

3.

Revisão Bibliográfica

Esta revisão contempla aspectos fundamentais associadas com a rota lógica do trabalho e apresenta a seguinte sequência: Carvão mineral (3.1) → funcionalização da matéria prima carbonosa (3.2) → extração e purificação de substâncias húmicas (3.3) → substância húmicas (SH's) (3.4) → caracterização química e estrutural do ácido húmico (AH) (3.5).

3.1.

Carvão Mineral

É um combustível fóssil sólido formado a partir da decomposição da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação da pressão e temperatura em ambiente sem contato com o ar, em decorrência de soterramento e atividade orogênica, os restos vegetais ao longo do tempo geológico se solidificam perdendo oxigênio e hidrogênio e se enriquecendo em carbono em um processo denominado carbonificação (GARCIA et al. 2001). Este processo possui as seguintes etapas: turfa → sapropelito → linhito → carvão sub-betuminoso → carvão betuminoso → antracito. O estágio mínimo para a utilização industrial do carvão é o linhito (SHUMANN et al. 1985).

A utilidade do carvão mineral pode ser vinculada às suas propriedades, com alto poder calorífico por unidade de massa. O gás produzido pelo carvão pode resultar em fertilizantes, amônia, combustíveis líquidos, lubrificantes, combustível para aviação e isqueiros, diesel, metanol, etc (ARAÚJO, 2005).

No Brasil, as principais reservas de carvão estão localizadas na região Sul do país, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Todavia, o carvão brasileiro, devido a seu alto teor de cinza, enxofre e álcalis, tornou-se inviável para a produção de coque. A partir de 1990, praticamente toda produção de coque no Brasil é realizada com carvão importado (CARVALHO et al. 2005).

A Figura 1 indica a formação, propriedades e usos dos diferentes tipos de carvão.

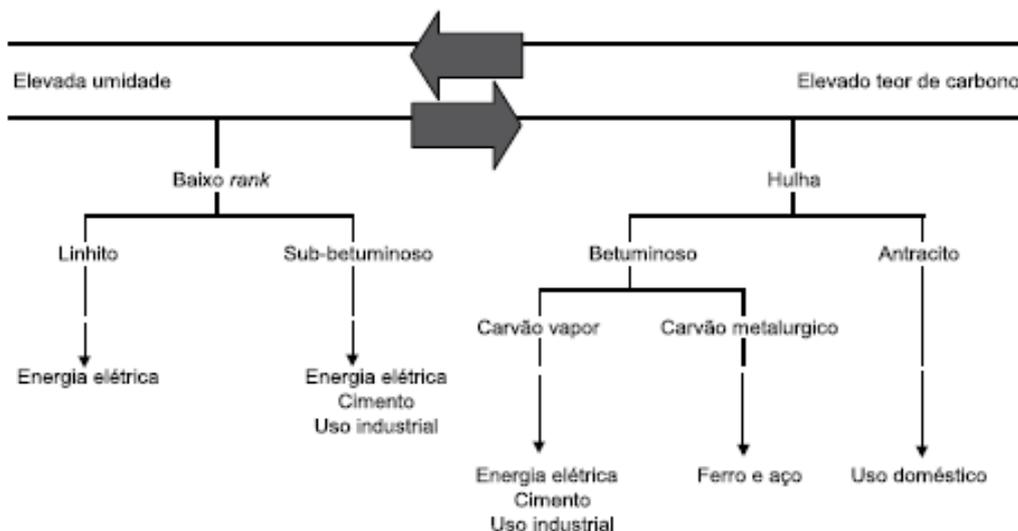


Figura 1 Tipos de carvões minerais e principais usos. (World Coal Institute, elaborado por DNPM/DIDEM, 2008)

A extração do carvão teve impacto positivo no desenvolvimento econômico da região sul de Santa Catarina. No entanto, os danos ambientais assumiram proporções gigantescas, como a contaminação dos lençóis freáticos e alteração de corpos de água, alteração da superfície topográfica e da paisagem, extinção das nascentes dos rios, erosão e assoreamento dos solos, o que causou a destruição de grande parte da vegetação nativa e a contaminação química da água (KOPEZINSKI, 2000).

