

**PATRICK MARQUES TROMPOWSKY**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS SEMELHANTES  
AOS ÁCIDOS HÚMICOS DE CARVÃO DE EUCALIPTO, E SUA INTERAÇÃO  
COM DICLOROFENOL, CÁLCIO, MANGANÊS E ALUMÍNIO

Tese apresentada a Universidade  
Federal de Viçosa, como Parte das  
exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Ciência Florestal, para  
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2006

**PATRICK MARQUES TROMPOWSKY**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS SEMELHANTES  
AOS ÁCIDOS HÚMICOS DE CARVÃO DE EUCALIPTO, E SUA INTERAÇÃO  
COM DICLOROFENOL, CÁLCIO, MANGANÊS E ALUMÍNIO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de Magister Scientiae.

Aprovada: 09 de dezembro de 2005.

---

Pesq. Vinícius de Melo Benites  
(Conselheiro)

---

Prof. Cláudio Mudado Silva  
(Conselheiro)

---

Prof. Efraim Lázaro Reis

---

Prof. Ivo Ribeiro da Silva

---

Prof. Alexandre Santos Pimenta  
(Orientador)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, à minha noiva e à minha avó.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade concedida.

À Embrapa Solos, cuja contribuição foi fundamental na realização deste trabalho.

Aos meus pais, Paulo e Claudice, que sempre acreditaram em mim e sempre me deram apoio.

À minha avó, Juraci, sem ela nada teria acontecido.

À minha noiva, Daniela, a minha luz.

Ao Vinicius, que me iniciou como pesquisador no campo de ácidos húmicos, e cuja dedicação e boa vontade fez este trabalho possível.

Ao Alexandre, por sua amizade e inspiração ao longo deste tempo todo.

Ao Professor Cláudio, cuja contribuição e apoio foram inestimáveis.

Ao Rondinelli, por sua ajuda na Embrapa Solos.

Ao Professor Jorge Colodette, pelas análises no seu laboratório.

Aos laboratoristas Valéria e Fred da Celulose, por sua ajuda e paciência.

Ao laboratorista Márcio da Química, pelas análises de FTIR.

Aos pesquisadores Patrick Hatcher e William Hockaday, pelas análises de RMN e pela contribuição no artigo.

Aos Professores Ivo e Efraim pela contribuição na tese.

Ao Aristeu, seu Maninho e seu Ézio pela ajuda no laboratório.

À pesquisadora Beata pela contribuição no artigo.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

E a todos os meus amigos de Viçosa.

## CONTEÚDO

Lista de tabelas.....	vi
Lista de figuras.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract.....	xi
1) Introdução .....	1
2) Revisão de Literatura .....	3
2.1) Carvão Vegetal .....	3
2.1.1) Importância .....	3
2.1.2) Propriedades do carvão .....	4
2.2) Substâncias húmicas .....	7
2.2.1) Origem .....	7
2.2.2) Propriedades e Caracterização .....	8
2.2.3) Interações .....	13
2.3) Modificação Química do Carvão .....	21
2.3.1) Efeito da Ativação Química.....	21
2.3.2) Formação de Substâncias Semelhantes aos AH a partir do Carvão .....	25
2.4) Controle da poluição.....	28
2.4.1) Metais pesados e moléculas orgânicas .....	28
2.4.2) Potencial do uso de ácidos húmicos em efluentes de fábricas de celulose....	30
3) Material e Métodos .....	34
3.1) Síntese e Caracterização de Ácidos Húmicos.....	34
3.1.1) Produção de Carvão Vegetal.....	34
3.1.2) Oxidação dos carvões .....	34
3.1.3) Extração do AF1 (livre) .....	35
3.1.4) Extração do AF2 (verdadeiro) e extração e fracionamento dos AH.....	35
3.1.5) Determinação do Rendimento das SH.....	36
3.1.6) Análise Termogravimétrica .....	36
3.1.7) Análise Elementar.....	37
3.1.8) FTIR.....	37
3.1.9) MAS <sup>13</sup> C RMN .....	37
3.2) Ensaio de Adsorção .....	38

3.2.1) Produção do Carvão.....	38
3.2.2) Preparo do AH.....	39
3.2.3) Preparo do Carvão Ativado.....	39
3.2.4) Preparo das Soluções.....	39
3.2.5) Ensaio e Quantificação da Adsorção.....	40
4) Resultados e Discussão.....	41
4.1) Síntese e caracterização de substâncias semelhantes ao AH de carvão de eucalipto.....	41
4.1.1) Produção de Carvão.....	41
4.1.2) Rendimento de Substâncias Húmicas após a Oxidação Ácida.....	43
4.1.3) Análise Elementar.....	45
4.1.4) Análise Termogravimétrica.....	48
4.1.5) FTIR.....	49
4.1.6) <sup>13</sup> C CP/MAS NMR.....	52
4.2) Ensaio de Adsorção.....	54
4.2.1) Ácido Húmico.....	54
4.2.2) Carvão Vegetal.....	59
5) Conclusões.....	65
6) Sugestões.....	67
7) Referências Bibliográficas.....	68
8) Anexo 1.....	84

## LISTA DE TABELAS

1.	Resultados da oxidação ácida em diferentes concentrações de HNO <sub>3</sub> sobre o rendimento de AH e humina, teor de cinzas, volume da matéria e teor de carbono fixo (em base seca sem cinzas) (Verheyen et al., 1995).....	27
2.	Rendimentos gravimétricos (% peso inicial) do processo de carbonização de madeira de eucalipto com diferentes temperaturas finais de carbonização.....	42
3.	Composição elementar e características termogravimétricas de carvão de eucalipto obtido em diferentes temperaturas finais de carbonização.....	43
4.	Composição elementar e características termogravimétricas de AH de carvão de eucalipto obtido em diferentes temperaturas finais de carbonização.....	46
5.	Áreas obtidas da integração dos picos de <sup>13</sup> C CP-MAS NMR de AH extraídos do carvão de <i>Eucalyptus saligna</i> obtidos em diferentes temperaturas finais de carbonização.....	54
6.	Ensaio de adsorção do AH: valores residuais do soluto após a aplicação do tratamento (mg. L <sup>-1</sup> ), e a quantidade removida por filtração.....	59
7.	Ensaio de adsorção do CV: valores residuais do soluto após a aplicação do tratamento (mg. L <sup>-1</sup> ), e a quantidade removida por filtração.....	60
8.	Ensaio de adsorção do CA: valores médios residuais do soluto após a aplicação do tratamento (mg. L <sup>-1</sup> ), e a quantidade removida por filtração.....	64

## LISTA DE FIGURAS

1.	Estrutura molecular genérica da lignina.....	5
2.	Espectro $^{13}\text{C}$ NMR de amostras demonstrando aromaticidade crescente conforme aumento na temperatura de carbonização (Baldock e Smernik, 2002).....	6
3.	Termogramas de AH extraído da turfa (P), Leonardito (Le) e Linhito (L) (Francioso et al., 2005).....	10
4.	Espectro FTIR de AH extraído da turfa (a), e do carvão mineral (b) (Chimitdorzhieva et al., 2002).....	12
5.	Espectro $^{13}\text{C}$ NMR de um AH extraído da turfa (a), e do carvão mineral (b) (Chimitdorzhieva et al., 2002).....	13
6.	Capacidade de complexação da matéria orgânica dissolvida em duas regiões distintas (Linnik, 2003).....	16
7.	Síntese de CA modificado com grupo amino (Abe et al., 2000).....	22
8.	Reações envolvidas na oxidação de CA por ácido nítrico (Chingombe et al., 2005).....	23
9.	Diagrama esquemático de possíveis grupos funcionais superficiais contendo N no carvão ativado, envolvidos na adsorção de metais de transição (Jia et al., 2002).....	24
10.	Espectros FTIR de substâncias obtidas das amostras F400, AC1 e AC5 (Chingombe et al., 2005).....	25
11.	Espectro FTIR de frações humina (insolúvel) e AH, comparado a um carvão mineral (Verheyen et al., 1995).....	27
12.	Marcha de carbonização utilizada nos 7 tratamentos, nas duas espécies estudadas.....	35
13.	Rendimento de AH e AF ( <i>E. saligna</i> ) conforme o aumento da temperatura de carbonização, com base no teor de carbono na SH por grama de carvão (mg C / g de carvão).....	44
14.	Rendimento de AH e AF ( <i>E. grandis</i> ) conforme o aumento da temperatura de carbonização, com base no teor de carbono na SH por grama de carvão (mg C / g de carvão).....	45

15. Detalhe do diagrama Van Krevelen de carvão de <i>Eucalyptus saligna</i> e AH derivado de carvão vegetal.....	46
16. Comparação entre a 1ª derivada termograma de um AH extraído do carvão vegetal a 450 °C e seu respectivo carvão.....	49
17. Espectros FTIR do AH extraído de carvão vegetal com diferentes temperaturas finais de carbonização.....	51
18. Espectro FTIR de um AH obtido do carvão vegetal de <i>Eucalyptus saligna</i> produzido a 450°C.....	51
19. Espectro de <sup>13</sup> C Ramped-CP/MAS NMR do AH obtido de carvão vegetal produzido nas temperaturas finais de carbonização de 400, 450 e 500 °C.....	53
20. Concentração de Al na solução após o tratamento com AH.....	56
21. Concentração de Ca na solução após o tratamento com AH.....	57
22. Concentração de Mn na solução após o tratamento com AH.....	58
23. Concentração de diclorofenol na solução após o tratamento com AH.....	59
24. Concentração de Al na solução após o tratamento com CA.....	61
25. Concentração de Ca na solução após o tratamento com CA.....	62
26. Concentração de Mn na solução após o tratamento com AH.....	62
27. Concentração de diclorofenoll na solução após o tratamento com AH.....	63

## RESUMO

TROMPOWSKY, Patrick Marques, M. S., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2005. **Síntese e caracterização de substâncias semelhantes aos ácidos húmicos de carvão de eucalipto, e sua interação com diclorofenol, cálcio, manganês e alumínio.** Orientador: Alexandre Santos Pimenta. Conselheiros: Vinicius de Melo Benites e Cláudio Mudado Silva.

Um amplo espectro de produtos comerciais contendo substâncias húmicas está sendo aplicado com êxito na agricultura e como remediador de solos e aquíferos contaminados. Dentre suas características remediadoras, observa-se um alto potencial de adsorção com metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, assim diminuindo a sua biodisponibilidade. Industrialmente, elas são extraídas de material não renovável com alto teor de carbono, como a turfa e o carvão mineral, em que o uso de fontes renováveis de carbono ainda não está sendo praticado. O Brasil é o maior produtor de carvão vegetal no mundo, uma matéria-prima utilizada nas indústrias siderúrgicas. O carvão vegetal é formado por meio da pirólise controlada da lenha, adquirindo nesse processo uma estrutura com alto teor de C aromático. Carvão de *Eucalyptus saligna* e *E. grandis* foi produzido em sete temperaturas finais de carbonização diferentes, variando de 250 a 550 °C. Compostos orgânicos semelhantes aos ácidos húmicos (AH) e compostos orgânicos de baixo peso molecular semelhantes aos ácidos fúlvicos (AF) foram sintetizados a partir desses carvões mediante oxidação ácida com HNO<sub>3</sub> concentrado em condições de refluxo, e extraído conforme procedimentos padronizados pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Mediu-se o rendimento da produção de AH e AF, e caracterizaram-se os AH usando as técnicas de

termogravimetria, análise elementar, FTIR e  $^{13}\text{C}$  NMR. Realizou-se um ensaio de adsorção com íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , e  $\text{Mn}^{2+}$ , e um composto organoclorado (diclorofenol) em pH 4,5. Como adsorventes, foram utilizadas duas concentrações de AH (200 e 400mg.  $\text{L}^{-1}$ ), uma concentração de carvão (10000mg.  $\text{L}^{-1}$ ) e quatro concentrações de um carvão modificado (50, 250, 500 e 1000mg.  $\text{L}^{-1}$ ), preparado através de uma oxidação branda com  $\text{HNO}_3$ . Diferentes graus de condensação aromática gerados por diferentes temperaturas de carbonização influenciaram nos rendimentos de AH e AF, onde o maior rendimento de AH foi obtido na temperatura final de carbonização de 450 °C, e de AF na temperatura de 300 °C. O AH possuía uma composição elementar semelhante aos AH provenientes de solos ricos em C pirogênico. Espectroscopia por FTIR e  $\text{C}^{13}$  NMR mostrou um material rico em estruturas aromáticas condensadas, que aumentaram conforme a temperatura de carbonização do respectivo AH, e um teor significativo de grupos carboxílicos, além de grupos funcionais contendo nitrogênio incorporados pelo tratamento com ácido nítrico. Essas análises foram reforçadas pela análise elementar e termogravimétrica. Ensaio de toxicidade são necessários devido à presença de grupos nitrobenzênicos. O ensaio de adsorção mostrou um comportamento semelhante a outros AH descritos pela literatura, reforçando o potencial da utilização de carvão vegetal como matéria prima na possível comercialização desse produto. O AH ficou insolúvel ao interagir com Al e Ca, permitindo sua remoção da solução por filtração a vácuo utilizando membrana com 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro. Essa insolubilização não foi observada na interação com Mn e diclorofenol. Comparativamente, ensaios com carvão vegetal pulverizado e carvão vegetal oxidado geraram resultados interessantes, constatando a incorporação de grupos hidrofílicos pela oxidação, e também a importância de estruturas policíclicas aromáticas na adsorção de moléculas aromáticas simples. A metodologia usada não determinou se o processo de absorção foi relevante na sorção dos solutos ao carvão tratado e não tratado, e, portanto não deve ser ignorado seu efeito. O material tem um grande potencial de ser usado no tratamento de efluentes de fábricas de celulose.

## ABSTRACT

TROMPOWSKY, Patrick Marques, M. S., Universidade Federal de Viçosa, december 2005. **Synthesis and characterization of humic acid-like substances from eucalypt charcoal, and its interaction with diclorofenol, calcium, manganese and aluminium.** Adviser: Alexandre Santos Pimenta. Committee members: Vinicius de Melo Benites and Cláudio Mudado Silva.

A wide range of commercial products containing humic substances have been applied successfully in agricultural and environmental remediation systems. Regarding their beneficial remediation characteristics, there is a high potential to adsorb heavy metals and organic pollutants, thus reducing their bioavailability. Industrially, they are extracted from non-renewable carbonaceous materials, like peat and coal, in which the use of renewable carbon sources does not occur. Brazil is the world's largest charcoal producer, a prime material for pig iron and steel industries. Charcoal is formed by controlled pyrolysis of woody material, acquiring in the process a structure with a high aromatic C content. Charcoals from *Eucalyptus saligna* and *E. grandis* were produced in seven final carbonization temperatures, varying from 250 to 550 °C. Humic acid-like substances (HA) and low weight fulvic acid-like substances (FA) were synthesized from these charcoals through acid oxidation with concentrated HNO<sub>3</sub> under reflux conditions, and extracted by the International Humic Substances Society (IHSS) standard procedure. The HA production yield was measured, and they were characterized by thermogravimetric, elemental analysis, FTIR and C<sup>13</sup> NMR techniques. An adsorption study was carried out with Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> ions, and with an organochloride compound (diclorofenol) in pH 4,5. As adsorbents, two concentrations of HA (200 and

400 mg.L<sup>-1</sup>), one concentration of charcoal (10000 mg.L<sup>-1</sup>) and four concentrations of a modified charcoal (50, 250, 500 and 1000 mg.L<sup>-1</sup>), prepared through a mild nitric acid oxidation, were utilized. Different degrees of aromatic condensation generated by different charring temperatures influenced the yields of HA and FA, where the highest HA yield was obtained at the 450 °C charring temperature, and the highest AF at 300 °C. The HA substance had an elementary composition similar to HA from soils rich in pyrogenic carbon. FTIR and C<sup>13</sup> NMR analyses showed a material rich in condensed aromatic structures, that increased as the char temperature rose, and a significant presence of carboxylic groups, besides other functional groups containing N incorporated by the nitric acid treatment. These analyses were confirmed by thermogravimetric and elemental analysis. Toxicity studies are necessary, because of the presence of nitrobenzene groups on the molecule. Adsorption studies showed a similar behavior with humic acids described in other research, reinforcing the potential of charcoal as a possible prime-material in the commercial production of HAs. The interaction with Al and Ca resulted in the insolubilization of the HA permitting its removal by vacuum filtration with a 0,45 µm pore size membrane. This insolubilization was not observed in the interaction with Mn and diclorofenol. In comparison, studies with pulverized charcoal and modified charcoal generated interesting results, showing the incorporation of hydrophilic groups by the nitric acid treatment and also the importance of polycyclic aromatic structures in the adsorption of small aromatic molecules. The methodology utilized did not determine if an absorption process was relevant in the sorption of solutes to the treated and non-treated charcoal, therefore its participation can not be neglected. The material is promising for the treatment of pulp and paper factory wastewater.

## 1) 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 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. Existem poucos estudos sobre a síntese e caracterização de compostos semelhantes aos AH obtidos de carvão vegetal (CV) (Kumada, 1983; Haumaier e Zech, 1995; Chingombe et al., 2005), que pode ser uma matéria prima importante por ser uma fonte renovável de carbono (C).

O processo industrial de produção de celulose e papel é notoriamente conhecido pelo alto potencial poluente devido aos efluentes produzidos no processo de polpação e branqueamento, com um alto teor de dioxinas e furanos além de uma variedade de compostos organoclorados tóxicos. O alto teor de cátions e ânions no efluente impossibilita o reaproveitamento da água dentro da fábrica, por causar corrosão e entupimento de máquinas e equipamentos, além de aumentar o consumo de reagentes. Os AH, conhecidos por seu potencial de adsorção de metais e compostos orgânicos, poderiam ser utilizados no tratamento do efluente, em conjunto com alguma técnica para separar o complexo ácido húmico-adsorbato da água, como a filtração. O uso de

compostos semelhantes ao AH derivados de carvão vegetal para tratar efluentes de celulose é promissor do ponto de vista técnico e econômico, por necessitar de uma matéria prima abundante nas fábricas de celulose: a madeira.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar compostos semelhantes ao AH do carvão vegetal, produzido usando duas espécies de eucalipto em sete diferentes temperaturas de carbonização, medir seu rendimento, caracterizá-los usando as técnicas de termogravimetria, análise elementar, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e ressonância magnética nuclear do  $^{13}\text{C}$  em estado sólido ( $^{13}\text{C}$  NMR); e realizar ensaios de adsorção com três cátions e um organoclorado em concentrações semelhantes às encontradas em efluentes de branqueamento da polpa.

## **2) Revisão de Literatura**

### **2.1) Carvão Vegetal**

#### **2.1.1) Importância**

O Brasil é o maior produtor mundial de CV, sendo responsável por 38,5% da produção global. Aproximadamente 20 milhões m<sup>3</sup> são produzidos anualmente a partir de madeira de florestas plantadas (Abracave, 2004). Cerca de 85% da produção nacional é utilizada como termo-redutor em processos metalúrgicos como a produção de ferro gusa e aço.

A introdução do *Eucalyptus sp.* no Brasil, no início do século passado, se deu para satisfazer a demanda energética da malha ferroviária. Atualmente é o gênero mais utilizado em reflorestamentos. Em termos de fornecimento de madeira, programas brasileiros de reflorestamento tiveram um impacto positivo em relação ao rápido crescimento da indústria de polpa e celulose. Além disso, florestas plantadas forneceram carvão vegetal às indústrias de ferro-gusa e aço, onde a maior parte da madeira nessas florestas é do gênero *Eucalyptus* (Brito, 1997).

A produção de carvão a partir de florestas plantadas é considerada um Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). Este foi incluído no Protocolo de Quioto em dezembro de 1997, como uma proposta do governo brasileiro de criar uma disposição onde países que não aceitaram os limites de emissões de CO<sub>2</sub> impostos pelo protocolo pudessem cooperar com países que aceitaram os limites em redução (países do anexo 1) de emissões. O MDL, definido no artigo 12 do protocolo, convoca a

redução real, adicional, e econômica da emissão líquida de gases do efeito estufa como CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, entre outros. O setor florestal no Brasil oferece uma gama de atividades consideráveis dentro do MDL, incluindo oportunidades para investidores do setor privado. No entanto, um número de mecanismos institucionais e legais deve ser estabelecido pelo governo e agências internacionais para ter certeza que essas atividades alcancem os objetivos do MDL. Adicionalmente, em certos países (como a Holanda) programas nacionais permitem que companhias deixem de pagar tributos relacionados às emissões se elas implementarem medidas mitigadoras em qualquer lugar do mundo (Fearnside, 1999).

O reflorestamento representa um meio de remoção substancial de carbono da atmosfera. Isso é particularmente verdadeiro quando pode ser usado para substituir C fóssil, como é o caso de reflorestamentos para a produção de carvão vegetal. Os benefícios dependem principalmente do uso final da madeira. A substituição de combustível fóssil tem um potencial benéfico maior do que o armazenamento de C na biomassa viva ou em produtos madeireiros feitos da lenha colhida. Isso é porque cada tonelada de combustível fóssil substituída é considerada como um ganho permanente, enquanto o fluxo de carbono da biomassa viva ou do estoque no produto lenhoso reverte para a atmosfera novamente, tal que o fluxo líquido é zero após certo tempo. Isso dá vantagens para reflorestamentos visando a produção de carvão vegetal sobre outras atividades possíveis (Fearnside, 1999).

