

CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS PRODUZIDOS A PARTIR DE CARVÃO VEGETAL DE DUAS ESPÉCIES FLORESTAIS DO SEMI-ÁRIDO: JUREMA PRETA (*Mimosa tenuiflora*) E PEREIRO (*Aspidosperma pyrifolium*)

Alexandre Santos Pimenta

Engenheiros Florestais, D.Sc., Professores e pesquisadores do Departamento de Agropecuária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Campus Universitário Lagoa Nova, Natal-RN, CEP 59072-970. E-mail: alexandre_spimenta@hotmail.com

José Augusto da Silva Santana

Engenheiros Florestais, D.Sc., Professores e pesquisadores do Departamento de Agropecuária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Campus Universitário Lagoa Nova, Natal-RN, CEP 59072-970.

Roselaine Maria dos Anjos

Engenheira Agrícola, programa de pós-graduação em Engenharia da Universidade Potiguar (UNP), bolsista DCR (desenvolvimento científico regional), do Departamento de Agropecuária, UFRN.

Vinicius de Melo Benites

Engenheiro Agrônomo, D.Sc., pesquisador da EMBRAPA-Solos, Rio de Janeiro, RJ.

Solange Oliveira Araújo

Engenheira Florestal, M.Sc., programa de pós-graduação em Ciência Florestal da Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, MG.

Resumo - A adição de substâncias húmicas é um recurso viável tanto para melhoria de características físicas e químicas de solos pobres ou degradados, quanto para fixação de carbono, sendo estratégia recomendada para solos do semi-árido brasileiro. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar ácidos húmicos (AH), produzidos a partir de carvão vegetal de *Mimosa tenuiflora* (jurema-preta) e *Aspidosperma pyrifolium* (pereiro), duas espécies florestais que estão entre as três de maior ocorrência no semi-árido nordestino. Foram produzidos carvões em diferentes temperaturas finais de carbonização (250, 300, 350, 400, 450, 500 e 550 °C). Os carvões em pó após peneiramento foram oxidados com HNO₃ 25% (p/p). Os AH foram extraídos a partir dos produtos de reação, segundo a técnica padrão adotada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), com modificações. Os AH obtidos foram caracterizados por análise elementar, termogravimetria, espectrofotometria no infra-vermelho (IV), espectrofotometria no UV-Visível e fluorescência, o que possibilitou a identificação e a classificação da estrutura química e dos grupos funcionais dos AH, além da composição elementar, grau de aromaticidade das moléculas e grau de humificação. A análise elementar mostrou baixas porcentagens de hidrogênio, indicando alta aromaticidade dos AH obtidas dos diferentes carvões vegetais. As análises termogravimétricas mostraram que os AH são resistentes à termodegradação, sugerindo a existência de estruturas aromáticas fortemente condensadas, para os AH obtidos das duas espécies. As demais análises mostraram resultados que estão em acordo com a literatura, permitindo concluir que a metodologia adotada para extrair e caracterizar os AH a partir dos carvões vegetais foi eficiente e que os compostos produzidos a partir do carvão são similares aos AH encontrados em solos e ao AH padrão da IHSS (International Humic Substances Society).

Palavras-chave: ácidos húmicos, carvão vegetal, caatinga, jurema-preta, pereiro

CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS PRODUCIDOS A PARTIR DE CARBÓN VEGETAL DE DOS ESPECIES FORESTALES DEL SEMI- ÁRIDO: JUREMA NEGRA (*Mimosa tenuiflora*) Y PEREIRO (*Aspidosperma pyrifolium*)

Resumen - La adición de substancias húmicas es un recurso viable tanto para mejoría de características físicas y químicas de suelos pobres o degradados, cuanto para fijación de carbono, siendo estrategia recomendada para suelos del semi-árido brasileño. El presente trabajo tuvo como objetivo caracterizar ácidos húmicos (AH), producidos a partir de carbón vegetal de *Mimosa tenuiflora* (jurema-negra) y *Aspidosperma pyrifolium* (pereiro), dos especies forestales que están entre las tres de mayor ocurrencia en el semi-árido nordestino. Fueron producidos carbones en diferentes temperaturas finales de carbonização (250, 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C). Los carbones en polvo después de peneiramento fueron oxidados con HNO₃ un 25% (p/p). Los AH fueron extraídos a partir de los productos de reacción,

según la técnica patrón adoptada por la Sociedad Internacional de Substancias Húmicas (IHSS), con modificaciones. Los AH obtenidos fueron caracterizados por análisis elemental, termogravimetria, espectrofotometria en el infra-rojo (IV), espectrofotometria en el UV-Visible y fluorescência, lo que posibilitó la identificación y la clasificación de la estructura química y de los grupos funcionales de los AH, además de la composición elemental, grado de aromaticidade de las moléculas y grado de humificação. El análisis elemental mostró bajos porcentajes de hidrógeno, indicando alta aromaticidade de los AH obtenidas de los diferentes carbones vegetales. Los análisis termogravimétricas mostraron que los AH son resistentes a la termodegradação, sugiriendo la existencia de estructuras aromáticas fuertemente condensadas, para los AH obtenidos de las dos especies. Los demasiados análisis mostraron resultados que están en acuerdo con la literatura, permitiendo concluir que la metodología adoptada para extraer y caracterizar los AH a partir de los carbones vegetales fue eficiente y que los compuestos producidos a partir del carbón son similares a los AH encontrados en suelos y a lo AH patrón de la IHSS (International Humic Substances Society).