Os problemas ambientais são agravados pelo alto grau de impurezas do carvão catarinense, visto que para 100 toneladas de matéria prima bruta, é obtida uma média de 25% de carvão aproveitável e 75% de rejeito piritoso, este contendo ainda metais pesados na sua composição (FREITAS, 2006).

O rejeito piritoso, também conhecido como rejeito primário, é composto pelos estereis mais pesados constituintes do ROM e apresenta um teor médio de enxofre de 10% e uma concentração de carvão em torno de 8% (ZILI, 2002).

Segundo PINHEIRO, et. al., (2010), a pirita gera espontaneamente peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e radicais hidroxila (•OH) e no contato com o

água, formam-se espécies reativas de oxigênio (EROs) degradando o RNA, RNA ribossomo e o DNA de leveduras.

Os rejeitos da mineração do carvão são minerais ricos em sulfeto de ferro (FeS_2), que oxidam-se na presença do ar, da água e da ação de bactérias *thiobacillus ferroxidans*, formando grandes quantidades de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e desencadeando o processo de acidificação de drenagens e a dissolução de metais, originando o drenagem ácida de mina (DAM) (FUNGARO, 2006).

Para minimizar os problemas ambientais, após a mineração, os rejeitos devem ser realocados no lugar de origem. No processo de reconstrução topográfica das áreas de mineração de carvão a céu aberto os solos sobrejacentes às camadas de carvão para a construção topográfica da paisagem devem ser construídos para o desenvolvimento de uma nova vegetação (PINTO, 1997).

3.2.

Funcionalização da matéria-prima carbonosa

O principal objetivo da funcionalização (oxidação) de uma superfície de carvão é gerar átomos de oxigênio, para obter uma estrutura superficial mais hidrofílica com número elevado de grupos funcionais contendo oxigênio. Esta oxidação é utilizada na preparação de trocadores iônicos feitos de carbono. Um dos oxidantes mais utilizados é o ácido nítrico, devido ao seu alto poder de oxidação este estabiliza os planos basais do carbono (grupos de oxigênio superficiais são localizados nas bordas dos planos basais do carbono), que são estruturas mais fracas do carvão, permitindo que a oxidação progrida lentamente para dentro destes planos. A oxidação com ácido nítrico causa uma fixação de grandes quantidades de oxigênio (BINIAK et al., 2012) e de nitrogênio (JIANG et al., 2011) na superfície do carvão. Grupos funcionais básicos (C-H; O-H e C-N) e os grupos oxidados são predominantes nas amostras tratadas termicamente (BINIAK et al., 2012).

Mesmo a exposição de carvão ao ar na temperatura ambiente e pressão atmosférica pode causar alterações em suas propriedades superficiais tais como reatividade, morfologia, etc. e conseqüentemente na formação de AH.

O carvão alterado (carvão funcionalizado) é espectroscopicamente semelhante ao carvão mineral, contendo oxigênio em seus grupos funcionais identificados como fenólicos OH, -COOH e -CO (cetona e/ou quinina).

O mecanismo de funcionalização é complexo e não totalmente compreendido, mas acredita-se que o oxigênio adsorve sobre o carvão em sítios reativos durante as fases iniciais do processo.

Os AH podem ser gerados pela funcionalização através da ativação mecânica do carvão, levando ao carregamento positiva superficial e ao aumento da mobilidade eletro cinética dos cátions e ânions na superfície do carvão, assim como na formação dos grupos carboxílicos e fenólicos. A hidrofobicidade aumenta conforme o tempo de ativação, mas para tempos muito elevados tendem à degradação dos AH's gerados (SKYBOVÁ et al., 2007).

MUKHERJEE et al. (2001) estudaram o óxido de carvão betuminoso com 15% de H₂O₂, atingido uma remoção de mais de 76% de enxofre piritoso (sulfato 70% e 6% enxofre orgânico e 14% cinzas). Segundo PALMER et al., (1994) o processo de desmineralização da oxidação com H₂O₂ causa um teor de cinza baixo no AH, em comparação com outros AH oxidados. A oxidação com KMnO₄ indicou que os produtos da degradação foram sensíveis às indesejáveis substâncias inorgânicas, tais como dióxido de manganês, que são difíceis de serem removidos (HAYES et al., 1989). No entanto, sem processo de purificação com HF/HCl, o teor de cinzas pode aumentar. Em termos de rendimento, a oxidação com KMnO₄ representa uma percentagem reduzida e semelhante as outros oxidantes.