### **2.1.2) Propriedades do carvão**

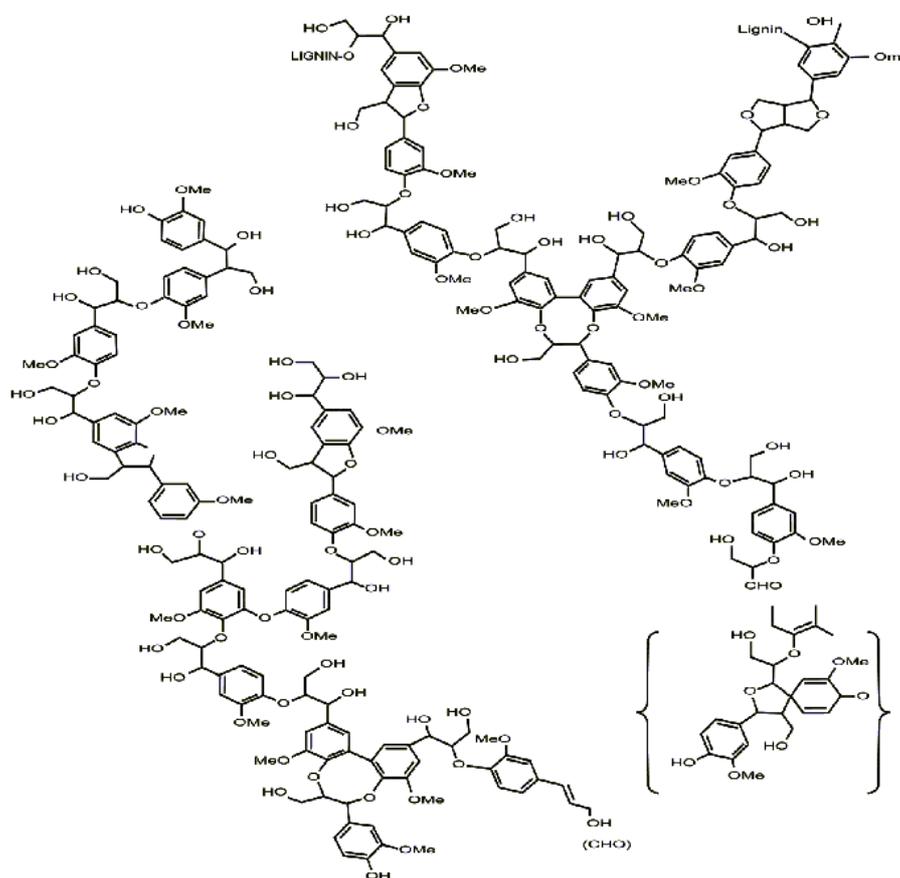
O CV pode ser descrito como um material sólido de cor negra, com uma densidade entre 180 a 300 kg/m<sup>3</sup>, friável, resultante da carbonização da biomassa. A carbonização ou pirólise é um processo de degradação térmica em ambiente com atmosfera controlada ou isenta de oxigênio, e tem como objetivo aumentar o teor de C fixo no material, por meio da volatilização e remoção dos outros componentes da madeira.

A fórmula geral teórica da carbonização pode ser descrita como: madeira (100%) + calor = carvão (33%) + gases condensáveis (42%) + gases não condensáveis (25%) (Oliveira et al., 1982). No processo de carbonização, o componente mais importante em termos de rendimento gravimétrico de CV é a lignina, cuja estrutura é

mostrada na Figura 1. Durante a pirólise da lignina ocorrem duas reações competitivas (Oliveira et al., 1982):

a. *Reação de formação do carvão*: parte da estrutura fenilpropanóide da lignina é modificada favorecendo reações de condensação aromática, formando assim feixes de anéis aromáticos ricos em ligações difenila e éter-arila. Acima de 450 – 500 °C podem ser detectadas microrregiões “grafitizadas” que permanecem como resíduo (carvão) após a pirólise.

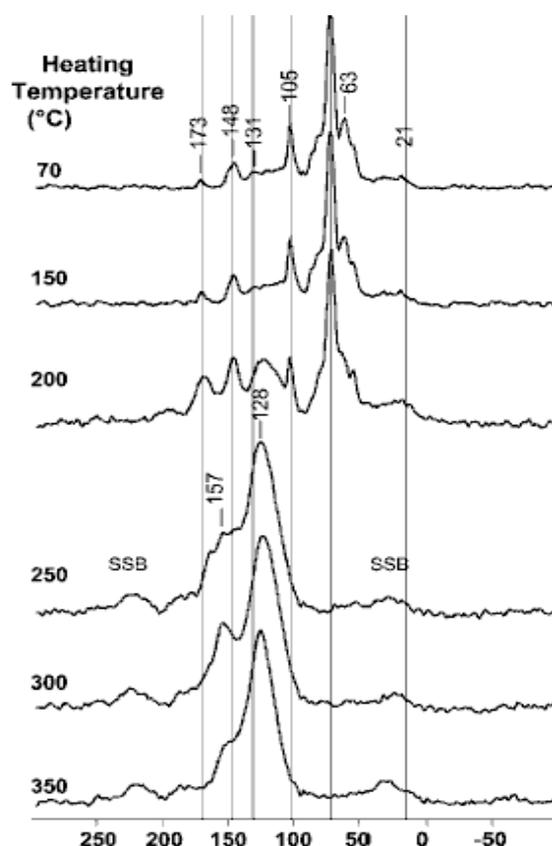
b. *Reação de formação do alcatrão*: partes da estrutura da lignina são recombinadas e arrastadas sob a forma de microgotículas originando o alcatrão, constituído por fenóis simples (creosoto) e fenóis poliméricos (piche).



**Figura 1 – Estrutura molecular genérica da lignina.**

Quimicamente, o carvão não pode ser caracterizado por apenas um composto ou um grupo de compostos, mas sabe-se que é formado por um amplo espectro de compostos aromáticos, onde a sua formação depende da temperatura de combustão, do

material queimado, da umidade presente no material carbonizado, etc (Ponomarenko e Anderson, 2001). Por exemplo, análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( $^{13}\text{C}$  NMR) realizada sobre lenha de *Pinus resinosa*, aquecida em temperaturas variando de 70-350 °C mostram claramente as mudanças estruturais na madeira conforme o aumento da temperatura (Figura 2). Os espectros dos tratamentos de baixa temperatura indicam que houve pouca mudança na estrutura da madeira, já que essas temperaturas correspondem à desidratação do material. Aos 200 °C a faixa correspondente aos grupos aromáticos (95 – 160 ppm) apresenta um pequeno incremento em relação ao material de origem. A partir de 250 °C há redução na intensidade do sinal de 74 ppm (C O-alkila) e aumento na intensidade na região de 130 ppm, associada ao C arila, conforme o aumento da temperatura nos tratamentos. Associando esse aumento de aromaticidade com resistência à degradação microbiológica, observou-se um maior grau de recalcitrância conforme o aumento de temperatura (Baldock e Smernik, 2002).



**Figura 2: Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR de amostras demonstrando aromaticidade crescente conforme aumento na temperatura de carbonização (Baldock e Smernik, 2002).**

Além do carvão produzido nos fornos, o carvão também é encontrado no solo por processos naturais de queimada ou processos artificiais de introdução pelo homem. O fogo ocorre na maioria dos ambientes terrestres, formando um produto que varia em composição e uniformidade; no entanto, um aspecto comum de todo material alterado termicamente é seu conteúdo alto de C arila (Schmidt et al., 2002). Uma relativamente alta proporção de material carbonizada foi achada em solos tropicais antrópicos (~14 % da matéria orgânica do solo) (Glaser et al., 2000). O C pirogênico parece desempenhar um papel importante na dinâmica da matéria orgânica de solos antropogênicos, onde ele foi achado em proporções ainda maiores (Glaser et al., 2000). De acordo com teorias recentes, a adição de material carbonizado nesses solos desempenhou um papel fundamental na sua gênese (Woods e McCann, 2001). A elevada proporção de matéria orgânica altamente aromática está relacionada à acumulação seletiva de matéria orgânica estável em um ambiente onde a decomposição microbiana e oxidação é favorecida pelo uso do solo (Zech et al., 1990), e ela está relacionada com o potencial de fertilidade elevado desses solos (Madari et al., 2003).

## **2.2) Substâncias húmicas**

### **2.2.1) Origem**

A matéria orgânica do solo apresenta um papel fundamental na fertilidade e serve também como imenso reservatório do C biosférico, podendo ser transformado em CO<sub>2</sub> e outros gases do efeito estufa (Golchin et al, 1997). Ela é uma mistura heterogênea de compostos orgânicos de origem vegetal, animal e microbiológica. As substâncias húmicas (SH), compostas por ácidos húmicos, fúlvicos e humina, são a porção amorfa, altamente transformada e escura da matéria orgânica, ocorrendo em todos os solos, sedimentos e águas. Eles são formados pela condensação aleatória de resíduos metabolizados de plantas terrestres e aquáticas, e metabólitos extracelulares de fitoplâncton. A importância das substâncias húmicas no solo se deve em parte à sua alta estabilidade química e alta capacidade de adsorção, possuindo uma alta atividade superficial causada por inúmeros grupos funcionais, radicais livres, e áreas hidrofóbicas e hidrofílicas. Estes podem adsorver íons metálicos, argilas, pesticidas, fertilizantes e diferentes compostos orgânicos, como proteínas, carboidratos, e vitaminas através de interações iônicas, ligações covalentes e interações de transferência de cargas.

Ácidos Húmicos (AH) são a fração das SH solúvel em pH maior que dois. Eles são considerados polieletrólitos estruturados, polidispersos, de natureza anfifílica. Devido à facilidade de sua separação das outras frações das SH, o AH é a fração mais estudada. Encontram-se naturalmente em solos, sedimentos, e água, e têm como característica um elevado número de grupos funcionais, como carboxilas, fenóis e metoxilas. Ácidos fúlvicos (AF) são moléculas menores, solúveis em qualquer pH, e costumam ter maior acidez total/peso molecular em relação ao AH, dado principalmente pelo maior número de grupos carboxílicos (Ritchie e Perdue, 2003). A humina é a fração insolúvel que apresenta maior peso molecular, e se encontra fortemente adsorvida às partículas do solo.

O solo é a principal fonte de AH, mas eles são extraídos comercialmente da turfa e do carvão mineral, duas fontes não-renováveis de C. O ácido húmico pode ser produzido artificialmente de diversas formas. Liu e Huang (2002) utilizaram íons hidroxil-aluminossilicatados para promover a polimerização oxidativa do catecol, gerando AH. Cozzolino e Piccolo (2002) produziram AH por meio da polimerização de material húmico dissolvido, catalisado pela peroxidase. A principal aplicação comercial dos AH é na agricultura, onde vem sendo pesquisada há algum tempo com sucesso. Sua aplicação induziu a formação de agregados estáveis no solo (Piccolo et al, 1997a), diminuição na erosão laminar, e maior capacidade de retenção de água (Piccolo et al, 1997b). Também foi observado o seu efeito fisiológico nas plantas e nos microrganismos do solo, alterando atividades metabólicas como a síntese de proteínas e a respiração (Benedetti et al, 1992).

### **2.2.2) Propriedades e Caracterização**

A principal dificuldade em estudar as propriedades dos AH e sua interação com outros componentes do solo se deve à sua complexidade molecular. Eles possuem as mais diversas estruturas e composições elementares, de acordo com sua fonte de origem e método de extração. Essa diversidade estrutural confere propriedades diferentes às moléculas de AH.

Conforme exposto anteriormente, os AH são componentes da matéria orgânica do solo. Porém, comercialmente são extraídos de duas fontes principais: a turfa e o carvão mineral. Por causa do tempo extenso requerido na sua formação, são consideradas fontes não renováveis de C. Como são materiais com características

diferentes, os AH extraídos deles possuem composições diferentes. De acordo com dados apresentados por Gao et al. (1999), García-Mina et al. (2004) e Francioso et al. (2005), AH extraídos da turfa apresentaram os seguintes teores médios de C, H, N, O e S, respectivamente: 46,7 – 4,88 – 1,68 – 46,26 e 0,86. Para AH extraídos do leonardito foram encontrados os seguintes valores médios: 54,1 – 4,03 – 1,22 – 40,32 e 0,43 (Masset et al, 2000; Francioso et al., 2005). Já para AH extraídos do linhito, os seguintes teores médios foram observados: 57,4 – 4,06 – 0,84 – 36,40 e 0,43 (Francioso et al., 2005).

Avaliando a relação C/N média dessas amostras, pode ser observado que os valores da turfa (29,9) e do leonardito (45,5) são menores que do linhito (70,6). Quanto mais aromático, maior o teor de C. Nas amostras mencionadas anteriormente, a relação H/C média diminui da turfa (0,11), para o leonardito (0,08) para o linhito (0,07), porém as diferenças não são tão discrepantes. A relação O/C indica o grau de oxidação do material e a quantidade de grupos funcionais oxigenados, que aumenta do linhito (0,64) para o leonardito (0,76) para a turfa (1,01).

Além do material de origem, outros fatores influenciam na composição elementar dos AH. Ácidos húmicos de pesos moleculares menores possuem um menor teor de C, H, N e S, e um maior teor de O, acompanhado por um maior teor de carboxilas e fenóis (Christl e Kretzschmar, 2001). Estes autores também observaram que, apesar das moléculas da fração AH de menor peso possuírem um peso molecular semelhante aos AF, eles possuíam um menor conteúdo de carboxilas e fenóis. Outro fator é o pH da extração, onde AH com maiores teores de C (mais aromáticos) são extraídos em pHs mais baixos, e AH mais alifáticos e acídicos são extraídos em pHs maiores (Kucerík et al., 2004).

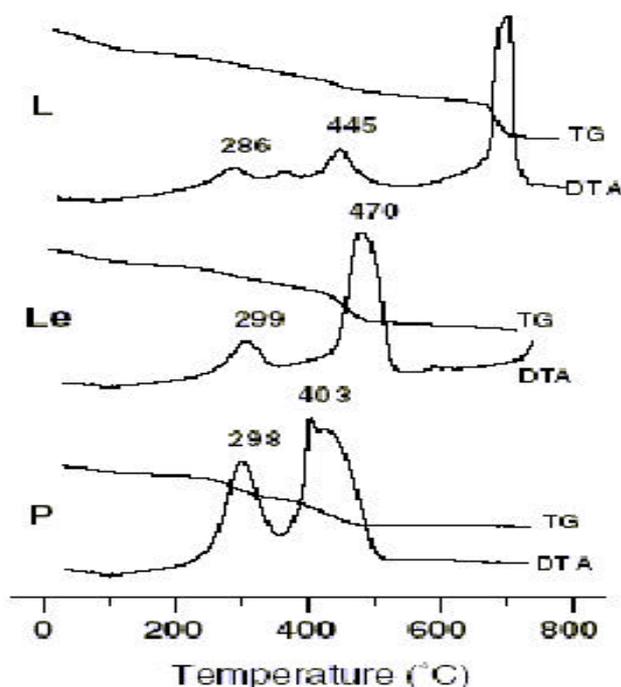
Análises termogravimétricas têm sido freqüentemente usadas para estudos de termo-degradação relacionados à madeira, carvão, e AH (Browne and Tang, 1962, Shurygina et al., 1971, Kucerik et al., 2004). As curvas termogravimétricas descrevem como o material se comporta quando aquecido, mostrando a temperatura onde a degradação térmica inicia e a faixa de temperatura onde ela é mais intensa.

Termogramas de amostras de AH (Figura 3) da turfa (P) apresentam um primeiro pico mais forte (289–294 °C) em comparação ao segundo (390–398 °C), indicando um maior teor de grupos menos termo-resistentes em relação a grupos aromáticos. Sabe-se que nas condições anaeróbicas onde a turfa origina, componentes

estruturais como a celulose são lentamente decompostos, e resíduos vegetais podem ser acumulados e sua estrutura preservada durante o processo de humificação.

Nas amostras de AH do leonardito (Le) ocorreu um primeiro efeito exotérmico a 278-347 °C com uma perda de massa entre 9,5 e 16,8%, e um segundo a 455-492 °C com uma perda de massa entre 13,9% and 71%. A reação de combustão do primeiro pico exotérmico em todas as amostras foi menor que o segundo, com uma perda de massa entre 9,5 e 16,8%, sugerindo uma pequena porção de carboidratos e estruturas alifáticas hidroxiladas. A mais intensa reação de combustão no segundo pico é devido à quebra de sistemas polinucleares de elevado peso molecular.

Já nos termogramas de AH (Figura 3) da linhito observou-se um primeiro pico exotérmico entre 275 e 289 °C com uma perda de massa entre 6,2 e 12,5 %, um segundo pico por volta de 377 e 449 °C com uma perda de massa entre 10,2 e 23,0%, e um terceiro pico por volta de 580 - 721 °C com uma perda de massa entre 8,5 e 31,5%. O primeiro e segundo pico exotérmico dessas amostras ocorreu em temperaturas mais baixas que o AH do leonardito, indicando uma maior estabilidade estrutural (Francioso et al., 2005).



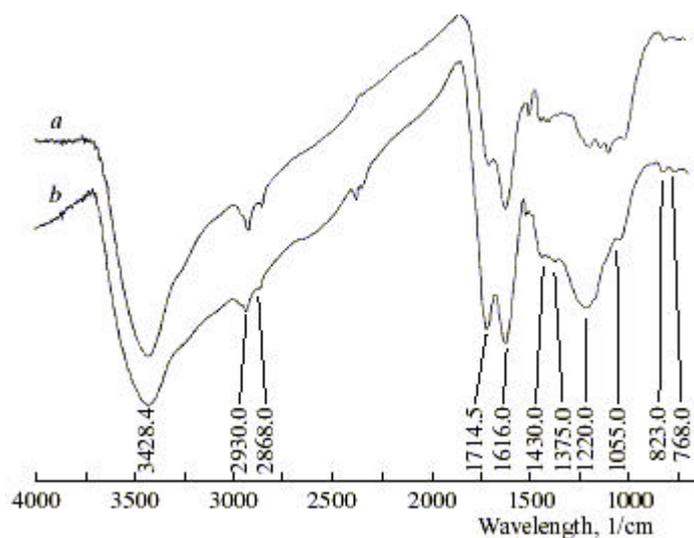
**Figura 3: Termogramas de AH extraído da turfa (P), Leonardito (Le) e Linhito (L) (Francioso et al., 2005).**

Na sua aplicação aos estudos da estrutura química do C orgânico do solo, a absorção de radiação infravermelha de frequências diferentes pode ser usada para

determinar os tipos de átomos em que o C está ligado, bem como a natureza da ligação. Com isso, informações detalhadas podem ser obtidas sobre a estrutura química de moléculas orgânicas simples e purificadas. Porém, a natureza heterogênea e complexa do C orgânico resulta em espectros exibindo bandas de absorção englobando amplas faixas de frequência com poucos picos bem definidos (Baldock e Nelson, 2000).

Picos de absorção típicos encontrados em espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de AH são: (i) faixas amplas entre 1700 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  provenientes de to C=O de grupos aminas, cetonas, ésters e ácidos carboxílicos; (ii) outras faixas amplas em 1600–1500  $\text{cm}^{-1}$  oriundas de  $\text{COO}^-$ ; (iii) frequências de estiramento simétrico C=C grupos aromáticos; (iv) faixas amplas entre 1400 e 1300  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a C–O de grupos fenólicos, deformação de OH e estiramento anti-simétrico de  $\text{COO}^-$  (Prado et al., 2004).

A absorção máxima de AH (Figura 4) do carvão mineral foi observada a 1615  $\text{cm}^{-1}$  dentro da região de oscilações de C=C de estruturas benzóides. Deve ser notado que no espectro IR do AH da turfa essa máxima absorção é deslocada para 1633  $\text{cm}^{-1}$ . Além de ligações duplas em grupos C=C e O=C de origem aromática, grupos amina também contribuem para a alteração espectral. Bandas de absorção de intensidade média a 2930 e 2860  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de AH do carvão mineral são devido aos grupos metilas e metilenos. No entanto, no AH da turfa têm altas intensidades dentro das regiões espectrais 1420–1450  $\text{cm}^{-1}$  e 1380–1370  $\text{cm}^{-1}$ , indicando grupos alifáticos bem desenvolvidos nessas moléculas. A presença da banda a 1220  $\text{cm}^{-1}$  no AH do carvão suporta a conclusão de que há um número significativo de grupos carboxílicos nessas amostras. No AH da turfa, o espectro de absorção nessa faixa apresenta bandas fracamente pronunciadas, que podem ser resultantes de inclusões minerais (teor de cinzas de 7,74%). Portanto os AH do carvão mineral e da turfa apresentaram todos os grupos estruturais típicos de SH. A espectroscopia de infravermelho oferece evidências de que as bandas mais distintamente pronunciadas no espectro de absorção do AH do carvão e turfa são devido ao C aromático (1616  $\text{cm}^{-1}$ ) e C alifático (1430  $\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente (Chimitdorzhieva et al., 2002).

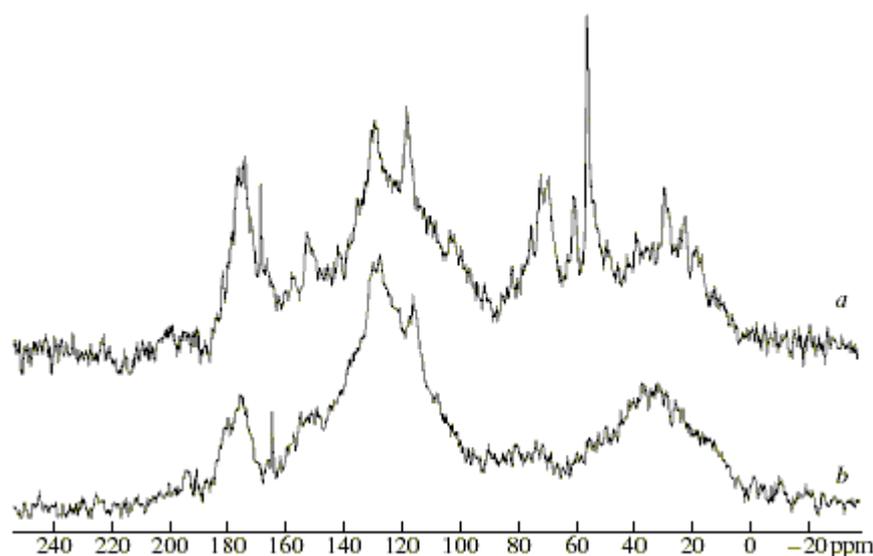


**Figura 4: Espectro FTIR de AH extraído da turfa (a), e do carvão mineral (b) (Chimitdorzhieva et al., 2002).**

O uso de espectroscopia de ressonância magnética nuclear do  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  NMR) permite que o C orgânico encontrado em diferentes ambientes seja diferenciado com base no deslocamento químico (o eixo x do espectro, expresso em unidades de ppm do campo magnético aplicado). Espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR no estado sólido adquiridos da maioria dos solos minerais são geralmente divididos em quatro regiões de deslocamento químico devido à mistura heterogênea de C orgânico: C alquila (0-45 ppm), C O-alquila (45-110 ppm), C aromático (110-165 ppm), e C carbonila (165-220 ppm). A definição dada a cada região do deslocamento químico é apenas indicativa da forma dominante do C presente, e terá uma variedade de estruturas dentro de cada região. Espectros de material com alto teor de C, como a turfa e frações do C orgânico do solo, são geralmente divididos em regiões mais estreitas de alteração química, indicativo de tipos mais distintos de C, devido à maior razão sinal/ ruído. A contribuição relativa de cada tipo de C pode ser estimada integrando a intensidade de sinal em cada pico ou região de alteração química, em relação à área total integrada do espectro (Baldock e Nelson, 2000).