Palabras-llave: ácidos húmicos, carbón vegetal, caatinga, jurema-negra, pereiro

CHARACTERIZATION OF HUMIC ACIDS DERIVED FROM CHARCOAL OF TWO TREE SPECIES: *Mimosa tenuiflora* AND *Aspidosperma pyrifolium*

Abstract - Addition of humic substances is such a desirable way to improve physical and chemical properties of poor soils as a fixing carbon strategy specially indicated to Brazilian semiarid soils. The objective of the present work was to produce and characterize humic acids (HA) from charcoal of *Mimosa tenuiflora* (jurema-preta) and *Aspidosperma pyrifolium* (pereiro), two species of tree that are important on local economy. Charcoals obtained on several carbonization temperatures (250, 300, 350, 400, 450, 500 and 550 °C) were used to produce the HA. Initially, sifted charcoal powder was treated with HNO₃ 25 % (p/p). After this, the HA were extracted from the reaction products, according to the standard technique adopted by the International Humic Substances Society (IHSS), with some adaptations. The humic acids produced by the different treatments were characterized by elementary analysis, thermogravimetry, infra-red spectrophotometry, visible-UV spectrophotometry and fluorescence. These techniques allowed the identification and classification of the chemical structures and functional groups that constitute the complex molecule of humic acids, besides the elementary quantification, aromaticity degree of the molecules and degree of humification. The variables carbon and nitrogen extracted from the elementary analysis showed a high correlation with each other for the two species. Through the thermogravimetry a strong resistance to thermal degradation was verified which suggests the existence of aromatic structures strongly condensed in both species. The results obtained allowed the conclusion that the methodology adopted to extract and characterize the HA from the two species is efficient and also showing that such HA are quite similar to those ones found in soils and the standard HA from IHSS.

Key-words: humic acids, charcoal, caatinga, jurema-preta, pereiro

INTRODUÇÃO

Ácidos húmicos (AH) são substâncias de coloração escura presentes na matéria orgânica do solo. Sua estrutura apresenta alto teor de anéis aromáticos e grupos funcionais hidrofílicos contendo oxigênio, e são formados principalmente por meio da transformação de resíduos animais e vegetais por microrganismos. Um amplo espectro de produtos comerciais contendo substâncias húmicas extraídas de fontes minerais está disponível como condicionadores de solo e estimulantes vegetais (RAUSA *et al.*, 1994). Além do uso agrícola, estes condicionadores têm um alto potencial de remediação de solos e aquíferos poluídos com metais pesados e moléculas orgânicas tóxicas, devido à sua capacidade de complexação com poluentes, tornando-os bioindisponíveis ou acelerando sua biodegradação. Existem poucos estudos sobre a síntese e caracterização de compostos semelhantes aos AH obtidos de carvão vegetal (KUMADA, 1983; HAUMEIR & ZECH, 1995;

CHINGOMBE *et al.*, 2005), que pode ser uma matéria prima importante por ser uma fonte renovável de carbono. Trompowsky *et al.* (2005) demonstraram a viabilidade da produção de AH a partir de carvão de duas espécies de eucalipto.

Os AH são dos componentes mais importantes da matéria orgânica, e desempenham um papel fundamental no solo. De acordo com Clasen *et al.* (1998), a aplicação de substâncias húmicas no solo tem favorecido a recuperação do seu carbono orgânico, com eficiência. As plantas, tratadas com tais substâncias são mais resistentes às pragas e têm maior rendimento em carboidratos. Os AH ajudam na germinação de sementes, aumentando a retenção de calor pelo solo, graças à coloração, tipicamente escura, que possuem; atuam, também, no aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e na capacidade tampão do solo. A estrutura e a composição química dessas substâncias orgânicas devem ser conhecidas, para que se possa entender sua participação

em processos químicos, biológicos e ambientais (SENESI *et al.*, 1989).

Atualmente, os AH sintéticos são produzidos comercialmente a partir de diversos tipos de carvão mineral e de turfa, que são recursos não renováveis. Uma vantagem de se produzir AH a partir de carvão vegetal seria a possibilidade de produzi-los até mesmo em pequenas propriedades rurais em regime de agricultura familiar. Outra vantagem seria o uso de um recurso natural em substituição a recursos não renováveis. A produção de carvão vegetal é uma técnica milenar difundida em praticamente todas as partes do mundo e os procedimentos exigidos e recursos já estão prontamente disponíveis (GLASER *et al.*, 2002). A *Mimosa tenuiflora* (jurema-preta) e *Aspidosperma pyrifolium* (pereiro) são espécies que ocorrem no semi-árido Nordeste, sendo utilizadas para produção de carvão vegetal e como lenha em padarias, fábricas de doces, olarias, indústrias de torrefação de café e consumo doméstico (MELO, 1998). Estas espécies florestais estão entre as três com maior frequência de ocorrência no bioma caatinga. Em função da importância dessas espécies na região Nordeste, decidiu-se avaliar o seu potencial como fonte de carvão vegetal para produção de AH.

A principal dificuldade em se estudar as propriedades dos AH e suas interações com outros componentes do solo se refere à complexidade química dessas substâncias. Os AH apresentam as mais diversas estruturas e composições elementares, decorrentes de sua origem e do método de extração utilizado. Essa diversidade estrutural confere propriedades diferentes a moléculas de AH. Daí vem a grande importância da caracterização e da determinação das propriedades físico-químicas desses materiais por diferentes técnicas. Com base nessas propriedades, torna-se possível distribuir os diversos tipos de AH em grupos definidos e assim direcionar a sua síntese para a obtenção de grupos com maior recalcitrância no solo, ou seja, com alta resistência ao ataque microbiano e intemperismo físico e químico

Este trabalho teve como objetivo, a produção de AH a partir do carvão vegetal de duas espécies florestais do semi-árido nordestino, jurema preta (*Mimosa tenuiflora*) e pereiro (*Aspidosperma pyrifolium*), a caracterização físico-química dos AH produzidos por análise elementar, termogravimetria, espectroscopia no UV-Visível, fluorescência, infravermelho e titulação potenciométrica e também a comparação de AH produzidos a partir de carvão vegetal com a estrutura de AH encontrados em solos e também com o AH padrão da IHSS.