Os potenciais de redução de HNO₃, H₂O₂ e KMnO₄, são 0,803 V, 1,229 V e 0,588 V, respectivamente (ALEXOPOULOS et al., 1993), sugerindo que o poder da oxidação do H₂O₂ > HNO₃ > KMnO₄. A Figura 2 apresenta uma ilustração do mecanismo da oxidação da partícula de carbono.

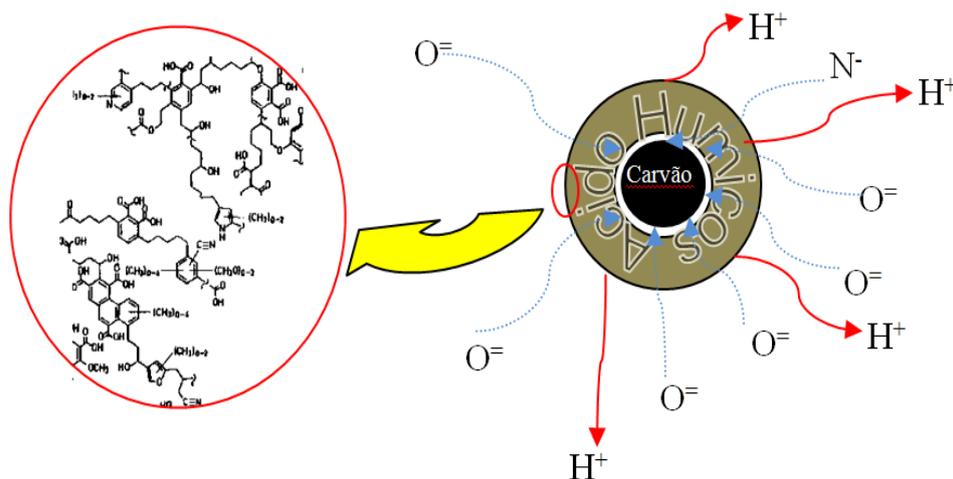
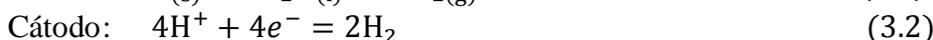
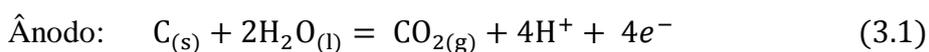


Figura 2 Mecanismo de oxidação por processos químicos (PQ).

Para lidar com o problema da poluição, foram desenvolvidas novas tecnologias. A electrólise de carvão reapareceu como uma tecnologia possível para produzir hidrogênio, devido às suas vantagens de operação a baixa temperatura ($< 100^{\circ}\text{C}$) e pressão atmosférica (RUBY et al., 2002).

Além disso, a purificação dos gases não é necessária. Os problemas com o armazenamento de H_2 podem ser aliviados devido à produção in situ (99,99% H_2), e produtos do processo são livres de alcatrão e enxofre (MILLER B, 2005).

A gaseificação do carvão pela eletroquímica foi proposta pela primeira vez em 1979. Neste processo, uma célula eletrolítica de dois compartimentos foi utilizada (COUGHLIN e FAROOQUE, 1982). Uma placa de vidro foi utilizada como separador entre os ambientes e platina como eletrodo no ânodo e cátodo. A solução catódica foi H_2SO_4 , enquanto a solução anódica foi de carvão- H_2SO_4 (solução eletrolítica). Uma corrente contínua na célula, gera as seguintes reações.



Reações (3.1) e (3.2) têm lugar no ânodo e cátodo, respectivamente. Observa-se que o processo gera CO_2 e H_2 , livre de compostos de alcatrão e enxofre.

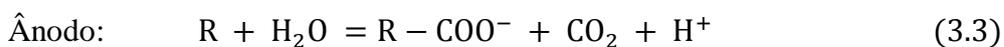
A quantidade de AH produzido a partir da Lignita em meio básico, e a quantidade de carvão consumido (medido pela diminuição em massa) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Balanço de massa do carvão na produção de AH com NaOH como eletrólito na eletrooxidação LALVANI (1985).

