



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Brighenti, C. R. G.; Reis, E. L.; Reis, C.
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ÁCIDOS HÚMICOS EM DIFERENTES ETAPAS DA
VERMICOMPOSTAGEM

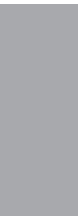
Eclética Química, vol. 35, núm. 3, 2010, pp. 69-82
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42915812006>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto



As curvas de titulação de substâncias húmicas não apresentam pontos de inflexão bem definidos, dificultando a aplicação de métodos clássicos da primeira e segunda derivada. Titulações levadas até um pH preestabelecido também estão sujeitas a erros devido à ampla faixa de pK dos grupos ionizáveis [5]. Para quantificar a estequiometria e as constantes de ionização condicionais dos grupos ionizáveis em substâncias húmicas, os dados das titulações potenciométricas devem ser tratados por métodos numéricos baseados em regressão linear ou não-linear [6].

As análises termogravimétricas permitem estudar a estabilidade térmica e estimar o grau de aromaticidade do material húmico [7]. Com a perda de massa registrada abaixo de 673 K, devida à desidratação e à eliminação de grupamentos funcionais das partes alifáticas, uma estimativa do “grau de aromaticidade” pode ser obtida, determinando-se a perda de massa acima de 673 K [8].

As análises de difração de raios X têm sido utilizadas para caracterizar a natureza dos compostos húmicos dos solos e o produto de suas interações com metais. No DRX normalmente ocorrem picos fracos e linhas difusas [9].

Em função da grande quantidade e variabilidade de grupos cromóforos existentes nas macromoléculas húmicas, os espectros obtidos no uv/visível são geralmente formados pela sobreposição de várias bandas, sem picos definidos [10]. Na faixa do visível, as absorbâncias em 465 e 665 nm e a relação entre estas (E_4/E_6) têm sido usadas para caracterização de substâncias húmicas [4]. Segundo Chen, Seneesi e Schnitzer [11], a razão E_4/E_6 está relacionada ao tamanho e ao peso molecular das substâncias húmicas. Stevenson [12] relatou que a razão E_4/E_6 diminui com o aumento do peso molecular e com a quantidade de estruturas aromáticas.

Outro método utilizado para caracterização de substâncias húmicas é o in-

fravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Embora existam diferenças entre os espectros, a feição geral é bastante similar, ocorrendo variações nas proporções entre os sinais e pequenos deslocamentos na frequência de absorção [10]. A informação provida pela análise comparativa entre espectros é de maior valia que a análise isolada.

Neste trabalho, pretendeu-se caracterizar físico-quimicamente ácidos húmicos extraídos ao longo do processo de vermicompostagem, sendo feita inicialmente a extração dos ácidos a partir da metodologia proposta pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, seguida pela titulação potenciométrica, espectrometria por difração de raios x, termogravimetria e espectrofotometria no uv/visível e infravermelho, com os objetivos de distinguir diferentes grupos carboxílicos, fenólicos e amínicos e determinar se o vermicomposto atingiu grau satisfatório de estabilização.

Materiais e Métodos

1. Obtenção das amostras

As amostras foram obtidas no minhocário MINHOBOX[®] situado em Juiz de Fora - MG, que utiliza o sistema de minhocultura verticalizada em caixas, em que o esterco é curtido durante 35 dias em leiras prismáticas montadas em canteiros e depois de atingir cor e granulometria estabelecida é adicionado em caixas organizadas em prateleiras, com capacidade para 62,5 L de esterco previamente curtido e 2 L de minhoca em cada caixa, onde permanece por mais 28 dias.

2. Coleta da amostra

Foram separadas três leiras (denominadas S, T e Q) em que se efetuou o reviramento das leiras a cada dois dias. A coleta foi realizada de sete em sete dias.