Na Figura 5 (Chimitdorzhieva et al., 2002), pode ser visto a baixa proporção de estruturas aromáticas no AH da turfa. O espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR revela três picos de baixa amplitude, em 117 e 128 ppm, regiões de substituição de H e C, bem como N e O por átomos aromáticos. Existem diversos picos correspondentes a grupos alifáticos na molécula: em 55 ppm (grupos O-CH), 60,3 e 71,6 ppm (grupos álcoois), e 29 ppm

(grupos metilenos – CH<sub>2</sub>). Adicionalmente, há muito C acetal e átomos do grupo carboxílico e seus derivados a 172,9 e 167,5 ppm. Sinais de C cetona e quinona (180-220 ppm) também foram verificados. Esses resultados evidenciam uma alta reatividade da molécula de AH. Um sinal de C aromático com dois picos estruturais a 115 ppm e um pico intenso a 127 ppm foram dominantes no espectro NMR de AH do carvão mineral. Um pequeno decréscimo do teor de grupos arila substituídos por O e N foi observado nas baixas amplitudes dos picos a 163 ppm em comparação ao AH da turfa. Os sinais de C alifático dos AH são representados por dois sinais amplos e um sinal relativamente menor a 31 ppm na zona de metileno, CH e CH<sub>2</sub>. Um sinal amplo de larga amplitude a 175 ppm é representado pelo C de grupos carboxílicos. Nenhum sinal de C dos grupos cetona e quinona foram observados nesses espectros.



**Figura 5: Espectro <sup>13</sup>C NMR de um AH extraído da turfa (a), e do carvão mineral (b) (Chimitdorzhieva et al., 2002).**

### 2.2.3) Interações

A capacidade de troca catiônica (CTC) é reconhecida como uma propriedade importante dos solos. A CTC três vezes maior de um solo com alto teor de húmus em relação a um solo com baixo teor sugere a importância do húmus do solo durante a complexação com metais (Pandey et al., 2000). Além da sua importância no solo, a complexação de metais com ligantes naturais tem sido observada em uma ampla variedade de ambientes aquáticos. Foi sugerido que tais ligantes naturais controlam a

especiação de metais de transição e, portanto, a biodisponibilidade de metais de transição em águas naturais. Deste modo, parte da complexação de metais observada em águas naturais pode ser atribuída às SH (Linnik, 2003).

A capacidade da SH de formar um complexo com um íon metálico pode ser dada pelo alto teor de grupos funcionais contendo O, como COOH, fenol, álcool, OH-enólico, e C=O. Grupos funcionais contendo N e S podem também estar envolvidos na adsorção de metais. A dissociação de grupos ácidos (principalmente) em ambiente aquoso leva à formação de uma dupla camada difusa, em que cátions são atraídos em uma camada compacta adjacente a superfície húmica, com uma concentração decrescente conforme o aumento na distância da sua superfície. Um sistema coloidal é desestabilizado (coagulação, precipitação) quando sistemas com camadas duplas interagem entre si, devido ao seu movimento Browniano (Wall e Choppin 2003); logo, interações eletrostáticas desempenham um papel importante na conformação e agregação de macro íons húmicos individuais bem como na sua interação com partículas sólidas carregadas, como minerais de argila e óxidos metálicos.

Devido à heterogeneidade molecular e de grupos funcionais, à polidispersividade, à interação entre grupos funcionais carregados, à estrutura tridimensional e às mudanças na configuração do AH, a complexidade da adsorção de AH com metais excede a complexidade envolvida em uma solução contendo um número de ligantes simples. Portanto, é impossível descrever a complexação de AH em termos distintos, e o conceito de estequiometria em um complexo envolvendo AH deve ser diferente de um complexo envolvendo ligantes simples. Não é possível descrever e obter um valor integral das estequiometrias em uma base mol/mol, ou um número de mols medidos de AH/ mols de metais (Tao et al., 2003).

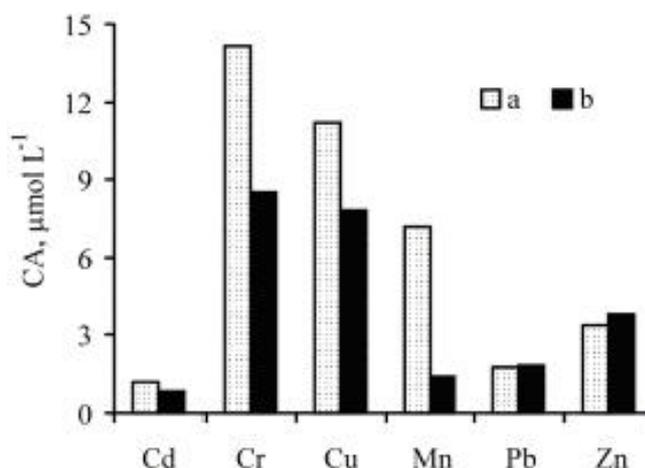
As SH são materiais heterogêneos, e cada AH ou AF tem as suas propriedades. No entanto, as propriedades físico-químicas das SH, como o seu comportamento de carga e sua capacidade de adsorver íons parecem ser menos diversificados. Pode-se presumir que duas principais classes de sítios de adsorção estão disponíveis nos AH para complexação com metais: uma envolvendo sítios superficiais fracos, capazes de adsorver íons metálicos em complexos estáveis em meio aquoso, mas facilmente quebradas por trocas protônicas; e outra envolvendo grupos funcionais capazes de formar complexos altamente estáveis estericamente, resistentes às trocas protônicas extensivas (Pandey et al., 1999). O primeiro grupo ocorre por interações coulômbicas de maior alcance, que são chamadas de ligações eletrostáticas; e o segundo por

propriedades específicas (não-coulômbicas) de adsorção de íons em sítios heterogêneos, e são chamadas de ligações intrínsecas (Avena et al., 1999).

Em relação aos dois tipos de ligações, três efeitos podem influenciar na adsorção de íons ao AH: (i) variação de carga e de potencial eletrostático: devido à adsorção de íons, o AH exibe uma carga elétrica variável que cria um campo eletrostático em volta da partícula, que por sua vez influencia na adsorção adicional de íons, (ii) heterogeneidade química: é reconhecido que as SH só podem ser descritas satisfatoriamente usando uma distribuição de constantes de afinidade, (iii) competição: em sistemas naturais, diversos íons competem pelos mesmos sítios reativos, além da competição entre metais e prótons (Milne et al., 1995). Interações entropicamente favorecidas, mesmo apresentando entalpias endotérmicas, podem ser interpretadas considerando a liberação de (i) um ou mais prótons durante o processo de interação, e (ii) moléculas solventes (água) que estavam previamente adsorvidas no soluto, envolvidas no processo de troca iônica (Prado e Airoidi, 2003).

Em relação ao AH, na faixa de pH entre 3 e 5,5 a competição entre Al (III) e metais divalentes como Pb (II) ocorre principalmente em grupos carboxílicos. Devido às diferenças entre a adsorção de Pb e Cd às SH (Pb (II) ligação intrínseca; Cd (II) ligação eletrostática) a competição por Al (III) afeta os dois íons metálicos de formas diferentes. O Al reduz a quantidade de Pb adsorvida extrinsecamente aos grupos COOH (redução de 78% a 46% do total de Pb). Para Cd, o Al afeta o Cd adsorvido, reduzindo em até 22% do total presente. Portanto, a competição por Al (III) pode aumentar a biodisponibilidade e toxicidade de Pb, e o transporte de Cd (Pinheiro et al., 2000).

Quanto ao grau de complexação com SH (a maior parte da matéria orgânica dissolvida estudada), a ordem pode ser organizada da seguinte forma decrescente, em que a concentração de complexos organo-metálicos está apresentada como uma porcentagem da concentração total dos metais dissolvidos: Pb ( $94,3 \pm 3,5$ ) - Cu ( $78,2 \pm 2,8$ ) - Zn ( $74,3 \pm 5,0$ ) - Cr ( $70,6 \pm 4,4$ ) - Cd ( $70,4 \pm 5,8$ ) - Mn ( $29,8 \pm 6,6$ ) (Linnik, 2003) (Figura 6).



**Figura 6: Capacidade de complexação (CA) da matéria orgânica dissolvida em duas regiões da Rússia (Linnik, 2003).**

Nakayama et al. (2001) verificaram que, em pH variando de 3 a 5, a presença do Ca em baixas concentrações ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) não afetou a adsorção de Mn. Em concentrações mais altas de Ca ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), a adsorção de Mn decresceu pouco. O mesmo resultado foi observado para o Zn. Esses resultados sugerem que as interações de Mn(II) e Zn(II) com AH são de natureza iônica ou não específica.

A estrutura química, e em particular o arranjo dos grupos funcionais à espinha dorsal de C também pode ter uma grande influência. A probabilidade de ter grupos carboxílicos e fenólicos adjacentes em anéis aromáticos, assim sendo capazes de formar ligações fortes com certos íons, é maior no AH do que no AF. O fato de que isoterms de AH e AF se aproximam em altas concentrações de soluto pode ser devido ao maior número de sítios de adsorção no AF compensando pela influência das diferenças estruturais (Christl et al. 2001). Portanto, a adsorção do soluto às SH ocorre em função da quantidade, do tipo e da relação entre grupos funcionais. Porém em concentrações altas do soluto, a quantidade total de sítios de ligação pode ser o fator mais importante.

A estabilidade de um complexo em solução se refere ao grau de associação entre duas espécies envolvidas no estado de equilíbrio. Qualitativamente, quanto mais forte a associação, maior a estabilidade do composto. Análises de Hamilton-Taylor et al. (2002) mostraram que a ordem da estabilidade de adsorção decresce na seguinte ordem: Cu >> Co > Ca ~ Mg; portanto, a competição de Ca e Mg não parece afetar a adsorção de Cu em águas naturais. Por analogia, outros metais fortemente adsorvidos (Al, Fe (III), Hg e Pb) devem ter o mesmo comportamento. No entanto, o Co é fracamente

adsorvido ao AH e sofre mais efeito de competição por Ca e Mg. Outros íons fracamente adsorvidos são Ni, Zn, e Cd. Esses resultados foram confirmados por Herling e Morel, (1988), que verificaram que a adsorção de Cu não sofre competição pelo íon Ca (II), sugerindo que esses íons são adsorvidos seletivamente em sítios diferentes, ou que mecanismos de adsorção de metais de transição e de alcalino-terrosos são diferentes. Todavia, van den Hoop et al. (1995) constataram o efeito da competição de Ca (II) na adsorção de Zn (II) e Cd (II), diminuindo a adsorção desses metais. Segundo Pandey et al. (2000), constantes de estabilidade de complexos AH-Metal mostram a seguinte ordem decrescente de estabilidade: Cu > Fe > Pb > Ni > Co > Ca > Cd > Zn > Mn > Mg.

O campo eletrostático dentro e em volta de macroíons húmicos depende consideravelmente do pH e da força iônica. Pesquisas mostram que a repulsão entre a parte carregada (inter ou intraparticular) do AH decresce à medida que o pH decresce e a força iônica cresce. Conseqüentemente, o tamanho das partículas diminui (Baalousha et al. 2005). A sensibilidade de soluções de AH à concentração de sal depende principalmente do tamanho e da densidade de grupos ácidos nas moléculas. Em pH baixo, uma quantidade relativamente pequena de sal pode induzir a precipitação da matéria orgânica, pois a estabilidade coloidal aumenta fortemente com o aumento do pH (Evangelou et al., 1999, Tombácz et al., 2000).

Os AH desenvolvem cargas negativas e formam espontaneamente uma dupla camada difusa devido à dissociação de grupos ácidos, ficando carregado mais negativamente com o aumento do pH (Evangelou et al., 1999). Em um estudo de Baalousha et al. (2005), a máxima carga elétrica ( $4,56 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) foi atingida em pH 10,5. A força iônica afeta o tamanho e a conformação através da neutralização dessas cargas.

Diversos estudos têm mostrado que, em pH mais alto, a adsorção de cátions aumenta devido a maior dissociação de grupos funcionais (Paulenová et al., 2000; Christl et al., 2005).

Além do efeito de dissociação, a variação de pH pode provocar a hidrólise, dependendo do cátion na solução. Para Al, o cátion trivalente é a forma dominante adsorvida até aproximadamente pH 5,7, com  $\text{AlOH}_2$  sendo dominante em meio básico (Tipping et al., 2002). A complexação de Al foi menor em pH 8,2, aumentando até um máximo em pH 5,5. Em meio neutro a básico, a adsorção do Al a grupos álcoois e fenólicos do AF é uma possibilidade (Sutheimer e Cabaniss, 1997).

O aumento da força iônica também influencia a adsorção de íons, no qual o efeito eletrostático (Coulombic) é o fator dominante agindo nas variações de adsorção metal-AH em soluções salinas (Hamilton-Taylor et al., 2002). Portanto, íons adsorvidos por interações eletrostáticas são mais afetados pela força iônica do que íons adsorvidos por interações intrínsecas, como foi observado por Abate e Masini (2005). A força iônica alta pode diminuir a interação de íons com AH por causa do efeito de bloqueio de cargas (Christl et al., 2005); e pode aumentar a adsorção de certos cátions devido às mudanças conformacionais (Tombácz et al., 2000) ou pelo incremento da carga negativa em pH ácido, no qual a força iônica alta bloqueia grupos funcionais impedindo sua protonação, aumentando a adsorção de certos cátions (Hamilton-Taylor et al., 2002).

Foi observada a formação de precipitados AH-íon dos seguintes sais, em solução saturada: acetato de Mg (II), Ca (II), Zn (II), Pb (II), Co (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II), e Cd (II); nitratos de Ag (I) e Fe (III); cloretos de Al (III), Ba (II), Hg (II); e sulfato de Cr (III). A presença dos íons no precipitado foi verificada por espectrometria de absorção atômica (Martyniuk et al., 2001).

Dentre os fatores que influenciam na coagulação do AH, estão a concentração de AH, a força iônica e o pH. Em baixas concentrações de AH (0–25 mg/L), a coagulação aumenta conforme o aumento da concentração do AH. Adicionalmente, resultados mostram que o aumento da força iônica, de 0,1 a 1,0 mol L<sup>-1</sup> de NaCl, provoca um aumento na coagulação do AH, enquanto aumentos acima de 1,0 mol L<sup>-1</sup> não incrementam a coagulação. Foi observado também que a coagulação decresce rapidamente entre pH 4 e 8 (Wall e Choppin, 2003).

A distribuição de cátions entre a fase aquosa e a fase sólida (precipitação com AH) é um processo de equilíbrio. Em pH neutro e concentrações baixas do soluto, o complexo humato-íon é solúvel. Ao aumentar a concentração do soluto, pode ocorrer a formação de humatos fracamente solúveis e a precipitação do complexo (Kislenko e Oliinyk, 2003).

Na medida em que ocorre a neutralização das cargas eletrostáticas do AH por íons polivalentes, ele se comporta como se seus grupos funcionais estivessem protonados, e precipita (Lu et al., 1999). Em condições favoráveis à precipitação do AH, a sua estrutura comprime por causa da ausência de repulsão eletrostática, adquirindo uma forma enovelada e compactada (Wang et al., 2001), levando à coagulação das moléculas que se tornam insolúveis. As redes expandidas ou contraídas são totalmente

ou parcialmente penetráveis por moléculas de água, enquanto que a formação de unidades impermeáveis leva ao processo de precipitação do AH (Tombácz et al., 2000).

Geralmente, cátions trivalentes são mais eficientes em diminuir a solubilidade do AH (Kislenko e Oliynyk 2004), onde podem ser formados complexos com um, dois ou três ligantes (Lu et al., 1999).

Além da valência do metal, parece haver uma relação proporcional entre a concentração metal/AH e a estequiometria da reação metal/AH, pois a precipitação do complexo ocorre quando a razão estequiométrica metal/AH diminui (García-Mina et al., 2004). Christl et al. (2001) também observaram que íons capazes de neutralizar as cargas negativas das SH mais eficientemente precipitam em uma razão molar íon metálico/SH menor que íons menos eficientes.

A mobilidade ambiental dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) pode ser reduzida significativamente no solo ao aumentar o teor de matéria orgânica humificada, devido ao aumento de sítios hidrofóbicos que modificam a cinética de adsorção dos HPA (Conte et al., 2001). O AH, devido à sua estrutura amorfa e alta relação O/C, é facilmente penetrável por moléculas de água, o que facilita o processo de sorção que ocorre de maneira linear e rápida. Da mesma forma, a dessorção de HPA do AH é pouco histerética e relativamente rápida (Huang et al., 2003). Hidrocarbonetos aromáticos que possuem grupos funcionais polares e ou parcialmente solúveis em meio aquoso podem interagir com SH de outras formas que não sejam sorção hidrofóbica. Essas interações são predominantemente interações não-covalentes como pontes de H, interações p-p, atração eletrostática, interações van der Waals, e interações dipolo-dipolo (Nanny e Maza, 2001).

Efeitos mesoméricos na acidez envolvem o deslocamento de p-elétrons em diversas estruturas orgânicas. As estruturas orgânicas mais comuns em que o efeito mesomérico é importante são os anéis aromáticos com grupos carboxílicos ou fenólicos, nos quais diversas estruturas ressonantes deslocam p-elétrons. A posição do substituinte no anel, suas propriedades de atrair ou repelir elétrons, e sua participação com estruturas ressonantes do anel determinam a extensão do efeito de deslocamento de elétrons (Leenheer et al., 2003).

Franz et al. (2000) observaram uma forte correlação entre a aromaticidade de substratos húmicos e sua capacidade de partição com HPA. Uma explicação para essa interação seria um aumento na polarizabilidade do substrato húmico, aumentando interações van der Waals entre soluto e adsorbante (Uhle et al., 1999). A esse processo

de adsorção é dado o nome de interação dispersiva. Os grupos funcionais oxigenados localizados em moléculas com alto teor de condensação aromática podem atrair e localizar elétrons ressonantes, formando “ilhas” parcialmente positivas. Grupos funcionais localizados em adsorbatos aromáticos podem ativar ou desativar o anel benzênico onde ele se localiza. Grupos ativadores agem como doadores de elétrons criando um anel benzênico parcialmente negativo, ao empurrar a nuvem de elétrons para o anel. Grupos desativadores atraem elétrons e produzem um anel parcialmente positivo. Como o anel benzênico tem maior tamanho em relação ao grupo funcional, a interação do anel benzênico com superfícies aromáticas policondensadas é mais eficiente no mecanismo de adsorção. Uma molécula fenólica tem carga parcialmente negativa, porque o grupo  $-OH$  é ativador. Por isso, quando em contato com grupos aromáticos oxidados e carregados positivamente, ocorre a interação dispersiva (Franz et al., 2000).

A influência da química superficial de material com alto teor de C é mais complexa na adsorção de aromáticos de solução aquosa do que na adsorção de solutos inorgânicos. Interações eletrostáticas e dispersivas podem influenciar e controlar o equilíbrio da partição de eletrólitos aromáticos fracos. Moléculas capazes de dissociar são adsorvidas por interações eletrostáticas e dispersivas, como no caso da anilina. Para moléculas que não dissociam como o nitrobenzeno, a máxima adsorção ocorre em  $pH = PCZ$  por meio de interações dispersivas (Radovic et al., 1997). Essas moléculas, que possuem natureza essencialmente aromática, interagem mais fortemente com SH quando estes não estão carregados negativamente e suas moléculas se encontram em estado hidrofóbico (Yang e Koopal, 1999). O benzeno, uma molécula pequena, apolar e dificilmente polarizável, foi mais fortemente adsorvido ao AH comercial (mais aromático) em relação a outros AH, apesar de mais de 10% ter sido desorvido posteriormente (Lányi, 2005).

De acordo com Nanny e Maza (2001), ao protonar grupos fenólicos, interações p-p entre os anéis aromáticos são altamente favorecidas, e a protonação de grupos carboxílicos não influencia significativamente na associação de hidrocarbonetos aromáticos polares, como no caso da piridina.

Outras associações importantes foram encontradas entre grupos carbonilas e butachlor (Xu et al., 2005a); grupos tiol e metilmercúrio (Simon et al., 1998) e atrazina (Yoon et al., 2005). Moléculas orgânicas também podem sofrer efeitos de competição

com íons inorgânicos pela adsorção em SH, como foi observado entre Cu (II) e propisochlor (Xu et al., 2005b).

## **2.3) Modificação Química do Carvão**

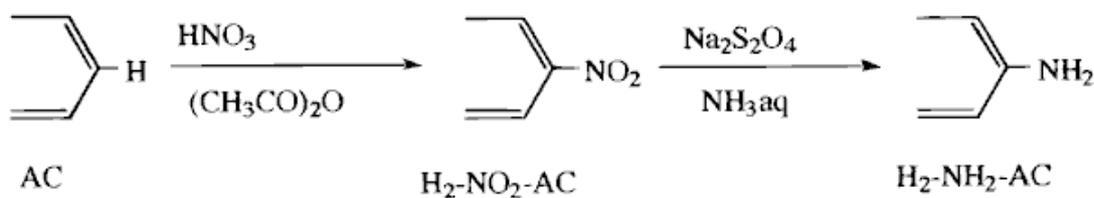
### **2.3.1) Efeito da Ativação Química**

A maioria das pesquisas existentes relacionadas às modificações químicas do carvão, tanto vegetal como mineral, dizem respeito ao carvão ativado (CA). O principal objetivo da oxidação de uma superfície carbonácea é obter uma estrutura superficial mais hidrofílica com um número relativamente elevado de grupos funcionais contendo O. Em geral, esses grupos se comportam como bases ou ácidos, possuindo propriedades de troca iônica.