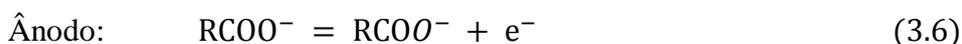
Potencial (V vs SCE)*	Massa Inicial do carvão	Massa final do carvão	AH
1,2	100%	90,2%	10,5%
2,3	100%	70,9%	21,8%
3,1	100%	61,4%	20,9%
3,6	100%	55,1%	16,9%

* Tensão da célula eletrolítica de referência.

Para a formação de AH por eletrolise pode acontecer às reações seguintes



É claro que os potenciais elevados aceleram a destruição dos AH's, o Mecanismo de Kolbe (1986) envolve a destruição de grupos carboxílicos que podem estar originalmente presente na suspensão.



Íons de ácidos carboxílicos são descarregados inicialmente por um elétron de transferência para o ânodo, seguido por um passo de-carboxilação.

COUGHLIN e FAROOQUE, 1982, foram os primeiros a introduzir este método. Estas pesquisas também foram realizadas para estudar a influência do tamanho das partículas, a temperatura, efeito da concentração de carvão, o pH, sítios ativos, o efeito das impurezas, e formação de película (sobre a superfície do carvão) na eletrólise de carvão (PAUL et al., 1991).

Na Figura 3, observa-se a estrutura de carvão representado como uma matriz polimérica de anéis aromáticos de carbono.

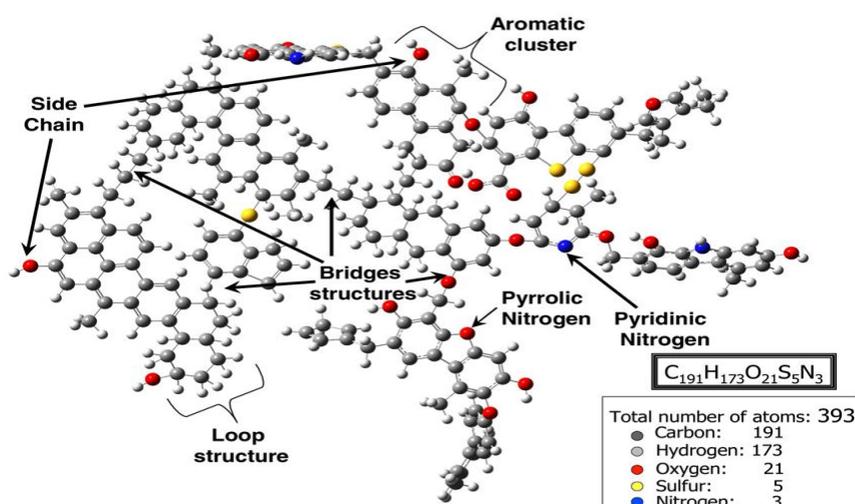


Figura 3 Modelo hipotético de uma macromolécula de carvão betuminoso, (CARLSON et al., 1992).

A patente N° 4592814 de VAUGHAN et al., (1986) relatou pela primeira vez a viabilidade de oxidação do carvão por métodos eletroquímicos para formar produtos coloidais solúveis de natureza ácida. WAPNER e LALVANI (1988) eletrolisaram carvão pulverizado sobre eletrodos de chumbo em uma densidade aplicada de 10 mAcm^{-2} e encontraram a solução de NaOH 3N como o melhor meio para produção de AH a partir do carvão.

Por outro lado, aparentemente não existe na literatura qualquer descrição sobre a utilização de autoclave na funcionalização da matéria-prima carbonosa.

3.3.

Extração e purificação de substâncias húmicas

O principal objetivo da extração é isolar as substâncias húmicas (SH's) contidas na matéria-prima com destaque para o ácido húmico (AH) (SCHNITZER, 1993).

Segundo STEVENSON (1994), os métodos de extrações ideais são aqueles que, além de viabilizar o isolamento das substâncias húmicas (humina, ácido fulvico e ácido húmico), garantem que as mesmas estejam livres de contaminantes orgânicos e inorgânicos. As soluções de hidróxido de sódio e carbonato de sódio são os mais utilizados (STEVENSON, 1994). Em soluções aquosas de NaOH e Na₂CO₃ de 0,1 a 0,5 M a uma razão solo-extratante 1:2 para 1:5 (g/mL) foram os mais utilizados para extrair AH da MOS. A solubilidade da SH em meio alcalino, é causada pela ruptura de ligações do material orgânico dos componentes inorgânicos do solo e a conversão de componente ácido às suas formas de sal solúvel (STEVENSON, 1994). Os problemas associados com a extração alcalina da SH são as seguintes: (STEVENSON, 1994 e SCHNITZER, 1993).