4.2. Análise termogravimétrica

As medidas termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança SHIMADZU, modelo TGA-50, em atmosfera dinâmica de N_2 (150 mL min^{-1}), utilizando-se amostras com massa de 6 a 15 mg, em cadinho de platina, com granulometria entre 325 a 400 mesh, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e temperatura final de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3. Análise espectrométrica por difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos de lâminas escavadas com amostras de AHs em um difratômetro RIGAKU, com goniômetro horizontal com tubo de cobre e filtro de níquel (radiação $\text{CuK}\alpha$), de 10 a $50 \text{ }^\circ 2\theta$, com velocidade angular de $4 \text{ }^\circ 2\theta/\text{min}$. Para digitalização dos dados, foi utilizado o programa raios X, desenvolvido pelo Departamento de Solos da UFV.

4.4. Análise espectrofotométrica no uv/visível

As leituras na faixa do uv/visível foram feitas em um espectrofotômetro HITACHI, modelo U2000, utilizando-se células de quartzo com caminho ótico de 10 mm. Utilizou-se cerca de 2 mg do AH em 10 mL de NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, para ajuste do pH. Na faixa do visível, as absorvâncias em 465 e 665 nm e a relação entre estas (E_4/E_6) foram utilizadas.

4.5. Análise espectrofotométrica no infravermelho

Utilizou-se um espectrofotômetro modelo Perkin Elmer (FT-IR 1000). Obtinham-se os espectros com pastilhas preparadas com 100 mg de KBr pulverizado e secado a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 mg de ácido húmico de vermicomposto. A leitura foi feita na faixa de $4.000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

Resultados e Discussão

1. Titulação potenciométrica

Foram obtidas curvas de titulação das 30 amostras utilizando-se cerca de 70 pontos.

Utilizou-se para ajuste dos dados com os seguintes valores: $V_{\text{máximo}} = 20 \text{ mL}$; Vazão = $1,852 \text{ g min}^{-1}$; Incremento = $0,1 \text{ mL}$; Resolução: $0,003$.

A calibração dos eletrodos foi feita a partir da titulação de 25 mL de solução de HCl $0,1046 \text{ mol L}^{-1}$ com 50 mL de solução-padrão de NaOH $0,1026 \text{ mol L}^{-1}$.

1.1 Regressão não-linear

Através de gráficos de derivadas de titulações dos AHs, conseguiu-se pré-estabelecer um valor inicial para a constante de dissociação de grupos carboxílicos e fenólicos. Foi traçado o gráfico de dpH/dmL como função do pH e depois a segunda derivada ($\text{dpH}^2/\text{d}^2\text{mL}$); o valor no qual esta tendia a zero fornecia o volume de equivalência aproximado para cada grupo ácido.

Aos dados obtidos nas titulações, aplicou-se, então, o programa de ajustes por regressão não-linear modificado, para diferenciar os grupos ácidos, permitindo a determinação dos pK_a .

No caso de AHs de vermicomposto, consideraram-se 11 parâmetros a serem calculados pelo programa, sendo um deles o volume para neutralizar o excesso de ácido forte; os outros 10 referentes aos volumes de neutralização de cada um dos cinco ácidos fracos e respectivos pKs.

Os valores atribuídos inicialmente são baseados no gráfico da derivada segunda, a partir do qual é possível estabelecer um intervalo possível de existência de um grupo titulável e, a partir daí, refinar os valores até que estes possam convergir adequadamente. Os valores de pK iniciais foram baseados nos cinco valores citados por Masini, Abate e Lima [13] para AHs de vermicomposto.

Utilizando o programa, verificou-se a existência de cinco constantes de equilíbrio para alguns AHs das etapas de vermicompostagem. Em outros, notou-se a existência de dois dos pKs calculados com valores aproximadamente iguais ou mesmo iguais, supondo-se, portanto, a existência de dois grupos com pKs não distinguíveis pelo programa, como se verifica na Tabela 1.