MATERIAL E METÓDOS

Produção e oxidação dos carvões

Inicialmente, foi produzido carvão vegetal com lenha de duas espécies de árvores, a jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) e o pereiro (*Aspidosperma pyrifolium*). As

carbonizações foram realizadas em mufla de laboratório em sete diferentes temperaturas, 300, 350, 400, 450, 500 e 550 °C, durante oito horas. Foram avaliados quatorze (2 x 6) tratamentos, com duas repetições cada, num total de vinte e quatro carbonizações, em delineamento inteiramente casualizado. Os carvões produzidos foram moídos e peneirados até atingir granulometria de 200 mesh. A seguir, os carvões foram pulverizados em moinho a 12.000 rpm durante 5 segundos, passados na peneira de 200 mesh, e colocados na estufa a 105 °C por cerca de 12 horas para secagem. Após a secagem, amostras de 0,50 g do carvão seco foi colocado em um balão de 100 mL junto a 20 g de uma solução de HNO₃ a 25% (m/m). A mistura foi aquecida até a ebulição e mantida sob refluxo por 4 horas.

Produção, extração e purificação de ácidos húmicos

Para extração a produção dos AH foi utilizada a metodologia proposta por HAUMEIR & ZECH (1995). Todas as centrifugações, foram realizadas em centrífuga refrigerada de alta rotação, por 10 min a uma rotação de 5000 g (RCF_{média}) até atingir 10.000 g (RCF_{média}). O material recolhido na centrifugação foi filtrado a vácuo em filtros de celulose com 0,45 µm de poro e 47 mm de diâmetro. Após a filtração as amostras foram liofilizadas e armazenadas em tubos plásticos, com capacidade de 1,5 mL, e conservadas sob refrigeração para as futuras análises. As propriedades dos AH produzidos no presente trabalho foram comparadas com as propriedades dos AH padrão fornecido pela IHSS.

Análise Elementar (CHN)

Foi determinada a composição elementar dos AH, obtendo-se os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Foram pesadas amostras de 2,000 ± 0,300 mg e realizadas três repetições para cada tratamento. O aparelho foi padronizado antes das leituras e a acetanilida foi utilizada como padrão de referência. Foi realizado um teste branco para cada seis amostras rodadas.

Termogravimetria

O teor de cinzas dos AH foi determinado por análise termogravimétrica. As curvas de termodecomposição foram obtidas em analisador termogravimétrico TGA-50 SHIMADZU, em ambiente de ar estático, conforme preconizado por Benites (2002), usando amostras de 3,0 ± 0,5 mg de AH liofilizado. A curva de aquecimento inicial foi de 0 a 105 °C, mantendo-se um tempo de espera de 30 minutos na temperatura final. A seguir, continuou-se o aquecimento até 650 °C, com taxa de aquecimento 5 °C min⁻¹ para as duas fases. Os termogramas foram interpretados com o programa TG-50 WSI da SHIMADZU.

Análise no Infravermelho

Os espectros dos ácidos húmicos no infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr ($2 \pm 0,2$ mg de AH + 100 mg de KBr pulverizado e seco a 110°C). As leituras foram feitas na faixa de $4.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Cada espectro foi obtido pela média de 128 leituras, com uma resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros dos AH foram lidos em um espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer FTIR Spectrum 1000.

Análise no UV-visível

Foi utilizada a razão E_4/E_6 (absorvância em $465/\text{absorvância em } 665\text{ nm}$). Para esta análise, foram pesados cerca de 2 mg de AH, para cada amostra, e diluídos em 100 mL de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) a $0,1\text{ mol L}^{-1}$, para ajuste do pH. As leituras foram feitas em um espectrofotômetro, utilizando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

Análise por Fluorescência

Para a análise de fluorescência foram pesados 2,0 mg de ácidos húmicos e dissolvidos em 100 mL de solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) a $0,1\text{ mol L}^{-1}$. A fluorescência foi medida usando um fluorímetro modelo QMI Photon Technology International, equipado com monocromadores de excitação e emissão – ambos os slit (fendas) em 4 nm. Fonte de Excitação – lâmpada de Xenônio 450 W. O método utilizado foi o proposto por Zsolnay *et al.* (1999). Mediu-se o espectro de emissão com uma excitação inicial em 220 nm. Os espectros foram obtidos numa faixa de emissão entre os comprimentos de onda de 220 a 500 nm.

Titulação Potenciométrica

O sistema de titulação potenciométrica utilizado se baseia no potenciômetro da ORION, modelo 901, com a propulsão da solução titulante feita através de uma bomba peristáltica e o controle das injeções através de válvulas solenóides de teflon (GUIMARÃES, 2000). A titulação potenciométrica no estudo dos AH objetivou a distinção dos diferentes grupos reativos. As titulações, em força iônica constante, foram conduzidas com NaOH $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ em NaCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ e executadas em um sistema potenciométrico com eletrodos combinados de vidro e de referência de Ag/AgCl, interfaceado a um microcomputador. O titulante foi adicionado por bombeamento peristáltico, sendo medidos o volume do

titulante e o pH da solução, após cada adição, conforme descrito por Guimarães (2000).

Para cada amostra, foram pesados 0,10 g de AH e adicionados 4 ml de NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ em NaCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio, para uma prévia solubilização da amostra; em seguida, foram adicionados 20 mL de NaCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$, sob agitação magnética foi adicionado um excesso de ácido clorídrico 20% v/v até se obter um pH de, aproximadamente, 2,0. Após o ajuste, deu-se início à titulação com a adição da solução de hidróxido de sódio padronizada com solução de biftalato de potássio. Foram obtidos aproximadamente 151 pontos da curva para cada titulação; a titulação tinha seu término quando a curva atingia sua constância. As titulações foram executadas em duplicata ou triplicata em alguns casos. Depois da obtenção dos dados nas titulações potenciométricas, aplicou-se o ajuste por regressão não-linear, permitindo-se a determinação do valor de pK_a , dos grupos ácidos e a sua quantificação. Para as duas espécies florestais, somente foram feitas análises utilizando-se a técnica de titulação potenciométrica com os AH dos carvões produzidos nas temperaturas de 400, 450 e 500°C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os rendimentos da carbonização, bem como as propriedades dos carvões obtidos das madeiras de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) e pereiro (*Aspidosperma pyrifolium*) foram similares aos resultados obtidos por Oliveira (2004) e OLIVEIRA *et al.* (2006) e por isso não serão discutidos no presente trabalho para efeitos de maior concisão.