A oxidação química de material carbonáceo é um método freqüentemente usado na preparação de trocadores iônicos à base de C. Dentre os tratamentos oxidantes, o uso do ácido nítrico é o método mais amplamente empregado para aumentar a acidez total em um tratamento oxidante em base úmida. No entanto, a área superficial pode diminuir por causa da modificação química. A estabilidade dos planos basais grafíticos é alta, portanto grupos de O superficiais são localizados nas bordas dos planos basais, que são as estruturas mais fracas estruturalmente no carvão, e a oxidação progride lentamente para dentro dos planos basais (Shim et al., 2001).

A oxidação com ácido nítrico causou uma fixação de grandes quantidades de O (Biniak et al., 1999) e de N (Jia et al., 2002) na superfície carbonácea do carvão. Grupos básicos (bases de Lewis, átomos de N) foram predominantes nas amostras tratadas termicamente (Biniak et al., 1999), e grupos ácidos (principalmente carboxílicos) nas amostras oxidadas (Biniak et al., 1999; Franz et al., 2000), o que gerou um aumento na quantidade de base necessária para neutralizá-los (Shim et al., 2001). Porém, Chingombe et al. (2005) concluíram que, de maneira geral, a oxidação por ácido nítrico introduziu pequenas quantidades de N, havendo a formação de grupos funcionais fracamente ácidos, como demonstrado por FTIR e pelos baixos valores do PCZ.

Segundo Abe et al. (2000), a nitração introduziu grupos N na superfície do carvão ativado, que foram reduzidos para grupos amina conforme ilustrado na Figura 7.

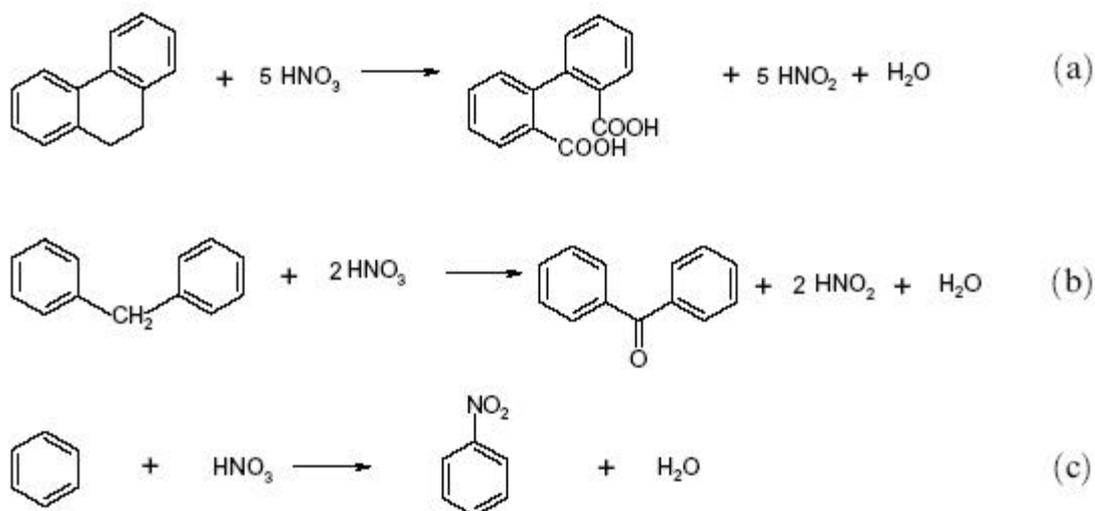


**Figura 7: Síntese de Carvão Ativado (AC) modificado com grupo amino (Abe et al., 2000).**

A oxidação do CA com ácido nítrico concentrado aumentou consideravelmente a concentração de grupos oxigenados funcionais superficiais (Biniak et al., 1997), localizados principalmente na borda dos planos aromáticos. Grupos carbonilas foram detectados, estando presentes em estruturas carboxílicas, ceto-éster e, ou, ceto-enol, e em éter, e grupos funcionais superficiais hidroxilados. Adicionalmente, grupos pirrolícticos são modificados para estruturas piridínicas e espécies piridina-N-óxido. Possivelmente estas espécies consistem de estruturas piridínicas combinadas com O, resultante da oxidação pós-aquecimento de grupos funcionais piridinas durante armazenamento.

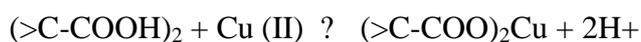
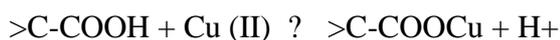
Resultados de Jia et al. (2002) demonstraram que a reação do carvão oxidado com amônia eliminou completamente os grupos carboxílicos na superfície. Foi observada a presença de estruturas piridínicas e pirrólicas (ou indólicas) após o tratamento com ácido nítrico. Esses grupos se localizam nas bordas de camadas gráficas. Após o tratamento com amônia foi constatada a presença de grupos N funcionais piridínico e piridônico.

De acordo com Chingombe et al. (2005), a formação de grupos dicarboxílicos ocorre na porção alifática da molécula, especialmente se as cadeias laterais consistem de mais de um átomo de C (Figura 8, reação A). A reação é iniciada pela quebra do C-C na posição  $\alpha$  do átomo de C benzílico. Oxidação envolvendo um grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) pode resultar na formação de uma cetona (reação B). O N pode ser adicionado ao C por uma reação similar à nitração do benzeno. O mecanismo envolveria a formação de um íon nitrônio altamente reativo ( $\text{NO}(\text{II})$ ), que formaria o produto nitrado como mostrado na reação (C). Porém, no caso de C oxidado, o produto nitrado apareceria em pequenas quantidades devido à quantidade limitada do íon nitrônio, uma vez que sua formação é favorecida na presença de ácido sulfúrico concentrado.

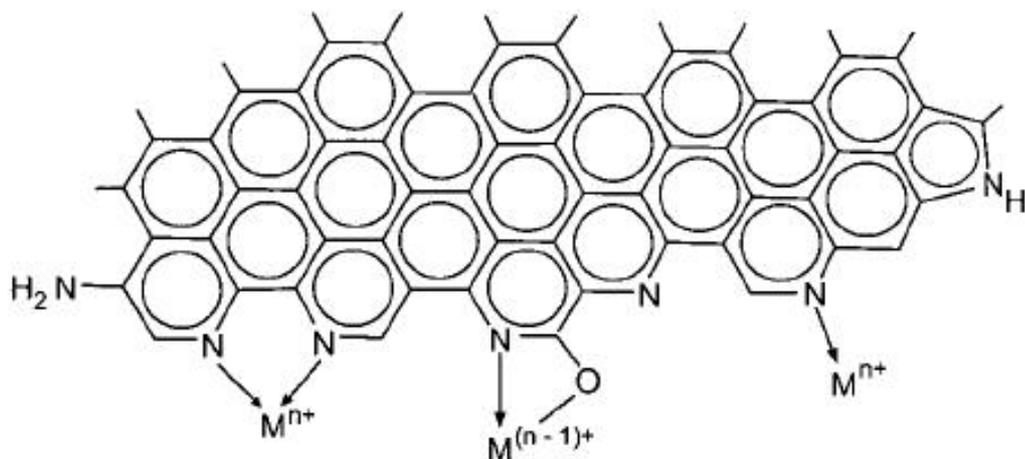


**Figura 8: Reações envolvidas na oxidação de CA por ácido nítrico (Chingombe et al., 2005).**

Segundo Jia et al. (2002), a capacidade de adsorção de um CA depende: a) da natureza do adsorvente (grupos funcionais presentes, área superficial e distribuição de poros, teor de cinzas); b) da natureza do adsorbato (grupos funcionais presentes, polaridade, hidrofobicidade, peso e tamanho molecular, solubilidade e pK); e c) das condições da solução (temperatura, pH, concentração do adsorbato, presença de solutos competitivos, polaridade do solvente). Adsorção de cátions ao CA oxidado pode resultar na queda do pH, conforme demonstrado pelas seguintes reações do CA com Cu (Biniak et al., 1999):



O aumento da adsorção de metais de transição pelo CA aminado pode ser atribuído aos grupos funcionais de N na sua superfície (Figura 9), pois em pH baixo, no qual estes se encontravam protonados, a adsorção foi menor (Jia et al., 2002).



**Figura 9: Diagrama esquemático de possíveis grupos funcionais superficiais contendo N no carvão ativado, envolvidos na adsorção de metais de transição (Jia et al., 2002).**

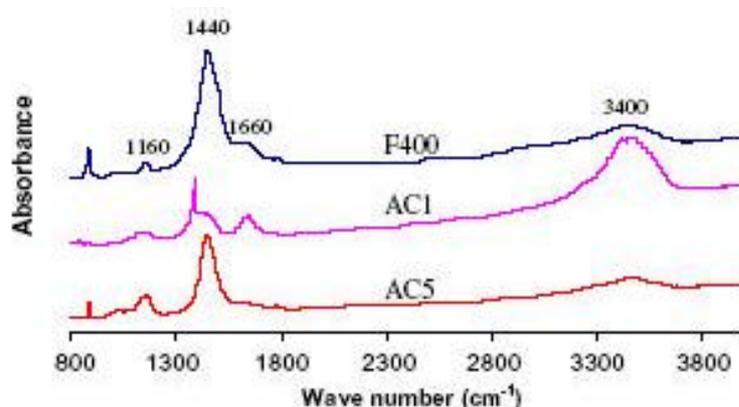
A superfície heterogênea do CA é geralmente caracterizada em três regiões principais: 1) o plano basal de C; 2) grupos superficiais heterogêneos (contendo O); e 3) cinzas inorgânicas. A maioria dos sítios de adsorção de moléculas orgânicas em meio aquoso está nos planos basais, podendo formar até 90% da superfície do CV. Todavia, a atividade muito maior dos grupos heterogêneos pode resultar em efeitos significativos na capacidade de adsorção total. A oxidação do C, além de baixar seu PCZ, também reduz o potencial da adsorção dispersiva ao diminuir a densidade de elétrons na camada gráfitica. Por outro lado, a remoção de grupos funcionais oxigenados aumenta o PCZ e também eleva o potencial da adsorção dispersiva ao aumentar a densidade de elétrons (Radovic et al., 1997).

O equilíbrio da adsorção para moléculas orgânicas depende da química da superfície do C. Um mecanismo pelo qual ocorre diminuição na capacidade de adsorção de orgânicos é a oxigenação superficial do C. Quando a água entra em contato com a sua superfície, é adsorvida nos grupos polares oxigenados hidrofílicos, particularmente grupos carboxílicos localizados na entrada dos poros. Sendo altamente acessíveis e hidrofílicos, esses grupos oxigenados fornecem locais ideais para o acúmulo de aglomerados de moléculas H<sub>2</sub>O por meio de pontes de H. Considerando que a maior parte da estrutura porosa do CA é constituída de micro e mesoporos, um aglomerado de água pode reduzir efetivamente a acessibilidade e a afinidade de moléculas orgânicas com a estrutura porosa interna (Abe et al., 2000; Franz et al., 2000).

### 2.3.2) Formação de Substâncias Semelhantes aos AH a partir do Carvão

A oxidação do carvão, seja natural ou artificial (por reagentes, por exemplo) acontece em três estágios. No primeiro, a oxidação superficial é caracterizada pela formação de grupos funcionais oxigenados na superfície carbonácea; no segundo, componentes orgânicos do carvão formam ácidos hidroxicarboxílicos solúveis em álcali com diferentes pesos moleculares (AH), que são degradados a ácidos simples solúveis em água no estágio três (Turcániová et al., 2000).

Chingombe et al. (2005) extraíram AH de um CA normal (F400), de um CA oxidado por ácido nítrico (AC1) e de um outro CA oxidado por ácido nítrico e depois aminado (AC5). As amostras AC5 e F400 apresentaram espectros de FTIR semelhantes, sugerindo que estes possuíam estruturas e grupos funcionais similares (Figura 10). No entanto, espectros de AC1 divergiram das amostras AC5 e F400, confirmando as mudanças estruturais significativas sofridas durante o processo de oxidação. Uma banda forte de absorção foi observada a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento O-H de grupos carboxílicos. Esse pico foi mais acentuado nas amostras AC1 que nas amostras AC5 e F400, implicando no maior teor de carboxilas no AH AC1. Um pico de absorção associado às vibrações de COOH foi observado a  $1660\text{ cm}^{-1}$ , distinto no AC1, enquanto nas amostras AC5 e F400 apareceu como um ombro em  $1450\text{ cm}^{-1}$  e em  $1660\text{ cm}^{-1}$  no F400, confirmando o maior teor de carboxilas no AC1. O pico a  $1440\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído à deformação de C-H em grupos  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{CH}_3-$ , enquanto o pico a  $1160\text{ cm}^{-1}$  está associado aos álcoois e éteres.



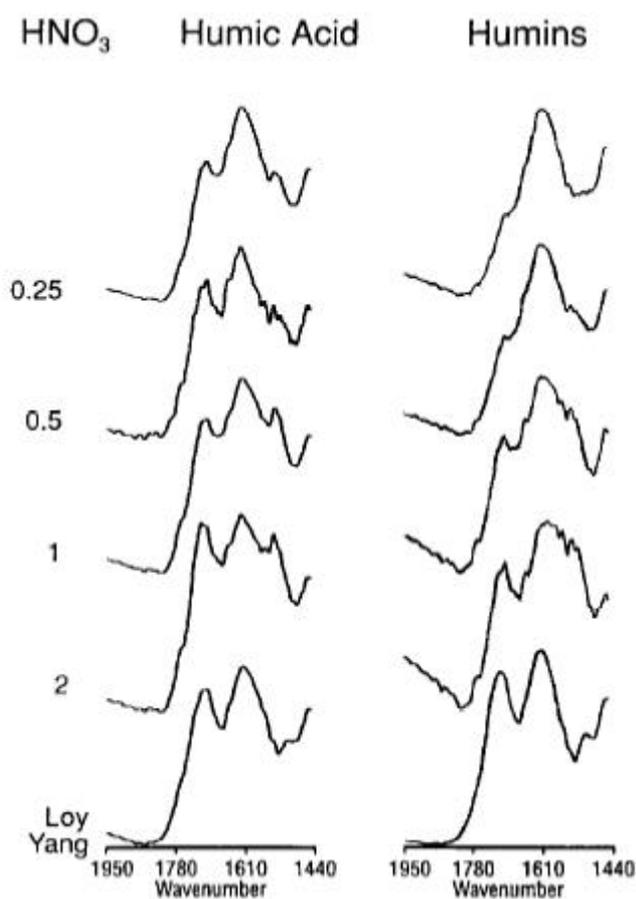
**Figura 10: Espectros FTIR de AH obtidos das amostras F400, AC1 e AC5 (Chingombe et al., 2005).**

A influência da oxidação no rendimento de AH regenerado (solúvel em soda) e humina (insolúvel) indica que o carvão mineral não possuía quantidades significativas de substâncias solúveis em NaOH, AH regenerados foram produzidos pela oxidação com ácido nítrico (Tabela 1) (Verheyen et al., 1995). Ocorreu um aumento significativo no seu rendimento, atingindo um valor de 82% com concentração do ácido nítrico de 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Na concentração mais elevada do ácido, ocorreu uma queda no rendimento de AH e humina, que pode ser devido à perda de material orgânico. Parte da perda pode ter sido ocasionada pela formação de AF, observado como uma substância de coloração vermelha escura amarronzada no filtrado, sendo mais intenso com o aumento da intensidade da oxidação.

Resultados de Verheyen et al. (1995) demonstraram que o espectro FTIR do AH regenerado e da fração humina insolúvel se modificou sistematicamente conforme o aumento da intensidade da oxidação, confirmando que modificações da estrutura química ocorreram no carvão (Figura 11). Um espectro de frações equivalentes de um carvão mineral marrom (Loy Yang) foi incluído para comparações. O AH obtido da oxidação com HNO<sub>3</sub> 0,25 mol L<sup>-1</sup> estava rico em minerais de argila devido ao baixo rendimento de extração e à retenção inevitável de argila por causa da técnica de separação empregada. A razão de bandas espectrais a 1700 cm<sup>-1</sup> (carbonila) / 1600 cm<sup>-1</sup> (C aromático) foi mais alta nos AH do que nas huminas (fração insolúvel) correspondentes, concordando com a maior acidez dos AH extraíveis. Aumentando a intensidade da oxidação, a razão aumentou para as duas frações. As huminas derivadas da oxidação a 1 e 2 N do ácido tiveram maiores valores significativos da mesma razão (carbonila/aromático) que o carvão de origem não-oxidado, sugerindo que quantidades significativas de grupos ácidos estavam presentes na humina, apesar da sua insolubilidade. A oxidação por ácido nítrico também incorporou uma alta concentração de grupos NO<sub>2</sub> no AH, conforme mostrado por bandas intensas de estiramento anti-simétrico do NO<sub>2</sub> a 1530 cm<sup>-1</sup> (a banda simétrica a 1353 cm<sup>-1</sup> também foi observada). Esses grupos funcionais estão pouco determinados na humina. Matéria residual mineral estava concentrada na humina, e sua concentração aumentou progressivamente conforme a intensidade da oxidação. O espectro da fração humina a 2N é dominado por matéria residual mineral, de acordo com seu alto teor de cinzas (35,7%).

**Tabela 1: Resultados da oxidação ácida em diferentes concentrações de HNO<sub>3</sub> sobre o rendimento de AH e humina, teor de cinzas, volume da matéria e teor de C fixo (em base seca sem cinzas) (Verheyen et al., 1995).**

HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Rendimento (%)	Cinzas (%)	Volume da matéria (%)	C Fixo (%)
0	-	14,5	42,1	57,9
0,25	92	7,6	39,1	60,9
0,5	95	6,8	39,8	60,2
1,0	94	5,7	47,6	52,4
2,0	86	5,9	59,6	40,4



**Figura 11: Espectro FTIR de frações humina (insolúvel) e AH, comparado a um carvão mineral, sintetizados por concentrações diferentes de ácido nítrico (0,25 a 2 mol L<sup>-1</sup>) (Verheyen et al., 1995).**

Além do processo oxidativo por  $\text{HNO}_3$ , foi observado que AH podem ser gerados pela ativação mecânica (trituração) do carvão mineral. A ativação mecânica do carvão marrom leva ao aumento na carga negativa superficial e à maior mobilidade eletrocinética de camadas superficiais oxidadas, com grupos funcionais carboxílicos e fenólicos. A hidrofiliçidade aumenta conforme o tempo de ativação, em que tempos muito elevados levam a uma degradação dos AH gerados. A ativação efetiva requer um período curto de trituração (Turcániová et al., 2004).

Tem sido mostrado que carvão vegetal comercial possui AH extraíveis após tratamento com  $\text{KClO}_3\text{-HNO}_3$ , indicando despolimerização e carboxilação de material carbonizado (Kumada, 1983). Haumaier and Zech (1995) extraíram AH de finos de carvão (soot) e gramíneas carbonizadas após tratamento com  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As características gerais estruturais e elementares se assemelham muito aos AH aromáticos extraídos do solo (Hatcher et al., 1981; Schnitzer and Calderoni, 1985; Arshad et al., 1988). Kumada (1983) concluiu por meio das semelhanças entre AH de solos vulcânicos e de resíduos vegetais carbonizados que processos de carbonização podem ser um dos mecanismos responsáveis pela formação de AH nos solos. A aplicação de  $^{13}\text{C}$  NMR mostrou que AH de um solo vulcânico consiste de estruturas aromáticas altamente condensadas, deficientes em H e altamente carboxilados (Kramer et al., 2004). Esses autores também concluíram que essas estruturas são provavelmente derivadas da oxidação do carvão e fuligem presentes nesses solos. Os produtos da oxidação por ácido nítrico de carvão industrial extraíveis em álcali também foram caracterizados (Kamegawa et al. 2002), os quais consistiam de estruturas aromáticas condensadas substituídas por carboxilas, fenóis, nitro e carbonilas, e possuíam peso molecular na faixa de 400-1200 Da.

## **2.4) Controle da poluição**

### **2.4.1) Metais pesados e moléculas orgânicas**

Dentre os diversos componentes tóxicos na hidrosfera, os metais pesados (MP) apresentam um risco às plantas, animais e ao homem, por causa dos seus efeitos cancerígenos e mutagênicos. A especiação dos MP em águas naturais afeta significativamente a qualidade da água. Íons livres (hidratados) são considerados as formas mais tóxicas. O grau de detoxificação depende inicialmente da intensidade de

alguns processos, favorecendo a redução da concentração de MP livres. A complexação, principalmente com ligantes orgânicos de origem natural, é o processo mais importante. A contaminação do solo por íons poluentes pode ter diferentes origens: a irrigação regular com água contaminada e aterros sanitários, entre outros. A mudança gradual dessa contaminação depende da especiação do poluente no solo. A absorção por plantas das espécies mais móveis pode causar danos à saúde dos animais e humanos quando ingeridas.

Existem diversos estudos relacionados à adsorção de metais pesados por AH. Os principais MP estudados são: **Pb** (Gao et al., 1999; Burba et al., 2000; Pinheiro et al., 2000; Christl et al., 2001; Linnik, 2003; Pereira e Arruda, 2004; Christl et al., 2005), **Cd** (Milne et al., 1995; van den Hoop et al., 1995; Seki e Suzuki, 1997; Pinheiro et al., 2000; Datta et al., 2001; Linnik, 2003; Pereira e Arruda, 2004), **Cr** (Pandey et al., 2003; Linnik, 2003; Alfassi, 2004), **Zn** (van den Hoop et al., 1995; Gao et al., 1999; Nakayama et al., 2001; Pandey et al., 2003; Linnik, 2003; Prado e Airoidi, 2003; García-Mina et al., 2004), **Mn** (Nakayama et al., 2001; Pandey et al., 2003), **Cu** (Gao et al., 1999; Burba et al., 2000; Christl et al., 2001; Pandey et al., 2003; Linnik, 2003; Prado e Airoidi, 2003; Kislenko e Oliinyk, 2003; García-Mina et al., 2004; Christl et al., 2005), **Co** (Masset et al., 2000; Prado e Airoidi 2003; Kislenko e Oliinyk 2003; Alfassi, 2004; Kim et al., 2005), **Sr** (Masset et al., 2000; Paulenová et al., 2000), **Ni** (Kislenko e Oliinyk 2003; Prado e Airoidi, 2003) e **Se** (Masset et al., 2000).