A sílica é dissolvida na matriz mineral, que poluem o extracto dos MOS;

Os componentes protoplasmáticos e estruturais de tecidos orgânicos frescos são dissolvidos e misturados com estes MOS extraído;

A autoxidação destes componentes orgânicos ocorre em contato com o ar quando os extratores são deixados durante longos períodos de tempo;

Alteração química ocorrendo condensação dos grupos amino e C=O para quinona açúcares redutores e para formar produtos da reação de Maillard. Alguns deles podem ser minimizados na presença de um ambiente inerte.

Resultados de BOTERO et al. (2011) mostraram que, a extração alcalina altera as características químicas das SH's

Agentes complexantes incluem sais tais como pirofosfato de sódio e agentes complexantes orgânicos em meio aquoso (acetilacetona). Diluem-se solventes orgânicos de vários tipos (STEVENSON, 1994) tais como:

Pirofosfato de sódio e outros sais neutros, a ação destes extratores depende da sua capacidade para formar complexos insolúveis precipitados ou solúveis com cátions Ca, Fe, Al e outros polivalentes que a SH do solo está ligado;

Ácido fórmico anidro é um composto polar que não tem propriedades oxidativas ou hidrolítica. É um extrator adequado para MOS (STEVENSON, 1994) pode extrair mais de 80% de matéria orgânica. O problema com este reagente é a dissolução do Ca, Fe e Al e outros componentes inorgânicos, juntamente com MOS. No entanto, é mais eficiente na humificação.

A SH extraída com reagentes comuns (NaOH 0,5 N e 0,1 M Na₄P₂O₇) é fracionada com base nas características de solubilidade. As frações obtidas incluem: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (Hu) (Stevenson, et al., 1994).

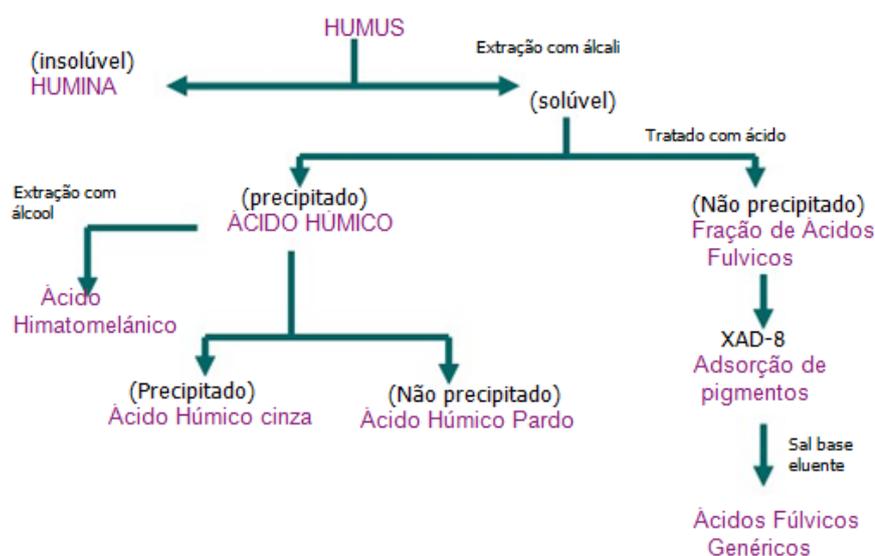


Figura 4 Fracionamento de substâncias húmicas com base em características e solubilidade (STEVENSON, 1994).

Compostos discretos (AF), fração de ácido que pode ser separado do material húmico, passando a solução através de uma coluna empacotada com uma resina hidrofóbica. Os compostos mais hidrófilicos (por exemplo, aminoácidos, açúcares) passam através da coluna, e os componentes menos hidrofílico (ácidos fúlvicos) são retidos na resina. AF pode subsequentemente ser desorvido da resina com uma base diluída (McCARTHY e RICE, 1990).

3.4.