Análise elementar (CHN)

Os teores de carbono encontrados para as duas espécies estão de acordo com os valores médios normalmente encontrados para AH extraídos de solos (McBRIDE, 1994; SCHNITZER & KHAN, 1978; STEELINK, 1985). Para *Aspidosperma pyrifolium*, os maiores teores de carbono encontrados foram 68,26 e 67,70 %, respectivamente para as temperaturas de 400 e 500°C , enquanto para a *Mimosa tenuiflora* os maiores valores encontrados foram de 66,88 e 65,71 % de carbono, nas temperaturas de 500 e 400°C , respectivamente, conforme mostrado no Quadro 1

Quadro 1. Resultados da análise elementar e razões atômicas dos AH derivados de carvão vegetal

<i>Mimosa tenuiflora</i> (jurema preta)							
Tratamento (°C)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	H/C	C/N	O/C
300	62,14	5,58	6,38	25,89	1,08	11,36	0,31
350	61,24	2,40	4,27	32,09	0,47	16,71	0,39
400	65,71	2,22	3,82	28,25	0,40	20,05	0,32
450	65,66	1,99	3,53	28,82	0,36	21,71	0,33
500	66,88	3,93	2,60	26,59	0,71	30,03	0,30
550	64,61	3,43	2,21	29,75	0,64	34,07	0,35
<i>Aspidosperma pyrifolium</i> (pereiro)							
Tratamento (°C)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	H/C	C/N	O/C
300	62,91	4,21	5,21	27,67	0,80	14,10	0,33
350	61,86	4,41	4,46	29,27	0,86	16,18	0,35
400	68,26	3,70	4,27	23,78	0,65	18,66	0,26
450	63,23	3,18	3,77	29,82	0,60	19,54	0,35
500	66,35	2,85	3,71	27,08	0,52	20,85	0,31
550	67,70	2,07	3,65	26,58	0,37	21,65	0,29
Ácido húmico padrão da IHSS							
IHSSref	56,37	3,82	3,69	37,43	0,81	17,82	0,50

IHSS – Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas; IHSSref. – resultados da amostra padrão fornecidos pela IHSS

Os teores de H para os AH de *Mimosa tenuiflora* nas temperaturas de 350, 400 e 450 °C foram inferiores aos valores encontrados geralmente na literatura, onde são citados teores médios de H, na faixa de 3,2-6,2 % (SCHNITZER & KHAN, 1978). Para *Aspidosperma pyrifolium* os valores inferiores encontrados foram de 2,85 e 2,07 % de H, nas temperaturas de 500 e 550 °C, respectivamente. Os baixos valores de hidrogênio indicam a alta aromaticidade destas moléculas. Em relação ao teor de N, observou-se que para *Mimosa tenuiflora* os valores vão decrescendo com o aumento da temperatura e que na temperatura de 300 °C o valor encontrado 6,38 %, é superior ao encontrado por Schnitzer & Khan (1978) que citam valores entre 0,8-4,3 %. A mesma tendência foi observada para os AH de *Aspidosperma pyrifolium*. A maior parte do nitrogênio das moléculas foi adicionada pelo tratamento em ácido nítrico, uma vez que o carvão vegetal é muito pobre em nitrogênio.

Os valores de oxigênio encontrados foram inferiores aos valores encontrados na literatura, mostrando o baixo grau de oxidação dos AH derivados de carvão vegetal, o que deve se refletir em menor presença de grupos funcionais. As razões atômicas H/C encontradas para os AH produzidos a partir do carvão vegetal das duas espécies estão de acordo com os resultados da literatura, com valores citados abaixo ou próximos de 1,0 (STEELINK, 1985). Em relação às razões atômicas O/C os valores encontrados também estão de acordo com os citados na literatura. Steelink (1985) sugere que os valores para AH extraídos do solo estejam próximos de 0,5.

De acordo com Gomes (1994), o nitrogênio pode ocorrer na forma de estruturas peptídicas em cadeias

laterais ou mesmo na forma de heteroanéis. Lima *et al.* (2001), estudando AH extraídos de Terra Preta arqueológica, observaram que a maior parte do nitrogênio, obtido pela análise elementar destes compostos, estava associado ao núcleo aromático. Nas amostras de maior grau de condensação e alta recalcitrância, o nitrogênio provavelmente está concentrado no núcleo (BENITES, 2002). O nitrogênio decresceu com o aumento da temperatura nos AH extraídos do carvão vegetal, para as duas espécies; à medida que aumenta a temperatura, mais condensada, a molécula mais associado ao núcleo o nitrogênio e também em maiores temperaturas a tendência das cadeias laterais é de se romperem.

Termogravimetria

Dois eventos foram visualizados na curva da primeira derivada dos termogramas, conforme mostra a Figura 1. Essa tendência foi observada para todos os AH obtidos do carvão vegetal das duas espécies. Este aspecto bimodal da curva da primeira derivada do termograma tem sido observado por vários pesquisadores para AH de diversas origens (TURNER & SCHNITZER, 1962; SHURYGINA *et al.*, 1971; ESTEVES & DUARTE, 1999). Segundo Benites (2002), o índice termogravimétrico (ITG), que representa a resistência da amostra a termodegradação, é dado pela relação entre a perda de peso no primeiro evento (PPI 105-350 °C) e a perda de peso no segundo evento (PPI 350-650 °C), está representado no Quadro 5.