Além da capacidade de adsorver esses MP tornando-os bioindisponíveis, as SH podem mudar a especiação de alguns deles. O Cr (VI) pode ser reduzido quimicamente na presença de matéria orgânica natural (MON) em pH três, ou a MON pode otimizar a biorredução de Cr(VI) ou U(VI) na presença de *S. putrefaciens* CN32 em pH neutro ou levemente alcalino. Foi observado que os grupos aromáticos policondensados e conjugados na estrutura do AH favoreceram essas reações (Gu e Chen, 2003).

Todavia, a presença de AH e sua formação de complexos com certos MP pode elevar a toxicidade, como no caso do complexo Pb-AH. Foi observado que esse complexo é mais biodisponível que o íon na forma livre (Tsiridisa et al., 2005). Para a efetiva avaliação do risco ambiental causado por um agente químico, a presença de outros constituintes que interagem com o poluente deve ser avaliado.

Moléculas monoaromáticas presentes na subsuperfície podem sofrer diferentes modos de interação com a MON dissolvida em função dos valores de pH e a composição e características da MON. A MON dissolvida tem demonstrado um efeito

sobre a biodisponibilidade de contaminantes aromáticos e um efeito sobre a fotossensibilidade, bem como um agente de transferência de elétrons. A variabilidade de diferentes interações entre a MON e compostos aromáticos sob influência dos parâmetros ambientais pode influenciar significativamente no destino ambiental e no transporte de hidrocarbonetos aromáticos e moléculas semelhantes (Nanny e Maza, 2001). Portanto, um entendimento detalhado das interações químicas entre hidrocarbonetos aromáticos e AH e AF é crucial para o entendimento da química ambiental de compostos aromáticos em soluções aquosas. Isso é especialmente importante para hidrocarbonetos aromáticos contendo grupos funcionais polares e, ou, que são relativamente solúveis, e que possam interagir com AH e AF por outros mecanismos que não sejam a sorção hidrofóbica.

Existem diversos estudos sobre a adsorção de compostos orgânicos às SH: **fenpropatrina** (Wu et al., 1999), **antraceno** (Gensemer et al., 1998; Lányi, 2005), **benzo(a)pireno** (Gensemer et al., 1998), **butachlor** (Xu et al., 2005), **diuron** (Lányi, 2005), **fenantreno** (Xing, 2001; Nam e Kim, 2002; Lányi, 2005), **naftaleno** (Xing, 2001), **metilmercúrio** (Yoon et al., 2005), **piridina** (Nanny e Maza, 2001), **benzeno** (Nanny e Maza, 2001), **atrazina** (Simon et al., 1998), **propisochlor** (Xu et al., 2005) e **paranitrofenol** (Yang e Koopal, 1999).

Além da capacidade de adsorver compostos aromáticos, tornando-os bioindisponíveis, os AH influenciam o destino e a atividade dos poluentes no ambiente de diversas formas. Solventes clorados (Bradley et al., 1998), pentaclorofenol (Fukushima e Tatsumi, 2001), atrazina (Zeng et al., 2002; Prosen e Zupancic-Kralj, 2005), e outros poluentes orgânicos persistentes (Rismayani et al., 2004) podem ter a mineralização acelerada; benzo(a)pireno pode ter seu efeito tóxico foto-induzido reduzido (Gensemer et al., 1998); e organoclorados podem ser desalogenizados por meio de um efeito catalítico do AH (Park et al., 2000). Porém, enzimas dependentes de cofatores metálicos, como cobre, podem ter seu efeito degradativo sobre poluentes orgânicos diminuídos pela adsorção do cofator ao AH (Keum e Li, 2004).

#### **2.4.2) Potencial do uso de ácidos húmicos em efluentes de fábricas de celulose**

A indústria de celulose e papel é a sexta maior poluidora do mundo (após indústrias de petróleo, cimento, couro, têxtil e aço) descarregando uma variedade de rejeitos gasosos, líquidos e sólidos no meio ambiente. É a poluição de corpos d'água

que preocupa mais, porque imensos volumes de efluentes são gerados para cada tonelada de papel produzido, dependendo da natureza da matéria prima, do produto acabado e da extensão da reutilização da água. Como a polpa produzida corresponde a aproximadamente 40-50% do peso original da madeira, os efluentes são imensamente carregados com matéria orgânica. Esses efluentes causam danos consideráveis aos aquíferos receptores se descarregados sem tratamento devido à alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), compostos clorinados medidos como halogênios orgânicos absorvidos (AOX), e sólidos suspensos (principalmente fibras, ácidos graxos, taninos, ácidos resinosos, lignina e seus derivados). Alguns desses poluentes, como dibenzodioxinas, policlorados e dibenzofuranos (dioxinas e furanos) são resistentes à degradação e tendem a persistir natureza. Eles são, portanto, conhecidos como poluentes orgânicos persistentes, e têm sido classificados como poluentes prioritários por agências ambientais dos EUA e Canadá, e pela convenção de Estocolmo (Ali e Sreekrishnan, 2001).

O branqueamento é empregado na polpa marrom após polpação para atender à coloração desejada de polpa regulada por padrões. Diversos agentes de branqueamento, incluindo cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, oxigênio e ozônio podem ser usados sozinhos ou em conjunto para o branqueamento da polpa. É nessa fase que ligninas, fenóis e ácidos resinosos remanescentes na polpa são clorados e transformados em xenobióticos altamente tóxicos. A polpa obtida do setor de polpação tem uma coloração amarronzada e é branqueada para aumentar sua alvura. O branqueamento da polpa é obtido em diversos estágios, em que alguns o cloro é adicionado em diferentes formas. Dioxinas e furanos, duas classes de compostos que contém algumas das substâncias mais tóxicas conhecidas pelo homem, têm sido encontrados nesses efluentes. Esses compostos tóxicos podem ser formados quando o cloro reage com certas substâncias usadas como anti-espumantes quando a polpa é lavada entre os estágios de branqueamento, ou quando cavacos contendo pentaclorofenóis (um preservativo da madeira) são usados na polpação (Ali e Sreekrishnan, 2001).

O alto potencial poluidor de efluentes das indústrias de celulose e papel não pode ser mais ignorado. Todavia, a maior preocupação reside no fato de que mesmo após 30 anos de trabalho consistente, um tratamento satisfatório desses efluentes permanece elusivo. Isso acontece devido a duas razões:

1. os processos empregados na polpação bem como no processamento da polpa (incluindo branqueamento) são tão diversos que a composição dos efluentes (em termos

de componentes críticos) é muito diferente e nenhum processo ou combinação de processos pode ser aplicado a todos; e

2. os efluentes invariavelmente contêm quantidades consideráveis de material tóxico aos microorganismos usados no tratamento do efluente e, ou, às espécies presentes no corpo aquífero receptor (Ali e Sreekrishnan, 2001).

Portanto, toxicidade aquática devido aos efluentes de fábricas de polpa e celulose é um problema severo que precisa ser abordado urgentemente em escala mundial. Para qualquer medida de sucesso no tratamento desses efluentes, programas mitigadores devem levar em conta, além do uso de tecnologias mais limpas e alternativas, tecnologias eficientes e viáveis economicamente no tratamento de efluentes. Talvez acima de tudo, agências de pesquisa e reguladoras devem trabalhar em conjunto para fornecer regulações mais realistas e para acelerar a procura por soluções tecnologicamente e economicamente viáveis. A poluição desses efluentes é um problema ambiental complexo; sua solução permanente requer considerações compreensivas do sistema, bem como aproximações multidisciplinares e holísticas (Ali e Sreekrishnan, 2001).

Seria um enorme salto tecnológico e ambiental se a fábrica de papel e celulose pudesse reutilizar toda ou grande parte da água usada nos seus processos. Para realizar tal feito é necessário desenvolver técnicas para reaproveitar a água utilizada nos processos, através da remoção dos seus contaminantes.

A recuperação da água do efluente tem dois principais problemas: o acúmulo de elementos solúveis nas condições alcalinas da polpa marrom, como potássio, cloreto, alumínio e silício; e o acúmulo de elementos dissolvidos nas condições ácidas do processo de branqueamento, e que reprecipitam em condições alcalinas, como o cálcio e o manganês (Gullichsen e Fogelholm, 2000).

O cloreto e o potássio influenciam na eficiência da caldeira de recuperação Kraft, provocando entupimento de passagens gasosas e corrosão de tubulações. A principal fonte de potássio é a madeira, e o cloreto está presente tanto na madeira como na água e nos reagentes químicos como contaminante. Em uma fábrica moderna, a concentração de cloreto e potássio no licor branco não deve exceder 0,2 e 0,4 mol/L, respectivamente. O cálcio vem predominantemente das fibras da madeira. Ele é solúvel em condições ácidas, e depois precipita em ambientes alcalinos, formando depósitos indesejáveis. O manganês catalisa a decomposição rápida do peróxido, diminuindo a eficiência do branqueamento por peróxido de hidrogênio. A concentração máxima desse

elemento deve ser de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  na polpa Kraft. Silício e alumínio entram no sistema principalmente por meio da madeira, e a corrosão nos tubos de evaporação por íons aluminossilicatadas pode se tornar um problema importante. O ferro catalisa a decomposição de peróxidos e o bário forma depósitos indesejáveis de sulfato de bário na planta de branqueamento (Gullichsen e Fogelholm, 2000).

Os AH, conforme visto anteriormente, tem a capacidade de adsorver cátions e moléculas orgânicas com grande eficiência. Um dos principais problemas para a sua utilização é que ele se encontra solúvel no pH ótimo de complexação, quando os grupos funcionais se encontram dissociados e a molécula adquire carga líquida negativa ( $\text{pH} > 4$ ). Existem diversas técnicas que podem ser empregadas para solucionar esse problema, como a sua fixação em biopolímeros (Pandey et al., 2003), na sílica (Yang e Koopal, 1999; Prado et al., 2004), na matriz sol-gel (Armon et al., 2000), sua insolubilização por tratamento térmico (Seki e Suzuki, 1995), seu uso em conjunto com areia coberta por ferro (Lai e Chen, 2001), e com a ultrafiltração (Clark e Lewis, 1998; Wang et al., 2001; Kim et al., 2005; Costa e Pinho, 2005).

Talvez a maior vantagem da utilização de AH sintetizados a partir do carvão vegetal no tratamento de efluentes é sua matéria prima. A madeira é prontamente disponível às fábricas, tornando o CV uma matéria prima mais atraente em relação a outras fontes comerciais de AH, como o carvão mineral e a turfa. Porém, devido à escassez de pesquisas relacionadas à síntese e caracterização do AH do carvão vegetal, a viabilidade econômica e técnica é um grande desafio a ser superado, visto a promissora utilização dessa matéria prima.

O carvão vegetal ativado é eficiente na remoção da cor de tanino e lignina de águas contaminadas (Mohan e Karthikeyan, 1997; Zhang e Chuang, 2001), porém seu custo de produção e regeneração o torna um adsorbente caro, pouco viável economicamente.

## **3) Material e Métodos**

### **3.1) Síntese e Caracterização de Ácidos Húmicos**

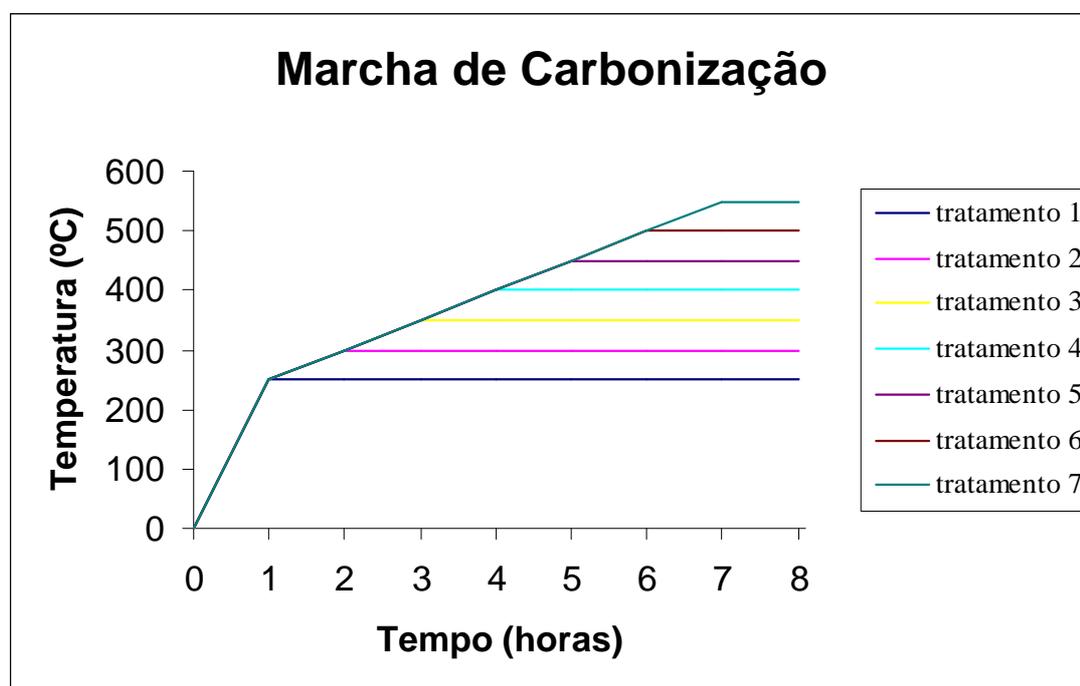
#### **3.1.1) Produção de Carvão Vegetal**

Foram utilizadas duas espécies de eucalipto, *E. saligna* e *E. grandis*, consideradas representativas das principais espécies cultivadas no Brasil para uso nas indústrias siderúrgicas e de celulose e papel, respectivamente. Blocos de madeira com dimensões de 3,0 x 3,0 x 3,0 cm de foram carbonizadas em 8 horas, atingindo sete diferentes temperaturas finais de carbonização, 250-300-350-400-450-500-550 °C (Figura 12). As carbonizações foram realizadas simultaneamente com madeira de aproximadamente sete anos de idade. Foram feitas duas carbonizações para cada tratamento, que posteriormente foram unidas em uma amostra composta por tratamento. Os rendimentos gravimétricos do carvão, liquor pirolenhoso e gases não condensáveis foram determinados.

#### **3.1.2) Oxidação dos carvões**

Os carvões vegetais produzidos em cada tratamento foram pulverizados 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. Foram usadas três repetições para cada tratamento. 0,50 g do carvão seco foi colocado em um balão de 100 mL junto a 20 g de

uma solução de HNO<sub>3</sub> a 25% (m/m). A mistura foi aquecida até a ebulição e mantida sob refluxo por 4 horas.



**Figura 12: Marcha de carbonização utilizada nos sete tratamentos, nas duas espécies de eucalipto estudadas.**

### 3.1.3) Extração do AF1 (livre)

Passadas 12 h após o término do refluxo, o conteúdo do balão foi vertido em um sistema de filtragem a vácuo, utilizando membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm. O volume de filtrado foi completado para 250 mL em um balão volumétrico, de onde foram retiradas alíquotas para a determinação do rendimento. O material retido no filtro foi solubilizado em 80 mL de NaOH a 0,1 mol L<sup>-1</sup> e deixado em repouso por cerca de 10 horas, em tubos de centrífuga.

### 3.1.4) Extração do AF2 (verdadeiro) e extração e fracionamento dos AH

A partir do sólido filtrado e solubilizado em NaOH obtido em 3.1.3., foram extraídos as SH segundo a técnica padrão adotada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), conforme descrito por Swift et al. (1996). O material foi

centrifugado a 10.000 g ( $FCR_{m\acute{e}dia}$ ) por 15 min. O sobrenadante foi filtrado a vácuo, utilizando membrana com diâmetro de poros de 0,45  $\mu\text{m}$ , e imediatamente o pH foi ajustado para 2,0, por gotejamento de solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30% (v/v). Nos tratamentos com maior rendimento de AH, o resíduo foi novamente submetido à extração, da mesma forma, e o sobrenadante juntado ao anterior, ajustando-se imediatamente o pH para 2,0.

O extrato acidificado foi reservado para a precipitação dos AH. Após 12 h, as amostras foram centrifugadas a 5000 g por 5 minutos e o sobrenadante vertido em um filtro a vácuo com membranas com diâmetro de poros de 0,45 $\mu\text{m}$ . O filtrado foi aferido para 250 mL ou 500 mL em balão volumétrico, de onde foram retiradas alíquotas para determinação do teor de C do AF2 (verdadeiro). O que ficou retido no filtro e o restante do tubo de centrífuga foi ressolubilizado em  $\text{NaOH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , e aferido para 250 mL ou 500 mL em balão volumétrico, de onde foram retiradas alíquotas para a determinação do teor de C dos AH. Os AH obtidos foram acidificados novamente para pH 2 e centrifugados após 12 horas. O sobrenadante, incolor, foi descartado por entender que os compostos solúveis de baixo peso molecular semelhantes à fração AF foram extraídos nas etapas anteriores. O material sólido foi transferido para sacolas de celofane de aproximadamente 100 mL e submetidas à diálise com água deionizada em recipiente coletivo de 20 L (20 sacolas por bateria), sendo a água trocada duas vezes ao dia, até que não ocorreu aumento maior que 1  $\mu\text{S}$  na água de diálise 1 h após a troca desta, segundo procedimento adotado por Benites et al. (2005). As amostras foram então congeladas e liofilizadas. Após a liofilização, as amostras de AH foram armazenadas em recipientes de plástico de 5 mL, fechados e conservadas em dessecador.

### **3.1.5) Determinação do Rendimento das SH**

As alíquotas de AF1, AF2 e AH extraídas durante o processo de fracionamento foram oxidadas com dicromato, segundo o método descrito por Yoemans e Bremner (1988) para determinar o teor de C nas amostras. O teor de C nas amostras AF1 e AF2 foram somadas, compondo o teor de C da fração AF.

### **3.1.6) Análise Termogravimétrica**

Curvas termogravimétricas do CV e dos AH foram obtidas utilizando um analisador termogravimétrico (TGA-50 SHIMADZU Thermogravimetric Analyzer). Uma massa de  $3000 \pm 0,2$  mg de cada amostra foi queimada em ambiente estático exposto ao ar. Uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  foi aplicada até a temperatura de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durante o processo de aquecimento, uma parada de secagem foi incluída a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos (Benites et al., 2005). A perda de massa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  foi considerada como teor de umidade, e o resíduo após a queima como teor de cinza. A Perda Por Ignição (PPI) foi definida como a percentagem de perda de massa nos intervalos de  $105 \text{ }^\circ\text{C} - 350 \text{ }^\circ\text{C}$  (PPI 1) e  $350 \text{ }^\circ\text{C} - 650 \text{ }^\circ\text{C}$  (PPI 2), e o Índice Termogravimétrico (ITG) como a relação entre esses dois valores (Benites et al., 2005).

### **3.1.7) Análise Elementar**

A análise elementar do carvão e do AH correspondente foi obtida utilizando um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Analyzer, Perkin Elmer, Inc. Boston, MA, USA). Os valores obtidos para Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) foram corrigidos para a base seca sem cinzas. O Oxigênio (O) foi determinado por diferença. As razões atômicas C/N, H/C e O/C também foram calculadas.

### **3.1.8) FTIR**

O espectro de infravermelho foi obtido utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer FTIR Spectrum 1000 na faixa entre  $4.000-400 \text{ cm}^{-1}$ , com pastilhas KBr (2 mg de AH + 200 mg de KBr). O espectro foi normalizado com a sua divisão pela área integral após a correção da linha de base.

### **3.1.9) MAS $^{13}\text{C}$ RMN**

Devido a aspectos econômicos, apenas os 3 tratamentos com os maiores rendimentos em AH foram submetidos à análise de MAS  $^{13}\text{C}$  RMN. O espectro de RMN do  $^{13}\text{C}$  no estado sólido foi obtido em um espectrômetro Bruker DMX equipado com um magneto de 7.05 T (equivalente à frequência de ressonância de 75.483 MHz para o  $^{13}\text{C}$ ). Utilizou-se uma rotação em torno do ângulo mágico (MAS) de 13 kHz e

uma rampa para a polarização cruzada ( $^{13}\text{C}$  Ramped-CP/MAS NMR). Rotores de zirconia de 4 mm de diâmetro com tampas de Kel-F foram preenchidos com aproximadamente 100 mg de amostra. Utilizaram-se os seguintes parâmetros de aquisição: 1 s de tempo de espera para relaxação, tempo de contato de 2 ms e um desacoplamento com pulsos compostos. As áreas dos picos foram integradas nas seguintes regiões: 0-45 ppm (C alquila), 45-60 ppm (C metoxila, N-alquila), 60-90 ppm (C O-alquila e  $\text{NO}_2$ -alquila), 90-110 ppm (C di-O-alquila), 110-140 ppm (C arila), 140-160 ppm (C O-arila e  $\text{NO}_2$ -arila), 160-180 ppm (C carboxila), 180-220 ppm (C carbonila). As bandas laterais do C arila (-50 e 310 ppm) foram integradas e adicionadas à área do pico central. Para verificar a quantificação relativa de grupos funcionais obtida por polarização cruzada, um experimento de polarização direta (DP/MAS) foi conduzido para o AH mais aromático (500°C). A técnica de DP/MAS evita problemas associadas com a transferência de polarização, que geralmente provoca erros em relação aos grupos funcionais não-protonados, pela excitação direta e a detecção do núcleo de C. No experimento DP/MAS, um pulso de  $^{13}\text{C}$  a 1 ms foi aplicado, correspondendo a um ângulo de pulso de 20°. Como descrito por Botto (2002), isso facilita a redução de tempos de reciclagem de 100s necessários para o relaxamento do núcleo de um pulso de 90°, para 3s de acordo com a relação Earnst-Anderson. A perda da intensidade do sinal resultante para uma determinada análise (65%) é compensada pelo aumento em 30 vezes do número de análises que podem ser realizadas por unidade de tempo. As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas e interpretadas por Patrick G. Hatcher e William C. Hockaday do Departamento de Química, Ohio State University, da cidade de Columbus, Ohio, nos EUA.