O primeiro volume V_{HCl} é correspondente ao excesso de ácido forte, e os outros cinco volumes (V_1, \dots, V_5) correspondem ao volume de equivalência para cada grupo titulável.

Analisando os dados tratados, foram determinadas cinco classes de grupos tituláveis, compatíveis com os resultados da literatura com relação a substâncias húmicas [13,14], sendo HA_1 , HA_2 e HA_3 , as três primeiras ($\text{pK} < 7$), tituladas em uma região de pH típica para grupamentos carboxílicos e as duas últimas, HA_4 e HA_5 ($\text{pK} > 7$), atribuídas a grupamentos fenólicos. Os três primeiros valores médios de pK_a encontrados foram próprios para grupos carboxílicos. Os dois últimos pK_a foram próprios de fenóis. O valor de pK_a normalmente obtido para o sexto grupo em AH extraído do solo e comercial foi próximo de 10,0 e atribuído a grupos fenólicos.

Em estudo comparativo, Shin, Monsallier e Choppin [15] demonstraram ocorrer alteração química com alguma perda de grupos carboxílicos no AH purificado em relação ao não-purificado.

Na Figura 1 comparou-se a curvas de titulação experimental com a curva ajustada pelo programa de regressão não-linear, sendo que, a maior parte da curva gerada coincidiu com a curva de titulação real, evidenciando um bom ajuste pelos dados gerados.

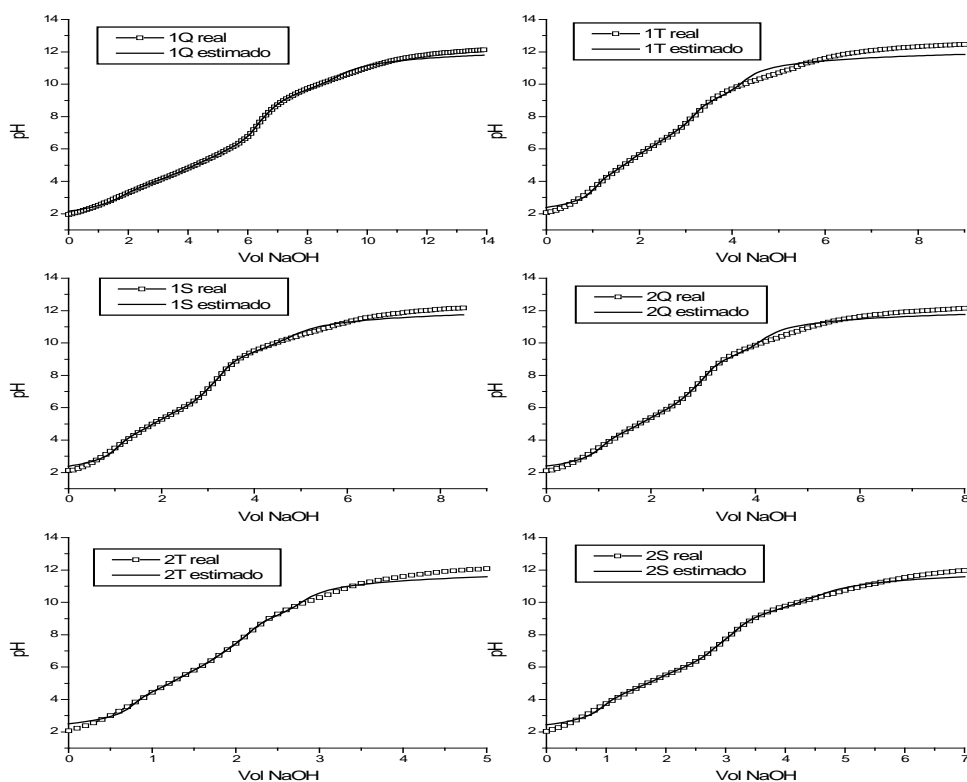


Figura 23: Curvas de titulação e ajustes por regressão não linear das amostras 1Q, 1T, 1S, 2Q, 2T e 2S.