Substâncias Húmicas (SH's)

As SH's referem-se a uma categoria de materiais encontrada em solos, sedimentos e águas naturais. Estas SH's são o produto da decomposição de resíduos vegetais e animais (STEVENSON, 1994), eles também são a fração da matéria orgânica de solos (MOS) mais importante na fertilidade do solo, e para o crescimento das plantas (HUANG et al., 2006), As substâncias húmicas (SH's) têm importância no controle do destino dos contaminantes do ambiente e da biogeoquímica do carbono orgânico (CO) no ecossistema global, porém seu papel na sustentabilidade da vida, sua natureza química básica e sua reatividade ainda são pouco compreendidos (PICCOLO, 2001).

AIKEN et al., (1985) define SH como estruturas supramoleculares resultantes da associação espontânea de um grande número desconhecido de componentes dentro de uma fase específica, resultando em características macroscópicas em função da sua natureza (por exemplo, como filmes, revestimentos, membranas, vesículas, micelas, fases monomórficas, etc.).

As frações da SH baseiam-se nas características de solubilidade em sistemas aquosos (HAYES, 2008) que são: ácido húmico (AH) (substâncias solúveis em soluções alcalinas e insolúveis em ácidos), ácidos fúlvicos (AF) (substâncias solúveis em meio alcalino e ácido) e humina (Hm) (insolúvel tanto em meio alcalino e como ácido). Inevitavelmente, essa classificação é necessária para isolar e caracterizar essas frações (SCHNITZER, 1993).

Tendo em consideração o conceito de associações supramoleculares, os AF são associações de pequenas moléculas hidrofílicas que são grupos funcionais ácidos que permitem que os grupos fúlvicos sejam dispersos em solução a qualquer pH. Os AH's são constituídos por associações de moléculas hidrofóbicas (cadeias polimetilénicas, ácidos grassos e esteroides), que são estabilizadas num pH neutro por forças dispersivas hidrofóbicas (van der Waals, pi-pi-pi e ligações C-H) e apresentam crescimento até flocular, através ligações de hidrogênio intermoleculares em baixo pH até floculado (PICCOLO, 2001).

Para caracterizar os AH e AF faz-se a degradação da estrutura em compostos elementares. O objetivo principal é produzir compostos representativos simples das unidades estruturais das micelas que são o C, H, O e N. Idealmente, os produtos obtidos podem fornecer informação para rastrear o tipo de estrutura e da fórmula (STEVENSON, 1994). O AH apresentam propriedades altamente variáveis, dependendo das características do solo e condições climáticas, uso do solo, adubação, propriedades dos materiais orgânicos, etc. (DZIADOWIEC, 2005).

DZIADOWIEC (2005) relatou que a composição elementar de AH depende do tipo e do grau de humificação. Um baixo grau de humificação do AH indica um elevado teor de hidrogênio e um menor teor de enxofre em comparação com os materiais com elevado grau de humificação. Resultado semelhante teve HUANG et al., (2006) na análise elementar, tendo uma diminuição do conteúdo de hidrogênio e carbono, e um aumento no conteúdo de nitrogênio e enxofre no AH. O AF tem uma tendência semelhante, no entanto, mostra uma diminuição do conteúdo de nitrogênio. A redução do teor de carbono pode ser explicado pela decomposição de carbono orgânico durante a compostagem. A redução do teor de hidrogênio indica a substituição ou a fusão de cadeias alifáticas para formar grupos aromáticos. Segundo STEVENSON (1994), a razão hidrogênio/carbono mede o grau de insaturação do AH (grau de aromaticidade).

A evolução da estrutura de substâncias húmicas é essencial para uma melhor compreensão dos processos naturais que ocorrem em materiais orgânicos (FUENTES et al, 2006). Em espectromicroscopia há evidência in-situ que a estrutura supramolecular destes (tamanho e forma), varia dependendo da origem da SH, a química da solução e mineralogia associada (MINENI et al., 1999). Todavia MCCARTHY e RICE (1990) defenderam que estes materiais não podiam ser apresentados por uma fórmula molecular ou estrutural. Por outro lado, STEVENSON (1994) indicou, que as estruturas do AH são responsáveis pelas propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos solos, e que o conhecimento das estruturas básicas de AH e AF é essencial para compreender as funções dos componentes das SH's do solo. Modelos estruturais estão contidas em STEVENSON (1994) e SCHULTEN e SCHNITZER (1993).