### **3.2) Ensaio de Adsorção**

#### **3.2.1) Produção do Carvão**

Para a realização dos ensaios de adsorção, foi utilizado carvão produzido a 450 °C (tratamento 5) por ter o maior rendimento de AH. Madeira de uma espécie híbrida de eucalipto (*E. grandis* x *E. urophylla*) foi carbonizada em 8 horas, atingindo a temperatura final de carbonização de 450 °C, seguindo a marcha de carbonização do tratamento 5. O carvão foi pulverizado, peneirado (200 mesh), e colocado na estufa a 105 °C por cerca de 12 horas para secagem.

### **3.2.2) Preparo do AH**

Uma massa de quarenta gramas do carvão seco foram colocados em um balão de 2000 mL junto a 400 g de uma solução de HNO<sub>3</sub> a 25% (pp). A mistura foi aquecida até a ebulição e mantida sob refluxo por 4 horas. A mistura foi centrifugado a 3000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante foi descartado. O resíduo foi lavado com 1 L de água destilada e novamente centrifugado, descartando o sobrenadante. Foi adicionado NaOH a 0,1mol/L ao material no fundo do tubo de centrífuga, centrifugado, e o sobrenadante (AH) filtrado em filtro a vácuo com membrana de 0,45 µm. O AH foi acidificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para pH ≤ 2, centrifugado novamente, e o sobrenadante descartado. O AH foi armazenado em recipiente hermeticamente vedado, em dessecador.

### **3.2.3) Preparo do Carvão Ativado**

Quarenta gramas do carvão seco foram colocados em um balão de 2000 mL junto a 400 g de uma solução de HNO<sub>3</sub> a 6,5% (pp). A mistura foi aquecida até a ebulição e mantida sob refluxo por 8 horas. Em seguida a mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante foi descartado. O resíduo foi lavado com 1 L de água destilada e novamente centrifugado, descartando o sobrenadante.

### **3.2.4) Preparo das Soluções**

Para os ensaios de adsorção foram escolhidos solutos nas concentrações em que eles normalmente estão presentes em efluentes da máquina de papel, em uma fábrica de celulose. Foram utilizados três cátions: um alcalino-terroso, Ca (II); um metal de transição, Mn (II); e um cátion trivalente, Al (III); além de um composto organoclorado, diclorofenol. Estas soluções foram preparadas a partir de soluções-padrão de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, AlSO<sub>4</sub> e 2,4-diclorofenol na concentração de 1 g L<sup>-1</sup>. Foram preparados dois litros de soluções dos seguintes solutos: Mn (II), Ca (II), Al (III) e 2,4-diclorofenol; nas seguintes concentrações: 4; 60; 100 e 5 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, para o ensaio com AH, e nas concentrações de 5,8; 42; 100; e 14,2, respectivamente, para os ensaios com CV e CA. As concentrações dos solutos foram estipuladas conforme concentrações médias do respectivo soluto no efluente da máquina de papel.

### **3.2.5) Ensaios e Quantificação da Adsorção**

Foram usados dois tratamentos de AH nas concentrações de 200 e 400 mg L<sup>-1</sup>, uma concentração de carvão vegetal moído insolúvel na concentração de 10.000 mg L<sup>-1</sup>, e quatro tratamentos do carvão ativado nas concentrações de 50, 250, 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup>, em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC) com três repetições por tratamento. Cem mL da mistura adsorbato + amostra em pH 4,5 foram agitados por 1 hora simultaneamente. A mistura foi filtrada em filtro a vácuo com membrana de 0,45 µm, e a solução filtrada foi analisada em um espectrofotômetro de absorção atômica Avanta GBC (Analítica) previamente calibrado para quantificar os metais, e um espectrômetro Euroglass ECS 1600 para quantificar o composto organoclorado. Resultados desses ensaios foram submetidos à ANOVA a 5% de probabilidade, e tratamentos com diferenças significativas submetidos ao teste Duncan ao nível de 5% de probabilidade.

## **4) Resultados e Discussão**

### **4.1) Síntese e caracterização de substâncias semelhantes ao AH de carvão de eucalipto**

#### **4.1.1) Produção de Carvão**

Com a elevação da temperatura de carbonização, o rendimento gravimétrico do carvão diminuiu, sendo que do licor pirolenhoso e dos gases não-condensáveis aumentou gradativamente (Tabela 2). Durante o processo de carbonização da madeira, cadeias moleculares são rompidas seguidas por uma volatilização de substâncias orgânicas e processos de policondensação e polimerização (Ponomarenko e Anderson, 2001). Com base em estudos prévios, a conversão da madeira em carvão começa em 200 °C, quando toda a umidade é removida e inicia-se a degradação térmica da celulose e hemicelulose. Nessa temperatura, as perdas chegam a 20 % da massa sólida inicial. Entre 200 e 350 °C, as reações de decomposição aumentam, e as perdas da matriz sólida chegam a 40% da massa inicial. Acima de 350 °C, a perda de massa é muito menor, e a 500 °C o carvão remanescente pesa cerca de 30 % da massa inicial (Oliveira et al., 1982). A carbonização da madeira de eucalipto no presente experimento apresentou a mesma tendência: elevada queda no rendimento de carvão de 300 °C a 350 °C e perda gradual da massa em temperaturas maiores que 350 °C (Tabela 2). O aumento do rendimento de licor pirolenhoso e gases não-condensáveis em maiores temperaturas de carbonização pode ser explicado pelo início das reações de volatilização, promovendo a ruptura de C não-refratário e sua volatilização onde reações secundárias ocorrem,

formando moléculas pequenas não-condensáveis ou moléculas maiores condensáveis, que são constituintes do licor pirolenhoso.

**Tabela 2: Rendimentos gravimétricos (% peso inicial) do processo de carbonização de madeira de eucalipto com diferentes temperaturas finais de carbonização**

Tratamento (°C)	Espécies	Carvão	Licor pirolenhoso	Gases não-condensáveis
300	<i>E. saligna</i>	55,9	31,3	12,8
350		48,2	33,7	18,1
400		43,8	36,4	19,8
450		40,3	39,4	20,3
500		38,8	40,7	20,5
550		36,9	41,0	22,1
300	<i>E. grandis</i>	56,0	30,4	13,6
350		48,6	34,1	17,3
400		42,8	35,5	21,7
450		40,2	39,1	20,7
500		37,8	37,9	24,3
550		36,8	38,0	25,2

Foi observado aumento no teor de C nas amostras de carvão conforme o aumento da temperatura de carbonização, como esperado (Tabela 3). O processo de carbonização concentra C por meio do tratamento térmico em um ambiente sem oxigênio. As porções alifáticas e ricas em O da lignina, hemicelulose e celulose são quase completamente volatilizadas em 500 °C. De acordo com Oliveira et al. (1982), a lignina é quebrada em unidades estruturais, gerando radicais aromáticos livres que reagrupam e reorganizam, formando estruturas aromáticas policondensadas refratárias capazes de resistir à volatilização. Esses rearranjos moleculares do material lenhoso levam ao aumento no teor de C e à queda no teor de O, resultando em um produto final altamente aromático, como indicado pelas razões H/C e O/C (Tabela 3). O teor de N permanece constante e o teor de H decresce gradualmente com o aumento da temperatura de carbonização.

**Tabela 3: Composição elementar e características termogravimétricas de carvão de eucalipto obtido em diferentes temperaturas finais de carbonização**

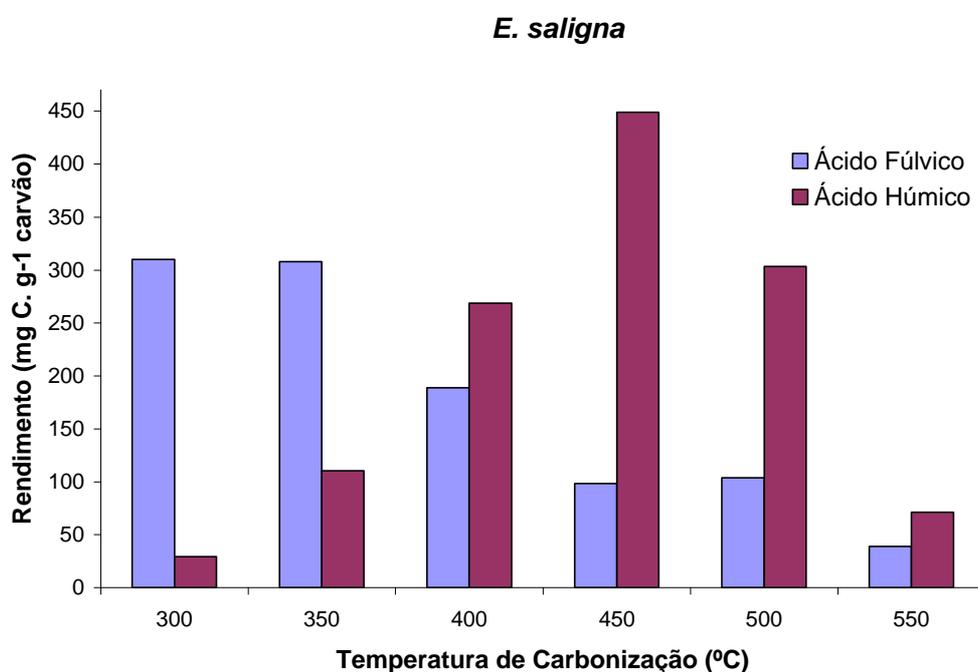
Tratamento (°C)	C	H	N	O	Razão Atômica			Umid. %	Cinza	PPI1 <sup>2</sup> % s. s. c.	PPI2 <sup>3</sup> % s. s. c.
					C:N	H:C	O:C				
<i>Eucalyptus saligna</i>											
300 °C	68,8	3,9	0,2	27,2	479	0,69	0,30	4,3	0,4	22	78
350 °C	71,4	3,6	0,2	24,8	439	0,60	0,26	5,0	1,3	15	85
400 °C	76,9	3,0	0,2	19,9	582	0,46	0,19	7,1	0,2	10	90
450 °C	80,6	3,1	0,2	16,1	511	0,45	0,15	6,4	1,3	5	95
500 °C	88,3	3,0	0,2	8,6	631	0,41	0,07	6,5	0,8	1	99
550 °C	90,0	2,7	0,2	7,2	541	0,36	0,06	5,7	1,4	0	100
<i>Eucalyptus grandis</i>											
300 °C	69,2	3,6	0,1	27,1	705	0,63	0,29	5,3	0,9	20	80
350 °C	70,9	3,4	0,1	25,6	662	0,58	0,27	6,0	0,1	15	85
400 °C	75,9	2,9	0,1	21,1	630	0,46	0,21	6,6	0,8	8	92
450 °C	79,5	2,8	0,2	17,5	629	0,43	0,17	5,9	1,0	4	96
500 °C	87,6	2,8	0,1	9,5	777	0,38	0,08	6,1	2,6	1	99
550 °C	86,0	2,7	0,2	11,2	624	0,37	0,10	6,9	1,1	1	99

<sup>1</sup> base seca sem cinzas; <sup>2</sup> Perda Por Ignição entre 105-350 °C (PPI1); <sup>3</sup> Perda Por Ignição entre 350-650 °C (PPI2).

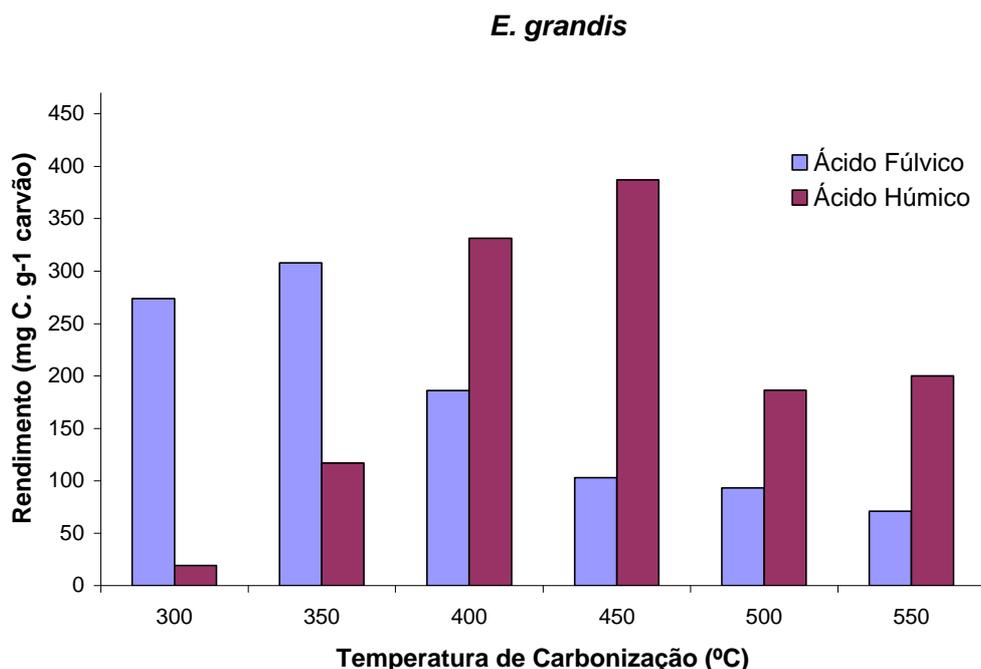
#### 4.1.2) Rendimento de Substâncias Húmicas após a Oxidação Ácida

Os teores de AF e AH extraídos após a oxidação ácida do carvão de *Eucalyptus saligna* e *E. grandis* variaram conforme as temperaturas finais de carbonização (Figuras 13 e 14). O máximo rendimento de AF (AF1 e AF2) foi obtido nas temperaturas de carbonização de 300 e 350 °C. Conforme o aumento da temperatura de carbonização houve um decréscimo no rendimento de AF e um aumento no rendimento de AH, que atingiu o valor máximo a 450 °C. Após essa temperatura (500 e 550 °C), o rendimento de AH diminuiu e de AF atingiu um valor mínimo, resultando em maiores quantidades de carvão recalcitrante após a reação ácida. O carvão produzido a baixas temperaturas (300 e 350 °C) forneceu rendimentos muito baixos de AH (< 150 mg C-HA g<sup>-1</sup> carvão) e a quantidade de AH obtido de carvão de *Eucalyptus grandis* a 300 °C não foi suficiente para caracterização. O mecanismo de formação de AH pode ser atribuído ao grau de condensação aromático nas amostras. O processo de oxidação resulta na quebra

das estruturas menos resistentes no carvão, gerando moléculas menores que podem ser extraídas por um processo de solubilização. Como a oxidação com ácido nítrico concentrado é um tratamento drástico, apenas as estruturas aromáticas condensadas resistem ao rompimento das ligações. Portanto, amostras com pouca condensação aromática serão quebradas em moléculas pequenas e monômeros aromáticos. Amostras com uma elevada condensação aromática resistirão à oxidação nítrica. Os resultados demonstram que em temperaturas de carbonização baixas, a condensação policíclica não ocorreu, ou ocorreu em baixo grau, resultando em um material com estrutura fraca, facilmente degradada pela oxidação ácida em pequenas moléculas. Conseqüentemente, o carvão de baixa temperatura produziu um alto rendimento de AF (>250 mg C-AF g<sup>-1</sup> carvão) com nenhum resíduo de carvão após a extração. O carvão de temperatura alta produziu pouca quantidade de AF, com muito resíduo após a oxidação. No caso do AH, o maior grau de condensação aromática conforme as temperaturas crescentes de carbonização levou à quebra da estrutura do carvão em moléculas grandes, explicando o aumento do rendimento. Em temperaturas de carbonização superiores a 450 °C, a condensação das estruturas policíclicas foi tão intensa que a quantidade de C suscetível ao rompimento diminuiu, resultando em rendimentos decrescentes.



**Figura 13: Rendimento de AH e AF de carvão de *E. saligna* conforme o aumento da temperatura de carbonização, com base no teor de C na SH por grama de carvão (mg C / g de carvão)**



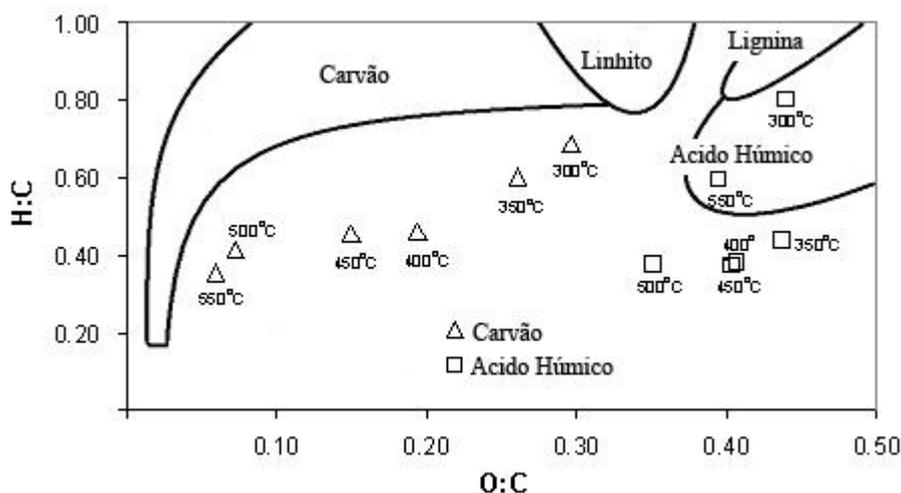
**Figura 14: Rendimento de AH e AF de carvão de *E. grandis* conforme o aumento da temperatura de carbonização, com base no teor de C na SH por grama de carvão (mg C / g de carvão)**

#### 4.1.3) Análise Elementar

O teor de C dos AH extraídos do carvão variou entre os tratamentos e entre as espécies estudadas (Tabela 4). Enquanto AH do solo em geral apresentam teor de C entre 510 e 620 g kg<sup>-1</sup> (McBride, 1994), o AH do carvão vegetal mostrou teores ligeiramente maiores (599-649 g kg<sup>-1</sup>). Alto teor de C também foi obtido em AH extraídos de solos ricos em C pirogênico, variando de 570 a 630 g kg<sup>-1</sup> (Benites et al., 2005), que é típico de material vegetal alterado termicamente (Haumaier e Zech, 1995).

Teores muito baixos de H foram observados em comparação com AH típicos do solo. A razão H/C diminuiu com o aumento da temperatura de carbonização nas amostras de AH e carvões, indicando aumento de estruturas aromáticas policondensadas (Tabela 4). No diagrama Van Krevelen (Figura 15) pode se observar que, com a elevação da temperatura até 400°C, as composições dos carvões seguem a tendência de desidratação. Em temperaturas maiores (> 450 °C), o decréscimo na razão O/C é devido a rearranjos intermoleculares causados pela ruptura das ligações C-C. Ácidos húmicos derivados de altas temperaturas se localizam fora da área normalmente atribuída aos AH do solo, porque mostram razões H/C muito baixas em comparação aos AH naturais do

solo (Figura 15). Benites et al., (2005) encontraram AH com razões O/C e H/C semelhantes em solos ricos em C pirogênicos, localizados na mesma área do diagrama Van Krevelen.



**Figura 15: Detalhe do diagrama Van Krevelen de carvão de *Eucalyptus saligna* e AH derivado de carvão vegetal.**

Os teores de O e N dos AH do carvão, apresentados na Tabela 5, são elevados em relação ao carvão dos quais foram extraídos. Enquanto o teor alto de O deve-se, principalmente, ao aumento de grupos funcionais contendo O introduzidos pela oxidação por ácido nítrico, o aumento do teor de N é devido à incorporação de grupos  $\text{NO}_2$  e, ou,  $\text{NO}_3$  pelo ácido nítrico. A extração alcalina pode ter incorporado O na molécula, porém sua contribuição foi considerada mínima devido ao alto grau de condensação aromático do material e sua resistência às modificações químicas.

**Tabela 4: Composição elementar e características termogravimétricas de AH de carvão de eucalipto obtido em diferentes temperaturas finais de carbonização**

Tratamento (°C)	C	H	N	O	Razão Atômica			Umid. %	Cinza	PPI1 <sup>2</sup> % s. s. c.	PPI2 <sup>3</sup> % s. s. c.	ITG
					C:N	H:C	O:C					
<i>Eucalyptus saligna</i>												
300 °C	58,5	3,9	3,1	34,4	21,8	0,80	0,44	10,0	13,2	34	66	1,9
350 °C	59,9	2,2	3,0	34,9	23,4	0,44	0,44	13,3	0,5	24	76	3,2
400 °C	61,8	2,0	2,7	33,5	26,5	0,38	0,41	14,2	0,3	23	77	3,4
450 °C	62,1	1,9	2,6	33,4	28,3	0,37	0,40	9,9	0,3	22	78	3,6
500 °C	64,9	2,0	2,6	30,4	28,6	0,37	0,35	11,8	1,8	22	78	3,4
550 °C	61,9	3,1	2,5	32,6	29,4	0,59	0,40	9,6	1,7	21	79	3,8

*Eucalyptus grandis*

350 °C	60,1	2,1	3,1	34,7	22,6	0,41	0,43	13,9	2,5	27	73	2,7
400 °C	60,6	1,7	2,6	35,1	26,9	0,33	0,43	13,4	1,8	25	75	3,1
450 °C	63,1	1,5	2,6	32,8	27,9	0,28	0,39	13,0	0,4	21	79	3,8
500 °C	61,2	1,9	2,6	34,4	27,9	0,37	0,42	10,8	1,8	20	80	4,1
550 °C	62,4	1,6	2,6	33,3	27,7	0,32	0,40	12,1	0,1	21	79	3,7

<sup>1</sup> base seca sem cinzas; <sup>2</sup> Perda Por Ignição entre 105-350 °C (PPI1); <sup>3</sup> Perda Por Ignição entre 350-650 °C (PPI2).