Figura 1. Curva de titulação experimental de ácido húmico com NaOH e ajustada por regressão não-linear da amostra 2S.

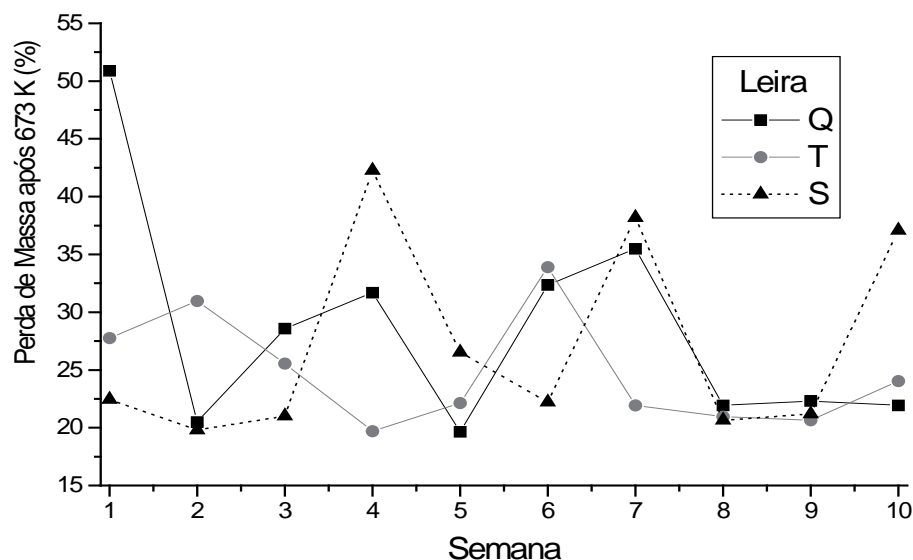
Tabela 2. Resultados de perda de massa das 30 amostras de ácidos húmicos

Perda de Massa	Leira	Semana									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Após 400 °C (%)	Q	50,9	20,5	28,6	31,7	19,6	32,4	35,5	21,9	22,3	21,9
	T	27,8	30,9	25,6	19,7	22,1	33,9	21,9	20,9	20,7	24,0
	S	22,4	19,8	21,0	42,3	26,5	22,2	38,2	20,7	21,2	37,1
Total (%)	Q	91,7	56,9	57,6	62,1	52,5	63,0	68,9	52,6	54,0	55,4
	T	61,4	59,7	59,2	58,1	53,7	65,9	55,8	53,0	52,5	55,7
	S	53,0	57,3	56,9	76,7	59,2	55,3	70,5	53,1	54,0	69,6

Considerando que grupos funcionais e cadeias alifáticas se decompõem ~ 300 °C e que os núcleos aromáticos o fazem em temperaturas > 400 °C, concluiu-se que os AHs nas amostras 1Q, 2T, 4Q, 4S, 6Q, 6T, 7Q, 7S e 10S apresentam estrutura aromática em maior proporção do que nas amostras menos maturadas, já que a perda de massa foi mais lenta. Observou-se que a amostra de 65 dias de vermicompostagem apresentou um dos maiores teores de estruturas aromáticas.

Os resultados obtidos foram promissores e indicaram a utilidade do DTG na análise do processo de humificação, estando de acordo com os encontrados em AHs por Busnot et al. [8].

Houve coincidência no comportamento de variação de perda de massa após 400 °C entre as leiras Q e S, sendo a única diferença observada da 5ª para 6ª semana onde uma teve um aumento (Q) e a outra uma diminuição (S). A partir da 8ª semana ocorreu uma estabilização no grau de aromaticidade, indicando, o término do processo. A amostra 10S alcançou aumento acentuado na perda de massa, mostrando talvez uma diferenciação na composição da leira S (Figura 3).