As concentrações ótimas da SH para todos os parâmetros de crescimento das plantas (peso de raiz e da haste, a concentração de clorofila, a área foliar, altura da planta) foram encontradas no intervalo de 35 a 55 mg/L (CHEN et al., 1994).

A SH promove o crescimento das plantas, agindo sobre a permeabilidade da membrana de íons como transportadores de proteína, ativando a respiração, fonte de nutrientes para as plantas, retenção de cátions, complexação de elementos tóxicos, complexação de micronutrientes, estabilidade da estrutura do solo, infiltração e retenção de água até 20 vezes seu peso, aeração, atividade microbiana, sequestro do CO₂ (VAUGHAN et al., 1986). O material húmico tem uma actividade biológica complexa, dependendo da sua origem, de tamanho molecular, concentração e as características químicas. Esta apresenta diferentes efeitos sobre o metabolismo de plantas (NARDI et al., 1999). Durante os últimos anos pesquisadores estudaram a atividade biológica da SH derivado de diferentes solos e diferentes substratos (CHENG et al, 1994. DELL et al, 2002, NARDI et al, 1999; PICCOLO 2002; CANELLAS et al. 2004; SPACCINI e PICCOLO, 2007, PICCOLO A., et al., 2012).

NARDI et al., (1999) mostraram que a SH induzem mudanças morfológicas em folhas biológicas de nicotiana plumbaginifolia, afetando os padrões das enzimas peroxidase e esterase que estão envolvidas na organogênese.

As SH's são conhecidas por aumentar a capacidade de troca de cations e a aeração do solo, fator que influencia a retenção de agua no solo e a diminuição da compactação do solo (STEVENSON, 1994). Podem servir como um reservatório para reter nutrientes (MACKOWIAK et al., 2001.) e macronutrientes (SENESI, 1997; ZACHARIAKIS et al, 2001) no solo e disponibilizar-o ao sistema radicular das plantas. Este material também contribui para a capacidade de tamponamento do pH do solo, os quais são capazes de ligar partículas minerais do ambiente do solo, ajudando a manter o regime da água em proporção.

Resultados de PICCOLO, CONTE e PATTI (2006) indicaram que, em vez de ter polimerismo, a SH é composta de moléculas relativamente pequenas, a

metade das quais está associado, principalmente, por forças hidrofóbicas e as outras nas forças hidrofílicas, chegando à conclusão de ser uma estrutura tipo micela.

3.5.

Caracterização Química e estrutural do ácido húmico (AH).

3.5.1.

Infravermelho (FTIR)

A técnica espectroscópica do infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específica, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico (SILVERSTEIN et al., 2000).

A importância no estudo da SH reside no fato, de que através dela é possível obter informações sobre natureza, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais oxigenados presentes, identificando a ocorrência de estruturas de carboidratos e estabelecer a presença ou ausência de impurezas inorgânicas (metais, argila-minerais) (STEVENSON, 1994). Resultados obtidos da espectroscopia FTIR, juntamente com os resultados de outras técnicas (análise elementar, RMN ^{13}C , análise térmico, etc.), permitem montar o “quebra-cabeça” sobre a estrutura, composição e reatividade das substâncias húmicas (CANELLAS, 2005).

3.5.2.

Análise Termogravimétrica (TG)

A perda de massa do composto ou substância é monitorada através da variação de temperatura pelo tempo, também conhecida como taxa de decomposição térmica. Os termogramas de AH geralmente apresentam duas ou mais faixas de degradação (BENITES et al., 2005), As diferenças de perda de

massa (Δm) são verificadas pelo termograma obtido e este é dividido em diferentes regiões ou faixas de temperatura. Entre 105 a 350°C é verificada a degradação de grupos alifáticos laterais e grupos funcionais, e de 400 a 600°C ocorre a degradação de núcleos aromáticos (IBARRA, et al., 1996). Acima destes valores de temperatura, a perda de massa pode ser atribuída a estruturas recalcitrantes termicamente que podem estar associadas a frações minerais presentes na MOS (DUGUY e ROVIRA, 2010). Ao fazer a relação entre a perda de massa da estrutura de cadeia alifática pela perda de massa de núcleos aromáticos obtém um índice de estabilidade ou de resistência térmica (índice termogravimétrico, ou ITG) (BENITES et al., 2005).