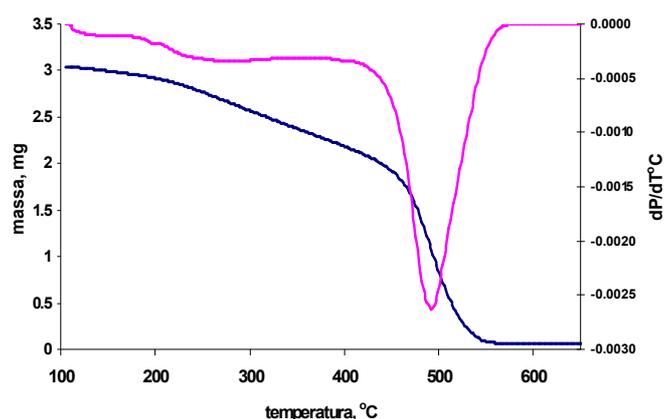


Figura 1 - Curva da primeira derivada do termograma de ácido húmico extraído de carvão vegetal, indicando dois eventos de queima definidos (105 a 350 °C e 350 a 650 °C).

Shurygina *et al.* (1971) atribuíram o primeiro evento à termodegradação das cadeias laterais alifáticas e o segundo evento à termodegradação do núcleo aromático; no presente trabalho esses dois eventos ficaram bem definidos para as duas espécies. Ibarra *et al.* (1994) também relacionaram a perda de peso até 300 °C à termodegradação de grupos funcionais e cadeias alifáticas. Para as duas espécies, os valores de ITG foram aumentando com o aumento da temperatura conforme mostra o Quadro 2.

Em média, os valores de ITG obtidos foram de 2,7 para *Mimosa tenuiflora* e 3,0 para *Aspidosperma pyrifolium*, mostrando uma semelhança entre as duas espécies. De acordo com Benites (2002), estes resultados sugerem uma forte resistência à termodegradação, e conseqüentemente, uma forte resistência à decomposição química dos AH extraídos de carvão vegetal, sugerindo a existência de estruturas aromáticas policondensadas. O teor de cinzas apresentou valores, em geral, bem diferentes entre os tratamentos e entre as espécies.

Quadro 2. Resultados da análise termogravimétrica dos AH derivados de carvão vegetal

Mimosa tenuiflora (jurema preta)

Tratamento (°C)	Umidade (%)	Cinzas (%)	PPI (105-350 °C)	PPI (350-650 °C)	ITG
300	18,03	6,16	26,73	49,07	1,84
350	10,32	4,99	28,44	56,24	1,98
400	15,80	2,07	22,00	60,12	2,73
450	14,32	2,36	18,96	64,35	3,39
500	17,58	3,13	19,48	59,80	3,07
550	14,63	2,21	19,61	63,54	3,24

Aspidosperma pyrifolium (pereiro)

Tratamento (°C)	Umidade (%)	Cinzas (%)	PPI (105-350 °C)	PPI (350-650 °C)	ITG
300	15,92	5,51	26,81	51,75	1,93
350	17,11	1,74	26,42	54,72	2,07
400	14,14	4,77	20,09	60,99	3,04
450	11,04	0,47	20,88	67,60	3,24
500	9,05	2,62	19,62	68,69	3,50
550	15,44	4,24	16,20	64,11	3,96

PPI- Perda de massa por ignição nas faixas de temperaturas mencionadas (%)

ITG- Índice termogravimétrico

Espectrofotometria de IV

O espectro dos AH obtidos dos carvões nos diferentes tratamentos, mostrou a presença de grupos OH, através do surgimento de picos variando de 3400 à 3364 cm^{-1} . Segundo Stevenson (1994) picos na faixa de 3750-3400 cm^{-1} , são regiões típicas de sinais, causadas por deformações axiais e angulares de ligações O-H encontradas em AH ou da presença de água nas amostras. Em alguns casos, estiramentos de grupos NH podem contribuir para a absorção nesta região (STEVENSON, 1982). Outra faixa de picos encontrada foi de 2644 à 2584 cm^{-1} que, segundo BAES & BLOOM (1989) correspondem a deformação axial de O-H em grupo carboxílico.

Os espectros no infravermelho obtidos para os AH extraídos dos carvões de *Mimosa tenuiflora* e de *Aspidosperma pyrifolium* demonstraram estreita similaridade, com picos característicos em determinadas regiões, variando em intensidade, todavia com poucas variações nas frequências de transmitância. Os espectros

encontrados para as duas espécies e para os diferentes tratamentos são similares aos encontrados na literatura para AH (CERETTA *et al.*, 1999). STEVENSON & GOH (1971) propuseram a classificação dos espectros do infravermelho de AH em três tipos gerais: Tipo I, Tipo II e Tipo III. O Tipo I são aqueles geralmente típicos dos AH de solos, onde são evidenciadas bandas fortes e evidentes próximas de 3400, 2900, 1720, 1600 e 1200 cm^{-1} . Neste trabalho foram encontrados valores próximos a esta classificação, o que mostra que o material produzido neste trabalho é muito semelhante aos AH do Tipo I.

Espectrofotometria no UV-visível

No UV-visível, o comprimento de onda teve um comportamento crescente, acompanhando o aumento da temperatura. Essa tendência só não foi observada na temperatura de 550 °C. Esse comportamento estendeu-se para as duas espécies estudadas, conforme mostra o Quadro 3.

Quadro 3. Razão E₄/E₆ das amostras de AH derivados de carvão vegetal de *Mimosa tenuiflora* e *Aspidosperma pyrifolium*.

<i>Mimosa tenuiflora</i> (jurema preta)			
Tratamento (°C)	4465 nm	665 nm	E4/E6
300	0,110	0,011	10,0
350	0,145	0,016	9,1
400	0,173	0,024	7,2
450	0,188	0,028	6,7
500	0,201	0,031	6,5
550	0,177	0,022	8,0
<i>Aspidosperma pyrifolium</i> (pereiro)			
Tratamento (°C)	465 nm	665 nm	E4/E6
300	0,138	0,018	7,7
350	0,177	0,026	6,8
400	0,218	0,038	5,7
450	0,238	0,043	5,5
500	0,258	0,044	5,9
550	0,235	0,039	6,0

Em relação à razão E₄/E₆, os resultados revelaram um decréscimo em relação ao aumento de temperatura. Novamente, observou-se que essa tendência ocorreu até a temperatura de 500 °C; na temperatura de 550 °C, observou-se um acréscimo na razão E₄/E₆, principalmente para *Mimosa tenuiflora*; para *Aspidosperma pyrifolium*, esse acréscimo foi mínimo. Segundo KONONOVA (1966), a relação E₄/E₆ está relacionada à aromaticidade e ao grau de condensação dos AH, sendo usada como índice

de humificação. Os resultados são corroborados por aqueles encontrados na literatura, pois quanto maior a temperatura, menor a razão E₄/E₆. Isso se explica porque com o aumento da temperatura de carbonização, as estruturas fenólicas da lignina da madeira tendem a se romper, principalmente, a partir de 350 °C, onde esse biopolímero começa a se degradar, ou seja, começa haver degradação dos anéis aromáticos.