Segundo dados apresentados anteriormente (Gao et al., 1999; Masset et al., 2000; García-Mina et al., 2004; e Francioso et al. (2005), os teores de C do AH do carvão vegetal (Tabela 4) foram maiores que os encontrados nos AH da turfa, da leonardito e da linhito. O teor de O foi semelhante ao AH da linhito, e menor do que o AH da leonardito e da turfa. O teor de N foi maior do que os outros AH. O teor de H obtido foi ligeiramente menor do que o AH da linhito e bem menor do que os AH da leonardito e da turfa. A razão C/N foi semelhante aos AH da turfa e bem menor do que os da leonardito e linhito; a razão H/C ligeiramente menor do que os AH da linhito e menor do que os da turfa e do leonardito. A razão O/C também acompanhou a mesma tendência da razão H/C. Comparativamente, o AH do carvão vegetal apresentou composição elementar semelhante ao AH da linhito, especialmente nas temperaturas baixas de carbonização. As principais diferenças entre os AH do carvão vegetal e os outros comparados são o alto teor de N e o baixo teor de O, que pode resultar em maiores quantidades de grupos funcionais contendo NO<sub>2</sub> e, ou, NO<sub>3</sub> e menores quantidades de grupos funcionais contendo O, como carboxilas e fenóis, entre outros. A ausência de enxofre no AH do carvão vegetal é também um aspecto contrastante com os outros AH comparados. Uma das características do carvão vegetal é a ausência de enxofre, volatilizado no processo de carbonização e, portanto, há ausência desse elemento no respectivo AH. Os AH do carvão vegetal têm uma maior aromaticidade do que outros AH, mesmo os de baixas temperaturas de carbonização. Isso se deve ao método de síntese, onde o ácido nítrico concentrado degrada a maior parte do C alifático presente no CV de origem.

#### 4.1.4) Análise Termogravimétrica

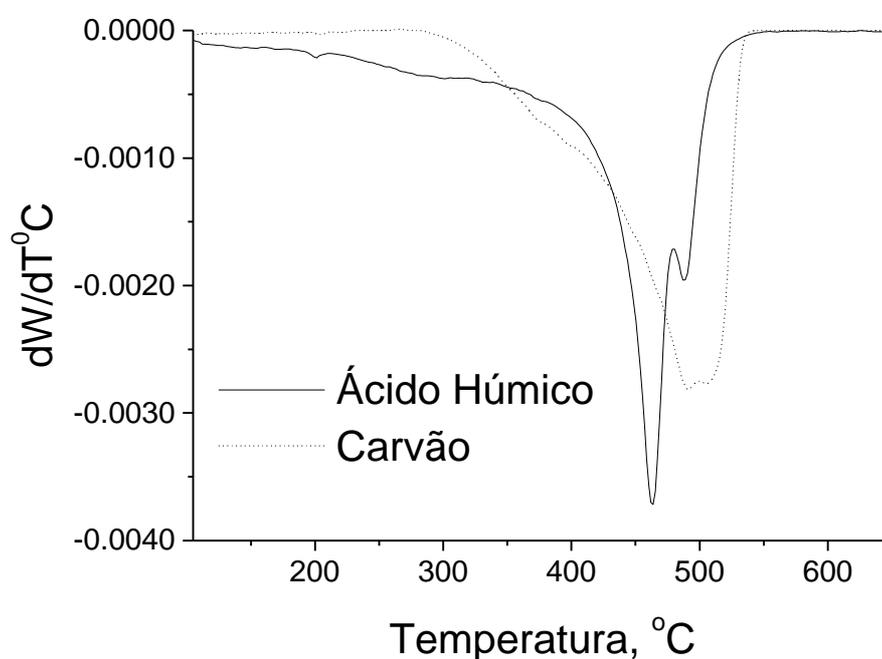
Termogramas de AH do solo geralmente apresentam duas faixas de termo-degradação (Benites et al., 2005). O primeiro evento de queima ocorre entre 105 a 350°C e o segundo entre 350 a 650°C. Geralmente, perda de massa entre 105 to 350°C é atribuída à termo-degradação de grupos alifáticos laterais e grupos funcionais, e a segunda perda à termo-degradação de núcleos aromáticos (Shurygina et al., 1971; Campanella e Tomassetti, 1990, Ibarra et al., 1994). A porcentagem de perda de massa pode ser derivada de cada faixa de temperatura (PPI 1 e PPI 2), onde a relação PPI2/PPI1 (Índice Termogravimétrico, ou ITG) pode ser usada para estimar o grau de aromaticidade do material. Quanto maior o ITG, mais aromático (Benites et al., 2005).

O teor de cinzas do AH de carvão vegetal, representado pelo resíduo após a combustão completa, apresentou valores menores que 20 mg g<sup>-1</sup> (~0,67 % peso inicial do carvão), refletindo a eficiência do processo de desmineralização usado na preparação do AH (Tabela 4).

As primeiras derivadas de termogramas dos AH obtidos de *E. grandis* and *E. saligna* em todos os tratamentos foram muito semelhantes, mostrando um pico de decomposição térmica bem definido no intervalo 450 a 550 °C, e apenas um pico pequeno e largo no intervalo de 105 a 350 °C (Figura 16). O mesmo comportamento termogravimétrico foi observado em AH altamente aromáticos extraídos de solos pretos sobre quartzito (Benites et al., 2005). Porém, quando comparamos o AH ao seu respectivo carvão, uma perda de massa ligeiramente maior na faixa entre 105 e 350 °C foi observado no AH (Tabela 3 e 4). Isso indica que alguns grupos funcionais e outras estruturas de baixa estabilidade térmica foram formados pela ação do ácido nítrico. O evento principal de perda de massa nos termogramas de AH do carvão vegetal está relacionado à degradação dos anéis policíclicos aromáticos, que representam mais que 75% da perda de massa (Tabela 4).

A perda de massa em cada evento variou entre cada AH e seu respectivo carvão de origem (Tabelas 3 e 4) sugerindo uma maior condensação dos anéis policíclicos do carvão em relação ao AH correspondente. O ITG das amostras variou entre 1,9 e 4,1, aumentando conforme a temperatura final de carbonização (Tabela 4). O AH da *E. saligna* produzido a 300 °C mostrou maior taxa de perda de massa entre 105 and 350 °C em comparação ao AH da *E. saligna* de temperaturas maiores. Essa perda de massa é provavelmente devido a degradação térmica de C O-alquila da lignina que resistiu ao

processo de carbonização. Em temperaturas altas acredita-se que o C O-alquila achado na lignina é convertido em estruturas aril-éter durante a produção de carvão vegetal (Baldock and Smernik, 2002). De maneira geral, a termodegradação do AH do carvão vegetal apresentou semelhanças com o termograma do AH do leonardito (Figura 4, Francioso et al., 2005) com um pico forte e bem definido de perda de massa por volta de 450 °C. Porém a perda de massa nesse ponto foi bem maior no AH do carvão vegetal, indicando um maior teor de C aromático.

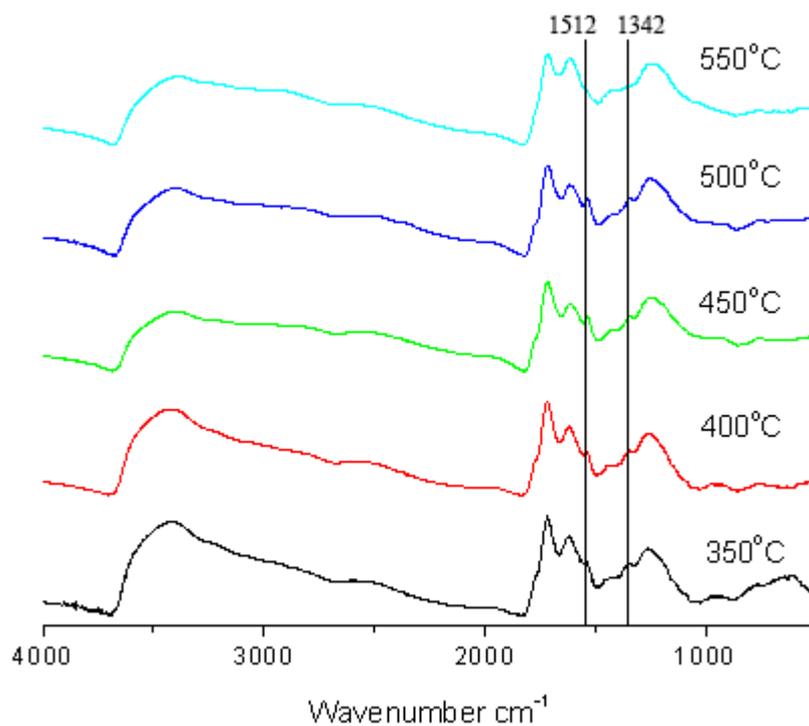


**Figura 16:** Comparação entre a 1ª derivada termograma de um AH extraído do carvão vegetal de *E. saligna* a 450 °C e seu respectivo carvão

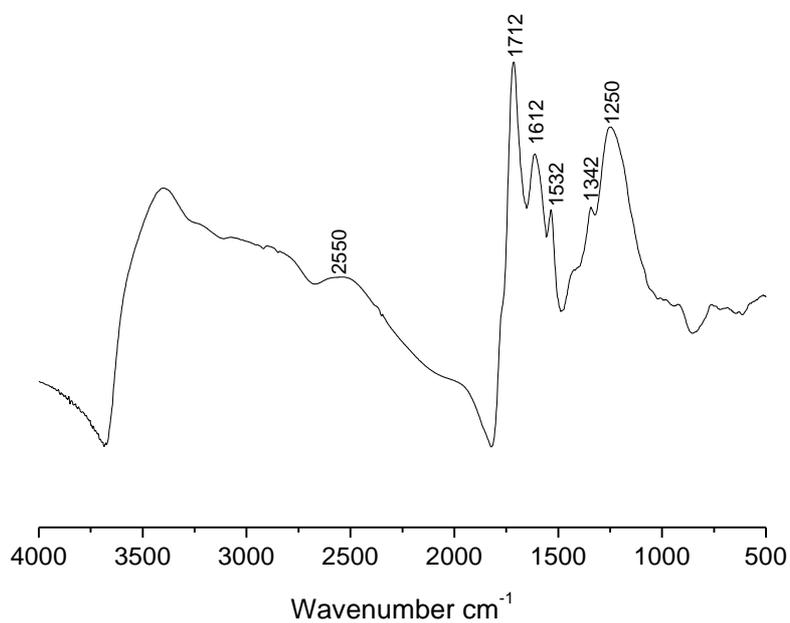
#### 4.1.5) FTIR

Os espectros FTIR (Figuras 17 e 18) do AH de *E. saligna* mostraram uma banda larga de absorção na região de 3.400-3.300  $\text{cm}^{-1}$ , geralmente atribuída ao estiramento de O-H e posteriormente de N-H presente em vários grupos funcionais. Bandas de absorção em 2.920  $\text{cm}^{-1}$  e 2.850  $\text{cm}^{-1}$ , que são geralmente atribuídas ao estiramento do C-H alifático, não estão presentes, sugerindo uma destruição destes componentes

durante o processo de síntese e extração, que está de acordo com a baixa relação H/C. Bandas largas por volta de  $2.550\text{ cm}^{-1}$  são indicativas de grupos carboxílicos protonados (Baes e Bloom, 1989). As bandas fortes observadas a  $1.712\text{ cm}^{-1}$  e  $1.250\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de grupos carboxílicos. A primeira é atribuída ao estiramento do C=O do COOH e outros grupos carbonilas (p.ex. cetonas). A segunda é atribuída ao estiramento do C-O e deformação do O-H de grupos COOH, e estiramento do C-O de fenóis. A banda de absorção para grupos carboxílicos ionizados ocorre em torno de  $1.612\text{ cm}^{-1}$ . A região entre  $1.620$  e  $1.600\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída também às vibrações C=C aromáticos, C=O de cetonas conjugadas e à deformação da água (Stevenson, 1994). De maneira geral, o espectro de AH obtidos do carvão vegetal apresentaram os mesmos picos que AH obtidos do solo (Stevenson and Goh, 1972), e são semelhantes aos AH do tipo A, associado a solos ricos em C pirogênico (Kumada, 1983; Maie et al., 2002). Todos os picos observados estão relacionados aos grupos carboxílicos e à estrutura policíclica aromática, sugerindo um conteúdo baixo de C alifático. A exceção é a presença de bandas de absorção característicos em  $1.532\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação de N-H em amidas secundárias, como as que ocorrem em proteínas e peptídeos, ou ao nitrobenzeno (Mangrich et al., 2000). Normalmente esse pico é encontrado em AH extraído da serapilheira (Kögel et al., 1988) e outros materiais ricos em polissacarídeos como o composto (Niemeyer et al., 1992; Mangrich et al., 2000). O pico a  $1.532\text{ cm}^{-1}$  está associado a um pico em  $1.342\text{ cm}^{-1}$  no espectro do AH de carvão vegetal. Esses picos estão relacionados à formação de grupos funcionais contendo N, provavelmente nitro benzenos, introduzidos pela reação com ácido nítrico. Silverstein et al. (1987) mostra um espectro FTIR de nitrobenzeno demonstrando dois picos fortes a  $1.542$  e  $1.342\text{ cm}^{-1}$ , relacionados às deformações de N-O assimétricos e simétricos, respectivamente. No AH do carvão vegetal formado em temperaturas mais altas ( $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), apenas um ombro a  $1,342\text{ cm}^{-1}$  está presente indicando que o carvão formado a essa temperatura era mais resistente ao tratamento com ácido nítrico. Reações de formação de grupos carboxílicos e nitrobenzênicos em carvão ativado por meio da oxidação com ácido nítrico também foram observadas por Chingombe et al. (2005) (Figura 8).



**Figura 17: Espectros FTIR do AH extraído de carvão vegetal com diferentes temperaturas finais de carbonização, indicando os picos a 1512 e 1342  $\text{cm}^{-1}$**

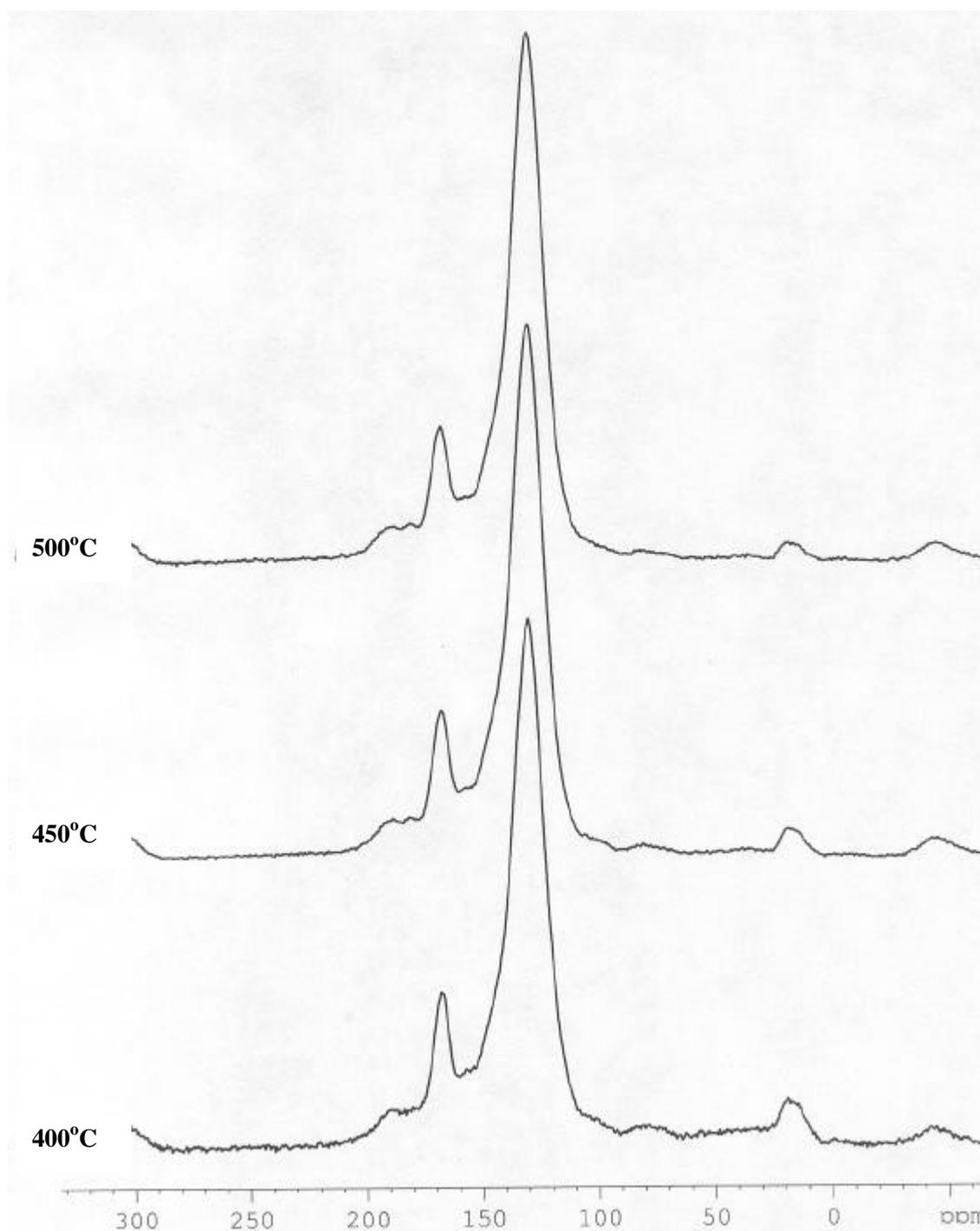


**Figura 18: Espectro FTIR de um AH obtido do carvão vegetal de *Eucalyptus saligna* produzido a 450°C**

#### 4.1.6) $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR

O espectro de ressonância magnética nuclear com polarização cruzada rampeada e rotação em torno do ângulo mágico ( $^{13}\text{C}$  Ramped-CP/MAS NMR) (Figura 19) reforça as informações obtidas pela análise elementar, ITG e dos espectro FTIR. Os AH extraídos do carvão de *E. saligna* produzidos acima de 450 °C consistem de menos de 5,5% de C alifático (0-45 ppm). Similarmente, o C remanescente nos grupos metoxila/N-alquila, O-alquila e di-O-alquila combinados (45-110 ppm) representam menos que 6% do C no AH (Tabela 5). Deve ser levado em consideração que algum sinal nessas regiões pode provir da substituição do C alquila por nitrogênio como resultado da oxidação por ácido nítrico. Além do mais, a aromaticidade total dos AH aumentou conforme o aumento da temperatura de carbonização de 72 % a 450 °C, para 78 % a 500 °C, e finalmente para 80 % a 550 °C. Uma comparação entre espectros NMR de polarização direta e de polarização cruzada das amostras geradas a 500 °C mostra que a distribuição dos grupos funcionais medidas pelas duas técnicas são semelhantes (tabela 5). Como o C aromático determinado por CP/MAS pode ser levemente superestimado em relação à técnica DP/MAS, as pequenas diferenças nas áreas dos picos podem ser devido a erros de faseamento e subtração posterior e não diferenças relacionadas à eficiência das duas técnicas. Portanto, resultados da Ramped-CP/MAS NMR apresentam boas estimativas da quantidade relativa de C aromático nas amostras.

O espectro do AH sintetizado a partir do carvão vegetal assemelha-se com AH de solos vulcânicos (Hatcher et al., 1981; Golchin et al., 1997; Kramer et al., 2004), paleossolos (Schnitzer and Calderoni, 1985), e extratos alcalinos de material carbonizado (Haumaier and Zech, 1995). O espectro é caracterizado por uma predominância de C aromático (110-160 ppm) e carboxílico (160-190 ppm). Em contraste com a maioria dos AH do solo onde o sinal de C alifático abrange uma ampla faixa de alterações químicas (0-50 ppm) com a intensidade centrada em 30 ppm, indicando que cadeias longas de estruturas polimetilênicas são importantes (Wilson, 1987), o pico de C alifático é estreito e centrado em 20 ppm. Isso é típico de substituintes alquilas de cadeia curta, provavelmente grupos metila em anéis aromáticos condensados. O pico dominante na região aromática é semelhante aos espectros obtidos por Chimitdorzhieva et al. (2002) de AH de carvão mineral, aparentando ter uma natureza química similar entre AH extraídos de material com alto grau de condensação aromático.