Com a derivada da TG (DTGA) pode-se obter informações complementares, tais como o deslocamento dos picos máximos na temperatura de decomposição. O deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas pode ser um indicativo do aumento de estruturas de difícil decomposição, ou seja, compostos ou substâncias que seriam mais resistentes à oxidação microbiana.

Outra informação interessante obtida pela DTGA é a temperatura de perda de alguns grupos funcionais importantes existentes na estrutura do AH, tais como:

- 105 a 200°C ocorre perda de água;
- 200 a 300°C ocorre decomposição de hidroxilas e de grupos carboxílicos;
- 300 a 400°C ocorre decomposição de carboidratos e/ou de compostos alifáticos;
- 400 a 600°C ocorre à perda de carbono de compostos aromáticos (SENESI et al., 1997).

3.5.3.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A RMN representa uma ferramenta muito poderosa para caracterizar qualitativamente e quantitativamente a matéria orgânica natural (CONTE et al, 2008) e para revelar as características químicas dos minerais do solo, tanto amorfo e cristalino (KENTGENTS 1997). A RMN de polarização cruzada (CP) com rotação do ângulo mágico (MAS) tem sido bastante empregada no estudo da

matéria orgânica de solos (KÖGEL-KNABNER et al., 2002; PRESTON, 1996; ZECH et al., 1997; MATHERS et al., 2000).

A atenção para a RMN no estado sólido é devido a sua natureza não destrutiva, pois elimina a necessidade do uso de extratores, que podem alterar os resultados que não reflitam a verdadeira natureza do material orgânico (SCHNITZER, 2005). O ^{13}C CPMAS RMN, diferencia o núcleo do ^{13}C baseado em seus ambientes químicos, indicando a composição do carbono. Dividindo-se os espectros em diversas regiões correspondentes aos grupos funcionais do carbono (MATHERS et al., 2000; MATHERS & XU, 2002).

O RMN os átomos de carbono contidos em diferentes estruturas químicas da MOS são diferenciados com base nos valores de deslocamento químico (MATHERS et al. 2000). A intensidade do sinal observada para um dado valor de deslocamento químico representa a proporção de cada tipo de carbono presente na amostra (BALDOCK et al., 2004).

Os espectros de RMN são divididos por regiões de deslocamento químico, tais como: Alquil C (0-45 ppm), metoxil (45-65 ppm), O-alkil (65-90 ppm), di-O-alkil (90-110 ppm), C-aromático (110-140 ppm), O-aromático (140-160 ppm), C-carbonil (160-245 ppm) (DICK et al., 2003; KÖGEL- KNABNER 2002; e KNICKER et al., 2004).

3.5.4.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

O estudo morfológico dos AH's é realizado com uma suspensão do mesmo (1g/L) a pH 5,5, congelada e liofilizado. O EDS permitira semiquantificar carbono, oxigênio e demais metais.

O MEV utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca, obtendo informações úteis sobre a morfologia e identificação de elementos químicos das substâncias húmicas. O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e

análise de características micro estruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros.

3.5.5.

Análise elementar CHN

Análise elementar de AH fornece informações sobre a distribuição dos principais elementos constituintes (SCHNITZER, 2005). Os principais elementos das substâncias húmicas são C, H, O, N e H, tal como se mostra na Tabela 2 (SENESI, 2003). VAN KREVELEN (1961) elaborou um diagrama entre a razão atômica de H/C e O/C, que representa as mudanças na composição elementar da matéria orgânica contendo carbono (diesel, petróleo, carvão, etc), durante as alterações na geoquímica do ambiente (CANELLAS et al., 2000).

Tabela 2 Composição elementar dos AH's e AF extraídos do solo (teor médio)

Elemento	Ácidos Húmicos (AH's) (%)	Ácidos Fúlvicos (AF) (%)
C	53.8 - 58.7	46.7- 56.6
O	32.8 – 38.3	39.7– 49.8
H	3. 1 – 5.3	3.8 – 7.0
N	0.8 – 4.8	0.9 –3.3
S	0.1 – 1.5	0.1 – 3.6