Por outro lado, CHEN *et al.* (1977) relacionaram a razão E4/E6 ao peso molecular e ao tamanho das cadeias que constituem os AH. Notou-se esta relação para as duas espécies, pois à medida que a temperatura vai aumentando, as cadeias das moléculas, que formam o carvão, vão diminuindo e, conseqüentemente, os AH derivados de tratamentos com temperaturas maiores, tendem a ter cadeias menores; isto ficou demonstrado pela razão E4/E6, que foi decrescendo com o aumento da temperatura. Os valores de E4/E6 encontrados estão de acordo com o esperado para AH. BENITES (2002) encontrou valores de E4/E6 para AH de solos entre 4,7-7,1. Em outros trabalhos, este mesmo autor encontrou AH com valores de até 10.

Fluorescência

Os espectros de fluorescência mostraram que para os AH das duas espécies estudadas foram identificados quatro picos bem distintos nos espectros e outros menos expressivos. Isso ocorreu para todos os tratamentos, variando apenas a intensidade de fluorescência. Para os AH de *Mimosa tenuiflora*, observou-se uma grande variação de intensidade entre os tratamentos, principalmente para as temperaturas 300, 350 e 400 °C; também foi observado para os AH de *Aspidosperma pyrifolium*, mas a variação foi menor, as duas principais variações foram para as temperaturas de 300 e 350 °C. O primeiro pico distinguido foi o de 304 nm (300, 350, 400 e 500 °C), 306 nm (450 °C) e 308 nm (550 °C) para a *Mimosa tenuiflora*. Já para a *Aspidosperma pyrifolium*, o primeiro pico foi representado pelo valor de 304 nm para todos os tratamentos.

O segundo pico para *Mimosa tenuiflora* foi de 396 nm (300, 500 e 550 °C) e 398 nm (350, 400 e 450 °C) e para a *Aspidosperma pyrifolium* foi 398 nm (300, 350, 400 e 450 °C), 394 nm (500 °C), 388 nm (350 °C), 384 nm (300 °C), 378 nm (500 °C) e 374 nm (550 °C). Também foram observados pico em 442 nm (300 e 400 °C), 436 nm (350, 450 e 550 °C) e 434 nm (500 °C) para a *Mimosa tenuiflora*. Para a *Aspidosperma pyrifolium* foram observados picos em 442 nm (350 °C), 436 (400, 500, 500 e 550 °C) e 432 (300 °C).

Outro pico encontrado, porém, menos expressivo foi em 474 nm (350, 450 e 500°C) e em 472 nm (300, 400 e 550 °C), para a *Mimosa tenuiflora*, para a outra espécie, foram encontrados os seguintes valores, em 472 nm (300, 450 e 550 °C) e em 470 nm (350, 400 e 500 °C). Um pico encontrado em comum para as duas espécies em estudo e para todos os tratamentos foi em 490 nm. Também foi observada a presença de picos no valor de 504 e 516 nm (450 e 500 °C), 504 e 518 nm (550 °C), 504 e 512 nm (300 °C) e 504 e 514 (350 e 400 °C) para a *Mimosa tenuiflora*. Observou-se para a *Aspidosperma pyrifolium*, em 504 nm (350 e 450 °C) e em 502 nm (300, 400, 500 e 550 °C), em 514 nm (450 °C) e em 512 (350 e 550 °C);

para os demais tratamentos, não foi observado esse último pico.

BLOOM & LEENHER (1989) têm sugerido a presença de dois tipos principais de fluoróforos nos AH: a primeira excitação entre 315 e 390 nm, o qual é atribuído para carboxifenol, e um segundo, com uma excitação entre 415 e 470 nm. Foi observada a presença de faixa desses picos para as duas espécies, estabelecendo, assim, uma semelhança entre os AH extraídos do solo e os AH produzidos a partir de carvão vegetal no presente trabalho. RIVERO *et al.* (1998) mostraram espectros de emissão de fluorescência com uma banda larga de comprimento de onda entre 464 e 482 nm. Neste trabalho, foi encontrada uma banda em 470 nm para as temperaturas de 400 e 500 °C e outra em 472 nm, para 300, 350, 450 e 550 °C. BARACÍNKOVÁ *et al.* (1997) sugerem que bandas entre 508 e 481 nm são indicadores da presença de compostos aromáticos condensados, capazes de um alto grau de conjugação com grupos carboxílicos.

Titulação Potenciométrica

Os resultados obtidos com essa técnica foram confirmados comparando as curvas de titulação experimental com as curvas ajustadas pelo programa de regressão não-linear, ou seja, a maior parte da curva gerada pelo programa coincide perfeitamente com a curva de titulação real. Todas as curvas das duas espécies estudadas tiveram comportamentos semelhantes, e este comportamento foi igual às curvas obtidas de outros ácidos húmicos de solos e de vermicompostos, encontradas por Guimarães (2000) e Masini *et al.* (1998).

As faixas, onde se encontram os cinco grupos tituláveis dos AH obtidos dos carvões das duas espécies, estão compatíveis com aquelas encontradas na literatura. No trabalho de Sierra *et al.* (2001) que, também aplicando a titulação potenciométrica para caracterizar sítios de ácidos e bases em substâncias húmicas, encontraram resultados bastante próximos aos valores encontrados neste trabalho. Para grupos carboxílicos, foram encontrados valores de pK_a entre 5,51 e 5,99 e para grupos fenólicos valores de pK_a entre 9,09 e 9,85.