**Figura3.** Acompanhamento da perda de massa das amostras de ácidos húmicos ao longo do tempo de vermicompostagem.

Os resultados obtidos apresentaram-se coerentes com essas expectativas, uma vez que os picos que correspondem aos espaçamentos de 0,718 e 0,417 nm tiveram evolução simultânea e atingiram o máximo antes do espaçamento de 0,359 nm, que corresponderia aos núcleos aromáticos. Uma vez que os principais picos somente se definiram após a sétima semana, é esperado que a polimerização e o ordenamento cristalino dos ácidos húmicos não ocorram totalmente nos 30 primeiros dias de decomposição ativa.

É possível verificar alterações nos difratogramas de raios X, onde ocorrem variações na intensidade dos picos durante todo o processo. A amostra 2S também não apresentou os picos presentes nas demais. Esses resultados obtidos apontaram para uma grande utilidade da difração de raios X no acompanhamento do processo de humificação, uma vez que diferenças marcantes de cristalinidade e ordenamento dos átomos dos ácidos húmicos foram observadas. Isso parece indicar que o processo de humificação não se dá com grandes diferenciações na composição qualitativa dos grupamentos funcionais da mistura, mas sim com reorganização estrutural e possível polimerização de grupamentos de menor massa molar. Contudo, esse processo ainda é um campo aberto para maiores elucidações.

4. Análise espectrofotométrica no uv/visível

O espectrofotômetro utilizado apresentou uma porta serial (RS-232), que permitiu o interfaceamento com microcomputador. Dessa forma, os resultados provenientes da análise as análises puderam ser adquiridos e salvos utilizando um software de gerenciamento e aquisição de dados desenvolvido em Visual Basic.

Nos espectros uv/visível de ácidos húmicos, a absorção diminui com comprimento de onda crescente e dá pouca informação estrutural. Com a maioria das amostras, entretanto, um ombro na região de 250-270 nm é observado (Figura 5).

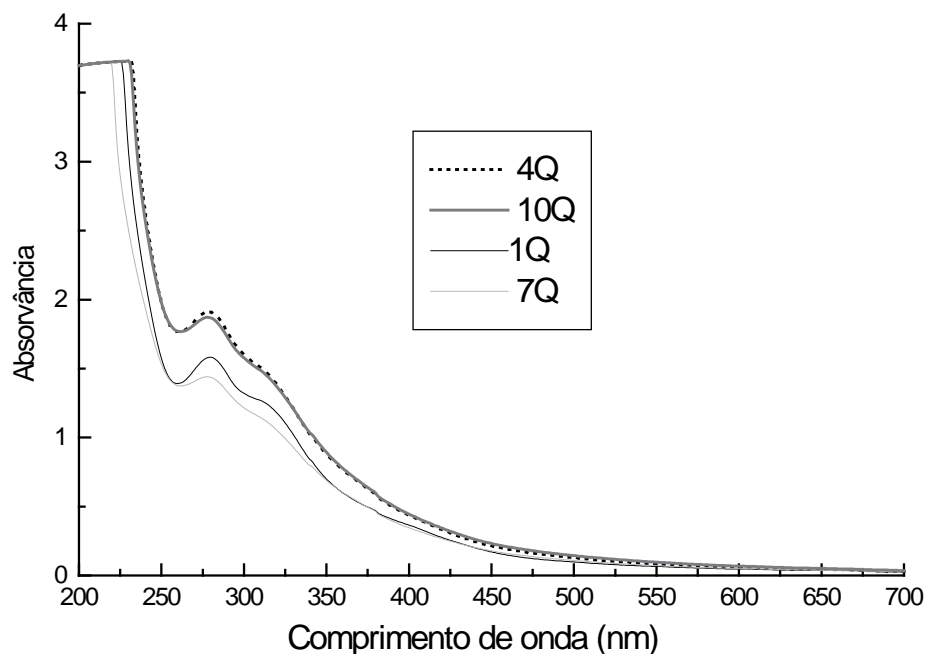


Figura 5. Exemplo de espectro de uv/visível de ácido húmico extraído de vermicomposto – amostras 1Q, 4Q, 7Q e 10Q.

