicas**. Tese (Doutorado – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 147 p, 2005.

SIMPSON, A. J. et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. **Naturwissenschaften**, v. 89, p. 84-88, 2002.

SPOSITO, G.; MARTIN-NETO, L.; YANG, A. Atrazine complexation by soil humic acids. **Journal Environmental Quality**, v. 25, n. 6, p. 1203-1209, 1996.

STEINBERG, C. E. W. **Ecology of Humic Substances in Freshwaters**. Ed.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2003.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions**. 2nd Ed.: John Wiley & Sons, Inc. New York., 496 p., 1994.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, Ltd, 242 p., 2004.

VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. Influence of humic substances on growth and physiological processes. In: **Soil Organic Matter and Biological Activity**. Ed.: Kluwer Academic Publishers, 469 p., 1985.

VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 305-308, 1999.

WEBER, J. B.; WEED, S. B.; WARD, T. M. Adsorption of s-Triazines by Soil Organic Matter. **Weed Science**, v. 17, n. 4, p. 417-421, 1969.

WERSHAW, R. L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 1, p. 29-45, 1986.

WERSHAW, R. L. Model for humus in soils and sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 27, p. 814-816, 1993.

XING, B.; CHEN, Z. Spectroscopic Evidence for condensed domains in soil organic matter. **Soil Science**, v. 164, p. 40-47, 1999.

ZHU, D.; HYUN, S.; PIGNATELLO, J. J.; LEE, L. S. Evidence for π - π electron donor-acceptor interactions between π -donor aromatic compound and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 16, p. 4361-4368, 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)