Através da titulação potenciométrica foi possível obter os valores de acidez carboxílica, fenólica e acidez total, mostrados no Quadro 4. A acidez total mostra todos os pontos tituláveis da molécula em estudo. Esses valores encontrados estão em acordo com os valores encontrados na literatura, mostrando a eficiência do método para estimar a concentração dos grupos funcionais. Baracínková *et al.* (1997) encontraram valores de COOH para AH, variando 2,3 a 8,5, e valores de OH, variando de 1,7 a 3,8. Esses valores sugerem um alto conteúdo de grupos carboxílicos.

Quadro 4. Resultados da acidez carboxílica e fenólica e acidez total dos ácidos húmicos obtidos a partir de carvão vegetal

<i>Mimosa tenuiflora</i> (jurema preta)					
Tratamento (° C)	COOH	OH	COOH (cmolc.kg-1)	OH (cmolc.kg- 1)	Acidez Total
400	4,56	1,11	220,20	53,67	273,87
450	5,31	0,93	256,08	44,63	300,71
500	7,89	1,45	380,65	69,89	450,54
<i>Aspidosperma pyrifolium</i> (pereiro)					
Tratamento (° C)	COOH	OH	COOH (cmolc.kg-1)	OH (cmolc.kg- 1)	Acidez Total
400	9,54	1,55	460,31	74,72	535,02
450	8,37	1,26	403,59	60,69	464,29
500	9,71	1,60	468,51	77,41	545,93

Segundo Sierra *et al.* (2001), esta variação de quantidade de grupos fenólicos, carboxílicos e acidez total de amostra para amostra deve ser considerada pela variação das propriedades funcionais de cada AH e pela variação de meio para meio. Por isso, quando se trata de AH vários fatores devem ser levados em consideração, já que são moléculas bastante complexas. Foi encontrado um valor menor de cargas para os AH da *Mimosa tenuiflora* em relação àqueles obtidos do carvão de *Aspidosperma pyrifolium*, essa característica pode ser explicada pela possível variação na estrutura química dos carvões das duas espécies florestais.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que a metodologia adotada foi eficiente na extração de AH derivados da oxidação ácida do carvão vegetal. A técnica permitiu a extração dos AH com alto grau de pureza. Os valores de oxigênio encontrados demonstraram baixo grau de oxidação dos AH produzidos no presente trabalho em relação aos AH extraídos de solos, o que indica menor presença de grupos funcionais e maior aromaticidade. Os dois tipos de AH mostraram dois picos principais atribuídos à eliminação de grupamentos funcionais e à decomposição de estruturas aromáticas. A espectroscopia no UV-visível permitiu calcular a razão E4/E6 e concluir que a absorvância cresce com o aumento da temperatura, indicando o aumento da aromaticidade das moléculas com o aumento da temperatura. A fluorescência foi outra técnica importante adotada para caracterização das amostras, servindo como uma ferramenta para os estudos químicos (estruturais e funcionais) das moléculas das substâncias húmicas encontradas e compará-las com os AH comerciais ou aqueles originários de solos.

A titulação potenciométrica permitiu distinguir cinco grupos tituláveis dos AH estudados. Os valores encontrados para os cinco grupos tituláveis neste trabalho foram valores muito próximos aos pK_a dos AH do solo. As curvas de titulação obtidas apresentaram resultados

satisfatórios, observando-se sobreposição quase total destas com as curvas geradas por ajuste multiparamétrico.

Os AH produzidos no presente trabalho apresentaram alta aromaticidade, alta estabilidade, alta CTC e predominância de COOH. Estas técnicas permitiram identificar a presença de diferentes compostos e compará-los com os AH extraídos do solo. Mostrando que há semelhança entre os AH extraídos do carvão vegetal e os ácidos húmicos do solo.

Entre as espécies não foram observadas diferenças radicais entre os AH derivados de carvões produzidos em mesma temperatura. Já entre os tratamentos observou-se que, com o aumento da temperatura de carbonização, ocorre um decréscimo na presença de grupos alifáticos e um acréscimo no teor de carbono aromático. Além disso, observou-se que os AH produzidos com carvões obtidos a temperaturas de carbonização 400, 450 e 500 °C, apresentam maiores teores de carbono aromático quando comparados a AH de solos citados na literatura e ao AH padrão da IHSS. Essa maior aromaticidade, que indica maior recalcitrância no solo pode vir a ser um fator importante a ser considerado na produção de AH a partir de carvão vegetal e a destinação dos mesmos para adição a solos em futuros testes.