5. Análise espectrofotométrica no infravermelho

Os espectros apresentaram bandas características de grupos fenólicos e carboxílicos, mas as diferenças espectrais foram praticamente inexistentes.

O espectro apresentado na Figura 7 é um exemplo do que ocorreu de maneira geral. Apresentou, na região de $3.500\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$, banda forte e larga, centrada em aproximadamente 3.400 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$, que corresponde a vários grupos contendo OH fenólico. Há também uma banda localizada na região de $1.750\text{--}1.500\text{ cm}^{-1}$, onde apareceram os estiramentos $\nu(\text{C=O})$ de grupos carboxílicos e estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ dos carboxilatos, indicando alta concentração de grupos carboxílicos. A estrutura complexa de bandas nessa região também recebe contribuição da deformação $\delta(\text{N-H})$ e do estiramento $\nu(\text{C=C})$ aromático. Essas bandas encontradas estão de acordo com trabalhos feitos anteriormente [7, 13, 20].

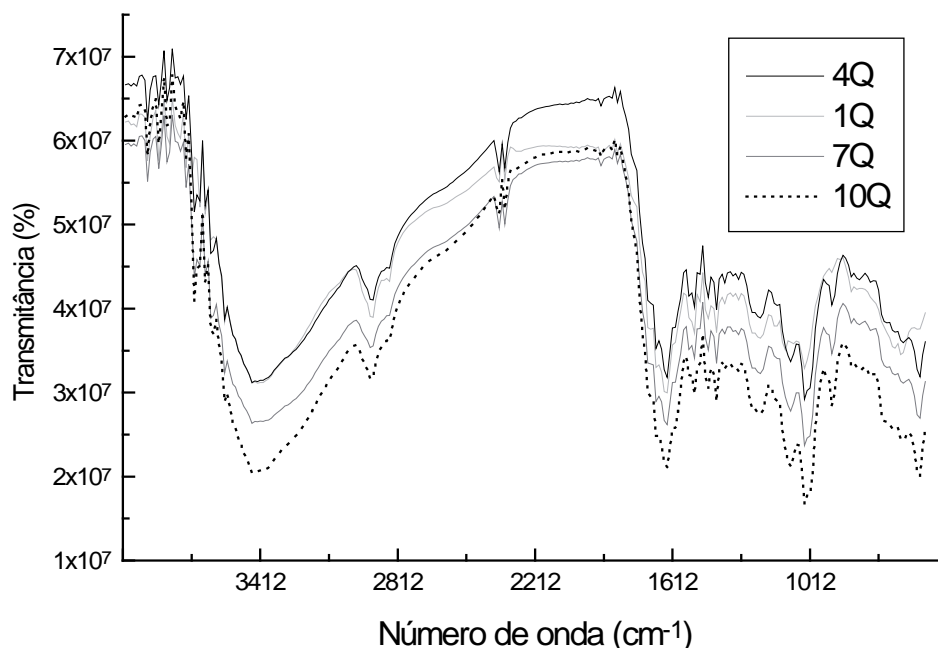


Figura 7. Espectro de infravermelho de ácido húmico extraído de vermicomposto – amostras 1Q, 4Q, 7Q e 10Q.

A banda localizada na região de $3.000\text{--}2.800\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-H})$. Há ainda uma banda na região entre $1.120\text{--}1.050\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ de álcoois, que aparece nos espectros de quase todas as amostras, à exceção da 1Q.

Os espectros apresentaram aspectos muito similares, com picos característicos em determinadas regiões, variando de intensidade, mas com poucas variações nas frequências de absorvância. Na comparação de espectros de ácidos húmicos extraídos de diferentes etapas do processo de vermicompostagem, poucas diferenças foram observadas.