Finalmente, pode-se concluir que no presente trabalho foram obtidos AH que são teoricamente muito promissores, pois além de serem produtos derivados do carvão vegetal, que é um recurso natural renovável, os AH apresentaram alta qualidade, o que pode vir a ser uma alternativa ecológica e econômica para um mercado que a cada dia procura alternativas eficientes, ecológicas e econômicas. Vale lembrar que o processo de produção dos AH foi conduzido em escala laboratorial e que para ser feito em escala piloto ou larga escala, o mesmo requer estudos futuros onde o uso dos AH derivados de carvão vegetal poderá ser avaliado visando conhecer o seu potencial agrônomo e viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAES, A. U.; BLOOM, P. R. **Difuse reflectance and transmittion Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids.** Soil Sci. Soc. Am. J., v. 53, p. 695-700, 1989.
- BARANČÍKOVÁ, G.; SENESI, N.; BRUNETTI, G. **Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types.** Geoderma, v. 78, p. 251-266, 1997.
- BENITES, V. M. **Caracterização de solos e de substâncias húmicas em áreas de vegetação rupestre de altitude.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, MG, 74 p. 2002.
- BLOOM, P. R.; LEENHEER, J. A. **Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances.** In: HAYES, M. H. B. et al. (Eds.). **Humic substances II: In search of structure.** New York: John Wiley, p. 409-446, 1989.
- CERETTA, C. A.; BAYER, C.; DICK, D. P.; NETO, L. M.; COLNAGO L. A. **Métodos Espectroscópicos.** In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Eds.). **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: Ecossistema Tropicais e Subtropicais.** 1 ed. Porto Alegre: Genesis, p. 293-336, 1999.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. **Information provide on humic substances by E₄/E₆ ratios.** Soil Sci. Soc. Am J., Madison, v. 41, p. 352-358, 1977.
- CHINGOMBE, P.; SAHA B.; WAKEMAN, R. J. **Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon.** Carbon, 2005 (in press).
- CLASEN, H. A. C.; LESSA, R. T.; KAEMMERER, M.; KOETZ, P. R. **Ácidos Húmicos e Fúlvicos do Carvão da Jazida de Candiota.** Revista Brasileira de Agrociência, Pelotas, v. 4, n. 1, p. 35-40, 1998.
- ESTEVES, V. I.; DUARTE, A. C. **Thermogravimetric properties of aquatic humic substances.** Marine Chemistry, v. 63, p. 225-233, 1999.
- GLASER, B.; LEHMANN J.; ZECH, W. **Ameliorating physical and chemical porperties of highly weathered soils in the topics with charcoal – a review.** Biol Fertil Soils, v. 35, p. 219-230, 2002.
- GOMES, R. C. **Estudo de melaninas de actinomicetos do solo por análise química e infravermelho.** Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. 1994.
- GUIMARÃES, C. R. **Avaliação das características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem, através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões.** Tese de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, MG. 165 p. 2000.
- HAUMAIER, L.; ZECH, W. **Black carbon – possible source of highly aromatic components of soil humic acids.** Organic Geochemistry, v. 23, p. 191-196, 1995.
- IBARRA, J. V.; MOLINER, R.; BONET, A. J. **Thermal alteration of coal humic acids simulating early coalification.** In: SENESI, N.; MIANO, T. M. (Eds.). **Humic substances in the global environment and implications on human health.** Elsevier, p. 1325-1330, 1994.
- KONONOVA, M. M. **Soil organic matter.** Oxford: Pergamon Press, 450 p. 1966.
- KUMADA, K. **Carbonaceous materials as a possible source of soil humus.** Soil Science Plant Nutrition, v. 29, n. 3, p. 383-386, 1983.
- LIMA, H. N.; BENITES, V. M.; SCHAEFER, C. E. R. G.; MELLO, J. W. V.; KER, J. C. **Caracterização de ácidos húmicos extraídos de Terra Preta de Índio.** In: MENDONÇA, E. S. et al. (Eds.). **Resumos do IV Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas.** Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa. p. 155-156, 2001.
- MASINI, J. C.; ABATE G.; LIMA, E. C. **Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids.** Analytica Chimica Acta, Amsterdam, v. 364, p. 223-233, 1998.
- McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils.** New York: Oxford University Press, 406 p. 1994.
- MELO, A. C. **Geografia dos combustíveis lenhosos na microrregião de Patos- Paraíba.** Tese de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, Pernambuco. 132 p. 1998.
- OLIVEIRA, E. **Características anatômicas e térmicas da Madeira de três espécies de maior ocorrência no semi-árido nordestino.** Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2004
- OLIVEIRA, E.; VITAL, B.R.; PIMENTA, A.S.; DELLA LUCIA, R.M.; LADEIRA, A.M.M.; CARNEIRO, A.C.O. **Estrutura anatômica da Madeira e qualidade do carvão de Mimosa tenuiflora (Willd.)Poir.** Revista Árvore, Viçosa-MG, v. 30, n. 2, p. 311-318, 2006.

- RAUSA, R.; GIRARDI, E.; CALÉMMA, V. **Humic acids from coal: production, characterization and utilization.** In: Senesi, N. & Miano, T.M. (Eds.) *Humic substances in the global environment and implications on human health.* Elsevier, Oxford. p. 1225-1244. 1994.
- RIVERO, C.; SENESI, N.; PAOLINI, J.; ORAZIO, V. D. **Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils.** *Geoderma*, v. 81, p. 227-239, 1998.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Soil organic matter.** New York: Elsevier, 319 p. 1978.
- SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (Eds.). **Soil Organic Matter.** Amsterdam: Elsevier, p. 1-64, 1978.
- SENESI, N.; HERVAS, L.; MAZUELOS, C.; JIMENEZ, S. **Chemical and physico chemical characterization of vermicomposts and their humics acids fractions.** *Sci. Total Environ.*, v. 81-82, p. 543-550, 1989.
- SHURYGINA, E. A.; LARINA, N. K.; CHUBAROVA, M. A.; KONONOVA, M. M. **Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) of soil humic substances.** *Geoderma*, v. 6, p. 169-177, 1971.
- SIERRA, M. M. S.; AREND, K.; FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; SZPOGANICZ, B. **Application of potentiometry to characterize acid and basic sites in humic substances: Testing the BEST7 program with a weak-acid mixture.** *Analytica Chimica Acta*, v. 445, p. 89-98, 2001.
- STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: AIKEN, G. R., et al. (Eds.). **Humic substances in soil, sediment and water.** New York: John Wiley e Sons, Inc., p. 457-476, 1985.
- STEVENSON, F. J.; GOH, K. M. **Infrared spectra of humic acids and related substances.** *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 35, p. 471-483, 1971.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry.** New York: John Wiley e Sons, 443 p. 1982.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry genesis, composition, reactions.** 2. ed. New York: John Wiley-Interscience publication, 495 p. 1994.
- TROMPOWSKY, P.M.; BENITES, V.M.; MADARI, B.E.; PIMENTA, A.S.; HOCKADAY, W.C.; HATCHER, P.G. Characterization of humic like substances by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. *Organic Geochemistry*, v. 36, p. 1480-1489, 2005.
- TURNER, R. C.; SCHNITZER, M. **Thermogravimetry of the organic matter of a Podzol.** *Soil Science*, v. 93, n. 4, p. 225-232, 1962.
- ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. **Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying.** *Chemosphere*, v. 38, p. 45-50, 1999.