Na Tabela 4 são apresentados alguns picos característicos de ácido húmico de vermicomposto citados por Landgraf, Silva e Rezende [21].

Abstract: Samples of materials, collected at different stages of vermicomposting, were submitted to extraction procedures of humic acids. Titration, termogravimetry (DTG), X-ray diffraction, spectrophotometry in the uv/visible and infrared techniques, were used in the study of these materials. The data from the potentiometry titration analysis were submitted to adjustment by non-linear regression, determining thus five values of pKa's characteristic of five classes of titrable groups. In the DTG curves two stages can be observed, being the first one characteristic of the separation of aliphatic and/or alicyclic structures and the second of decomposition of aromatic structures. The X-ray diffraction technique exhibited marked differences in the results, mainly in the first three peaks, were a structural reorganization and a polymerization along the vermicomposting process. The infrared spectra practically no differentiation between the samples. The values for the ratio E_4/E_6 found are in accordance with the characteristic values for humic acids, but do not supply information that can contribute to the elucidation of the structure and formation of these acids.

Keywords: titration, termogravimetry, diffraction, spectrophotometry, non-linear regression.

Referências Bibliográficas

- [1] D. J. Silva, M. F. Lima, Rev. Bras. Frutic., 23(3) (2001) 139.
- [2] A. M Aquino, D. L. Almeida, J. G. M. Guerra e H. De-Polli, Pesq. Agropec. Bras., 40(11)(2005)
- [3] H. R. Schulten, M. Schnitzer, Soil Science, 162(1997)115.
- [4] S. L. Moraes, M. O. O. Rezende, Química Nova, 27(2004)701.
- [5] S. B. Ceppi, M. I. Velasco, C. P. De Pauli, Talanta, 50(1999)1057.
- [6] G. Abate, E. C. Lima, J. C. Masini, Anais... In: Enc. Bras. Subst. Húmicas, 2(1997) 152.
- [7] Z. Tao, J. Zhang, J. Zhai, Analytica Chimica Acta, 395(1999)199.
- [8] A. Busnot, F. Busnot, J. F. Le Querler, J. Yazbeck, Thermochemica Acta, 254 (1995)319.
- [9] M. Adhikari, J. K. K. Chakrabarti, Indian Chem. Soc. 60 (1983)566.
- [10] P. MacCarthy, J. A. Rice, In: Aiken et al. (Eds.). *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization*. New York: John Wiley & Sons, 1985. cap. V.
- [11] Y. Chen, N. Senesi, M. Schnitzer, Soil Sci. Soc. Am. J., 41 (1997) 352.
- [12] F. J. Stevenson, *Humus chemistry*. New York: Wiley, 1982. 443p.
- [13] J. C. Masini, G. Abate, E. C. Lima, Analytica Chimica Acta, 364 (1998) 223.
- [14] S. L. Moraes, M. D. Landgraf, M. O. O. Rezende, Eclet. Quím., 29(2)(2004)47.
- [15] H. Shin, J. M. Monsallier, G. R. Choppin, Talanta. 50 (1999) 641.
- [16] G. Ricca, L. Frederico, C. Astori, R. Gallo, Geoderma. 57 (1993) 263.
- [17] L. Campanella, M. Tomassetti, Thermochemica Acta. 170(1990)67.
- [18] M. Schitzer, H. Kodama, J. A. Rimpeester Soil Sci. Soc. Am. J. 55(1991)745.
- [19] L. S. Silva, T. N. Oliveira, M. A. Ballin E C. R. M. Peixoto, Eclet. Quím., 31(4) (2006) 39.
- [20] A. Piccolo, F. J. Stevenson, Geoderma, 27(1982)19.
- [21] M. D. Landgraf, S. C. Silva, M. O. O. Rezende, Analytica Chimica Acta, 368(1998) 155.