**Figura 19:** Espectro de  $^{13}\text{C}$  Ramped-CP/MAS NMR do AH obtido de carvão vegetal de *E. saligna* produzido nas temperaturas finais de carbonização de 400, 450 e 500 °C

**Tabela 5: Áreas obtidas da integração dos picos de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR de AH extraídos do carvão de *Eucalyptus saligna* obtidos em diferentes temperaturas finais de carbonização**

Tratamento (C°)	0-45	45-60	60-90	90-110	110-140	140-160	160-180	180-220	
	----- ppm -----								
	% CH	% OCH	% O- alquila	% di-O- alquila	% Ar	% Ar-O	% Carboxila	% Carbonila	% Ar Total
400°C	5.5	1.0	2.6	2.7	57.0	10.3	10.8	5.1	72.3
450°C	3.2	0.5	1.8	2.3	62.4	10.3	10.7	4.0	77.5
500°C	2.2	0.4	1.6	1.4	64.6	10.3	10.4	3.9	80.0
500°C <sup>a</sup>	2.7	0.8	1.9	2.9	64.2	7.4	12.7	2.1	77.5

<sup>a</sup> medido usando polarização direta

## 4.2) Ensaios de Adsorção

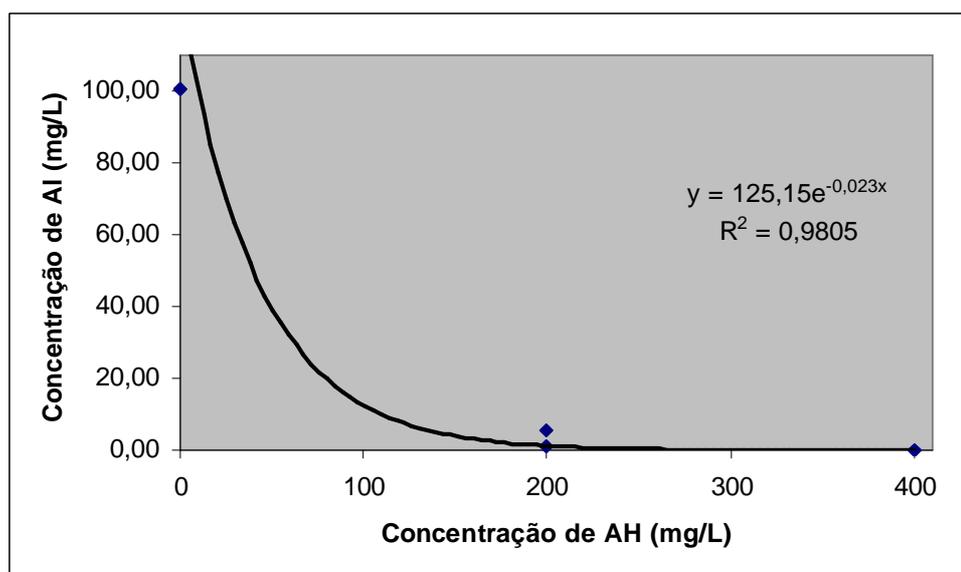
### 4.2.1) Ácido Húmico

Os ensaios de adsorção não mediram o grau de interação adsorbante-soluto, pois a metodologia utilizada não discriminou íons/moléculas livres na solução dos íons/moléculas adsorvidos pelo AH solúvel. Porém, foi observado uma interação entre íons Al (III) e Ca (II) e o AH, tornando este insolúvel e facilmente retirado da solução pelo processo de filtração com membrana 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poros. Íons metálicos podem se ligar aos grupos funcionais dissociados ou não-dissociados, como no caso de interações intrínsecas com troca iônica (Gao et al., 1999; Kislenko e Oliinyk, 2003), resultando na redução da carga e no envelhecimento da molécula de AH (Wang et al, 2001), tornando este insolúvel.

Para o ensaio, foi elaborado um procedimento que consiste na separação de complexos AH-soluto da solução por filtração. Para a filtração ser eficiente e o complexo AH-soluto ficar retido no filtro, era necessário que ele se tornasse insolúvel ou parcialmente insolúvel. Portanto foi escolhido o pH 4,5 para realizar os ensaios de adsorção, pois neste pH alguns grupos carboxílicos se encontram dissociados,

fornecendo cargas negativas à molécula, e o processo de precipitação é facilitado. Um pH mais elevado favoreceria a adsorção (Paulenová et al., 2000; Christl et al., 2001; Christl et al., 2005), porém dificultaria a precipitação, pois o complexo apresenta-se mais solúvel neste pH (Wall e Choppin, 2003). Em pH alto demais, o processo de adsorção pode ser prejudicada por causa da hidrólise da água, provocada por cátions (Sutheimer e Cabaniss, 1997). A força iônica não foi medida, porém, foi considerada alta porque as amostras não foram dialisadas previamente. Quando ela está alta o processo de adsorção é dificultado (Christl et al., 2005), não é afetado, ou é melhorado dependendo do cátion (Tombácz et al., 2000), porém a precipitação do AH é estimulada por causa do efeito de bloqueio de cargas (Wall e Choppin, 2003), especialmente em pH baixo (Evangelou et al., 1999, Tombácz et al., 2000). A força iônica alta também simula as condições salinas encontradas nos efluentes.

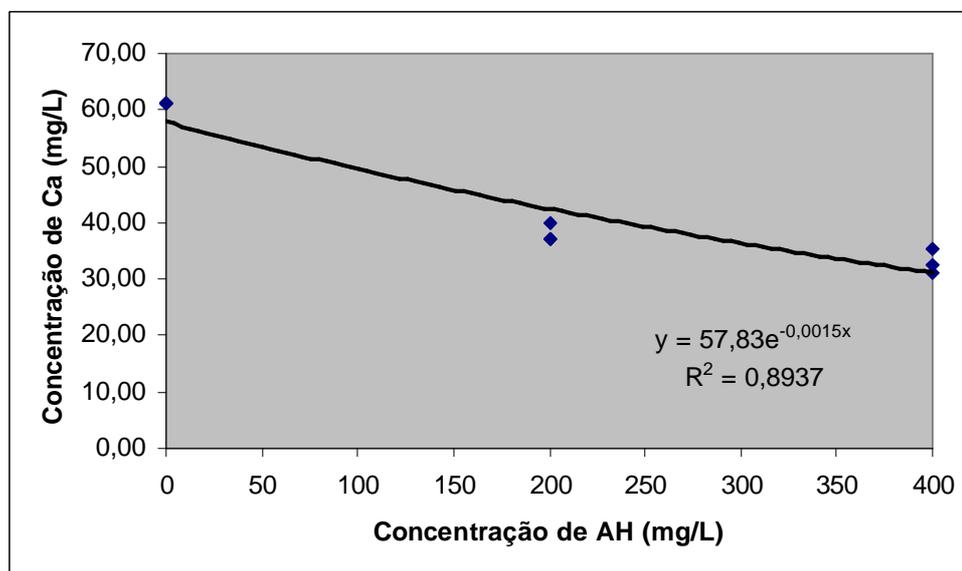
O Al (III) apresentou uma forte interação com o AH, sendo quase totalmente removido na menor concentração de AH (Figura 20). Houve diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre o branco (sem AH) e os tratamentos (com AH), mas não entre as duas concentrações de AH ( $p > 0,05$ ) (Tabela 6). A interação  $Al^{3+}$ -AH foi forte, provocando a floculação imediata do AH, o que foi observado visualmente. Essa interação é bem conhecida (Lu et al., 1999; Kislenco e Oliynyk, 2004; Alfassi, 2004), onde o alumínio flocula AH naturais em pH próximo de 4,5; isso também observado visualmente no AH do carvão vegetal. Além de ocupar cargas do AH, o Al pode ser uma ponte entre duas ou mais moléculas húmicas, favorecendo a quelação intermolecular (Tombácz et al., 2000). Devido à sua precipitação, o fluxo através da membrana se tornou muito mais lento. O filtrado apresentou uma coloração amarelo e amarelo claro nos tratamentos de 200 e 400  $mg.L^{-1}$  respectivamente, indicando que a maior parte do AH ficou retido no filtro. A capacidade que os AH têm de formar complexos estáveis com Al pode ser devido ao seu alto teor de grupos funcionais contendo O (-COOH, fenólico, enólico e OH alcoólico e =C=O). A adsorção de Al pode ocorrer por meio de pontes de H, atração eletrostática (Coulombica), formação de ligação coordenada com um grupo doador simples, e a formação de quelatos. Segundo Lu et al. (1999), a coagulação máxima do AH por Al foi observada em pH 5. A técnica de mistura influencia na reação, na qual adições lentas de AH favorecem a formação de quelatos, e a adição rápida favorece a coprecipitação .



**Figura 20 - Concentração de Al na solução após o tratamento com AH**

O Ca (II) apresentou menor interação como era de se esperar, por ser um íon divalente. Apesar da floculação do AH não ser visível como no caso do Al, uma quantidade substancial do AH ficou retido no filtro, diminuindo o fluxo, com a diminuição do teor de Ca (II) na solução filtrada (Figura 21). Houve diferenças significativas entre o branco (sem AH) e os tratamentos (com AH) ( $p < 0,05$ ) (Tabela 6). A cor do filtrado ficou preta, indicando que uma quantidade expressiva do AH passou pelo filtro. O efeito do cálcio na filtração de AH tem sido observado na literatura, com resultados semelhantes (Wall e Choppin, 2003). A neutralização de cargas negativas pelo Ca leva ao envelhecimento da molécula e a expulsão da água de hidratação. O decréscimo na carga do AH pode levar a uma adsorção à membrana de filtração, por diminuir a barreira eletrostática entre ela e o AH. A influência da carga da membrana pode ser desprezada, já que na ausência do cátion não foi observada a retenção de AH nela. Também, o aumento na força iônica providenciada por soluções de cálcio bloqueia as cargas negativas entre as moléculas de AH, levando a uma menor conformação molecular e uma camada adsorvida mais densa (Clark e Lucas, 1998; Wang et al, 2001). Conforme mencionado anteriormente, Ca (II) é adsorvido fortemente ao AH por meio de uma interação intrínseca com a substituição de prótons (Kislenko e Oliinyk, 2003) onde a contribuição eletrostática na sua adsorção não é tão importante (van den Hoop et al., 1995; Tao et al., 2003), e com isso o efeito Coulombic, que caracteriza a influência da força iônica na adsorção do cátion não deve afetar muito a sua interação com o AH (Hamilton-Taylor et al., 2002). A adição de Ca (II) pode levar à agregação de duas ou

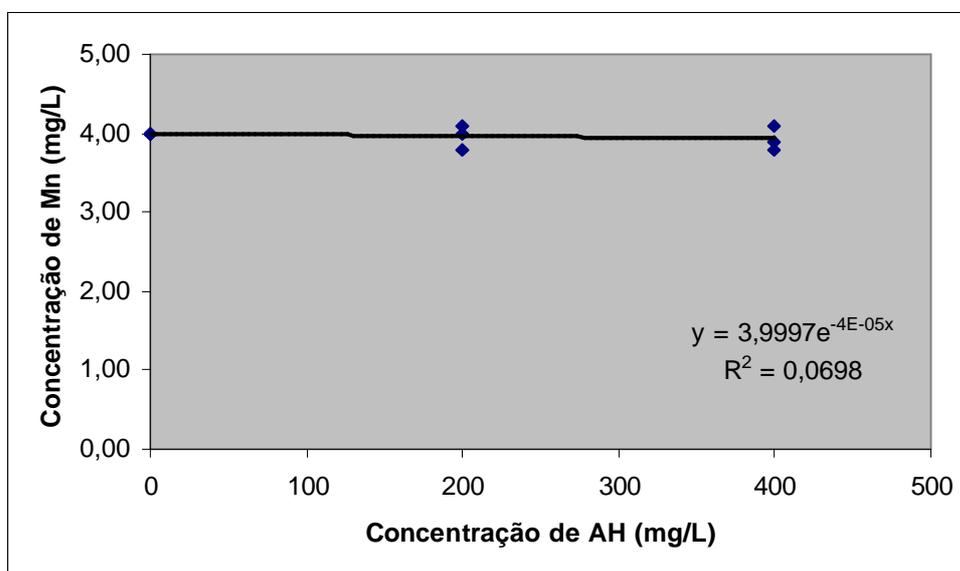
mais moléculas húmicas, formando uma rede de moléculas e aumentando o peso do AH, porém esse efeito é mais pronunciado em meio básico que ácido (Baalousha et al. 2005).



**Figura 21 - Concentração de Ca na solução após o tratamento com AH**

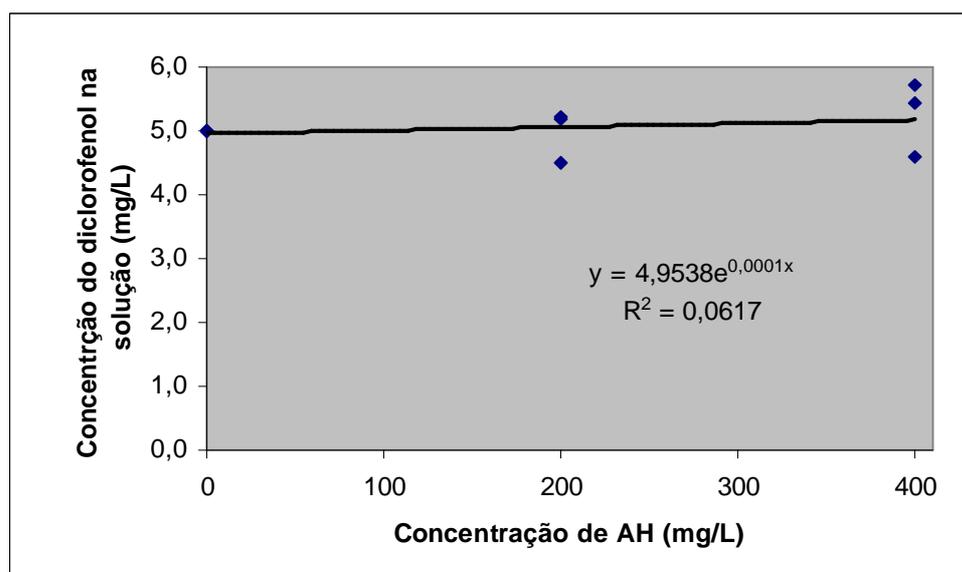
No tratamento com Mn (II), o AH não ficou retido na membrana do filtro conforme constatado visualmente, passando diretamente através deste para o filtrado, que ficou com uma coloração preta. Portanto, o AH não foi capaz de remover o Mn da solução (Figura 22), em que não foram observadas diferenças entre os tratamentos com AH e o branco na concentração de Mn (II) no filtrado ( $p < 0,05$ ) (Tabela 6). Conforme observado na literatura, o Mn não é fortemente adsorvido às SH (Pandey et al., 2000; Linnik, 2003) pois sua interação é de natureza iônica ou não específica (Nakayama et al., 2001). Portanto, sua adsorção é afetada em maior grau pela força iônica da solução (Hamilton-Taylor et al., 2002). Isso pode ter levado a interações mais fracas com o AH, não conseguindo permanecer adsorvido a este ao ser filtrado à vácuo. Como não houve um consumo efetivo das cargas, o AH permaneceu solúvel e não se reteve na membrana do filtro conforme constatado visualmente. Outra explicação pela não-retenção do AH na membrana pode ser dada pela baixa concentração inicial do soluto, já que concentrações saturadas favorecem a formação de complexo e a precipitação do AH-soluto, observado no caso de Ca (II) e Mg (II) (Wall e Choppin, 2003); Pb (II) e Cu (II) (Christl et al., 2001); e o próprio Mn (II), além de diversos outros cátions (Martyniuk et al., 2001). Os resultados obtidos não implicam que o Mn não foi adsorvido ao AH,

apenas que a sua interação nas condições do experimento não levou à precipitação do AH e consequentemente a remoção do cátion da solução.



**Figura 22 - Concentração de Mn na solução após o tratamento com AH**

A interação do diclorofenol com o AH não levou à sua precipitação (Figura 23); o AH passou diretamente através da membrana sem ficar retido, e não houve diferenças entre o branco (sem AH) e os dois tratamentos (com AH) na concentração de diclorofenol no filtrado ( $p < 0,05$ ) (Tabela 6). Fenóis de maneira geral são capazes de formar pontes de hidrogênio através do -OH com outros grupos funcionais negativos (como carboxilas e carbonilas), porém em meio aquoso o fenol não consegue competir com moléculas de água por estes grupos (Franz et al., 2000). Portanto, a interação dominante é a dispersiva, onde o  $pH < 5$  favorece a adsorção do fenol ao AH por este se tornar mais hidrofóbico (Nanny e Maza, 2001). Na interação AH-organoclorado, não ocorre consumo efetivo de cargas do AH pelo diclorofenol, e com isso não há precipitação e retenção na membrana de diâmetro de poro de  $0,45 \mu m$ . A ausência da precipitação com o fenol foi observado também por Nanny e Maza (2001). Dada a natureza aromática dos AH obtidos de CV, é de se esperar que ocorra uma interação forte entre estes e o organoclorado. Resultados obtidos por Nanny e Maza (2001) demonstraram que a porcentagem de aromaticidade dos AH e o pH da solução influenciam na extensão das interações não-covalentes com compostos monoaromáticos, em que aromaticidade maior que 50% favoreceu a adsorção ao AH, e aromaticidades menores eram mais dependentes do pH.



**Figura 22 - Concentração de diclorofenol na solução após o tratamento com AH**

**Tabela 6 - Concentração do soluto no filtrado após a aplicação de AH em duas concentrações e posterior filtragem em membrana com poro de 0,45 mm de diâmetro, em que tratamentos seguidos pela mesma letra não apresentam diferenças significativas pelo teste Duncan (5%).**

Trat. (mg.L <sup>-1</sup> )	Ca	% rem <sup>1</sup>	Mn	% rem	Al	% rem	AOX	% rem		
Testemunha	61,1	a	0	4,0	0	100	a	0	5,0	0
200 (AH)	38,0	b	37,8	4,0	0	3	b	97	5,0	0
400 (AH)	22,6	c	60,0	3,9	0	0	b	100	5,2	0

1 - percentual do soluto removido pelo tratamento

#### **4.2.2) Carvão Vegetal**

A principal vantagem em usar carvão vegetal, tanto o ativado quanto no estado normal, é que ele sempre se encontra insolúvel e, portanto, facilmente retirado do efluente por processo de filtração. A princípio, o pH mais elevado poderia favorecer o processo de adsorção (especialmente dos cátions), mas o mesmo pH do ensaio de adsorção com AH foi mantido (4,5), para efeitos de comparação.

O tratamento com carvão vegetal provocou uma ligeira adsorção do Al (III), Ca (II) e Mn (II) (Tabela 7). Houve diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre os brancos e o tratamento (com CV) pelo teste F, na remoção de Al e Mn, mas não de Ca. O processo

de pulverização do carvão vegetal pode ter gerado carboxilas, fenóis e outros grupos funcionais ácidos hidrofílicos por meio de uma ativação mecânica, como foi observado na trituração do carvão mineral (Turcániová et al., 2000; Turcániová et al., 2004), favorecendo a adsorção dos íons.

O organoclorado foi quase inteiramente retido pelo CV pulverizado, com diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo teste F entre os brancos e o tratamento (com CV) (Tabela 7). A eficiência da adsorção do diclorofenol em comparação aos cátions pelo carvão reforça a diferença das interações entre os dois solutos, e a importância das forças Van Der Waals e as interações dispersivas que ocorrem entre material aromático policondensado e moléculas aromáticas com grupos polares, já que em meio aquoso interações do tipo pontes de H são desprezíveis, como foi observado anteriormente. Porém, não foi possível inferir sobre a influência do efeito físico na sorção do organoclorado, portanto o processo de absorção não pode ser desprezado.

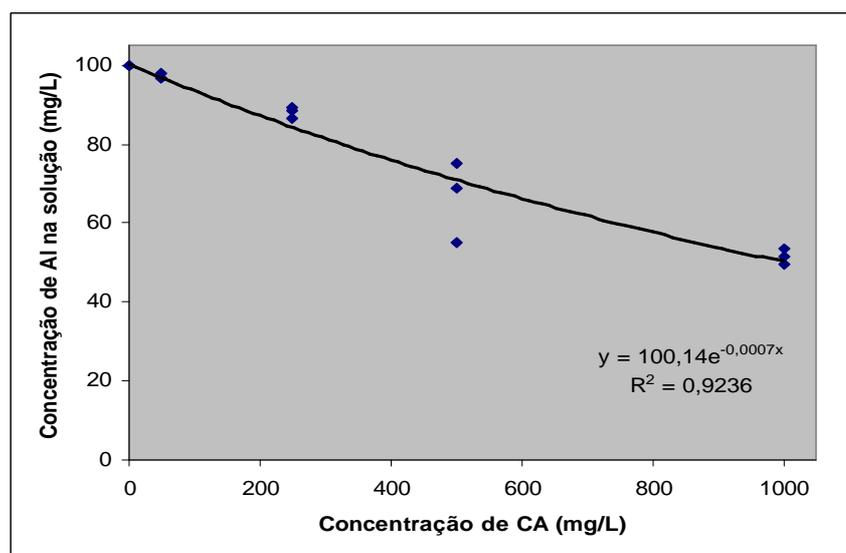
**Tabela 7: Concentração do soluto no filtrado após a aplicação de CV em uma concentração e posterior filtragem em membrana com poro de 0,45 mm de diâmetro**

Trat. (mg.L <sup>-1</sup> )	Ca	% rem <sup>1</sup>	Mn	% rem	Al	% rem	AOX	% rem
Testemunha	42	0	5,8	0	100	0	14,2	0
10000 (CV)	40,7	3,1	4,1	29,3	78	22	0,6	95,8

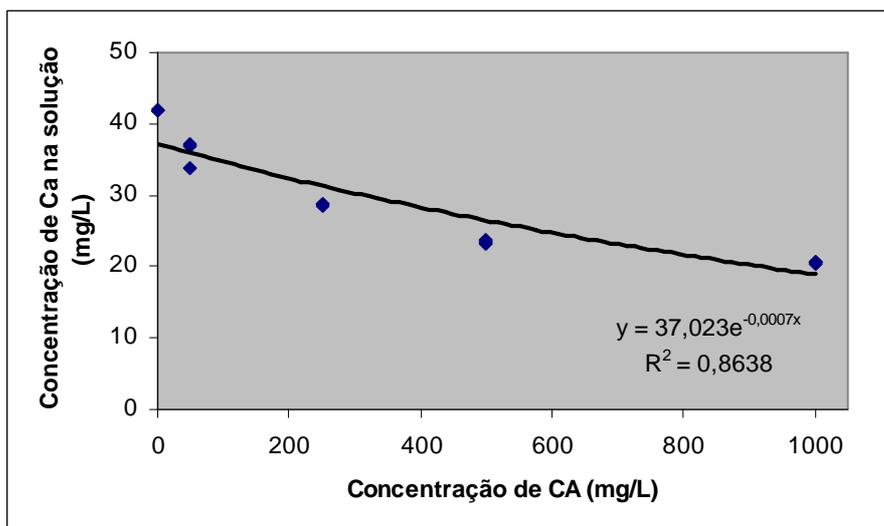
1 - percentual do soluto removido pelo tratamento

A oxidação branda do carvão vegetal por ácido nítrico aumentou a capacidade de adsorção dos cátions em relação ao carvão não tratado (Figuras 23, 24 e 25), resultado da incorporação de grupos funcionais negativos no carvão (Biniak et al., 1999; Franz et al., 2000; Shim et al., 2001; Chingombe et al., 2005). Houve diferenças significativas entre o branco e os tratamentos, ao nível de 5% de probabilidade. O teste Duncan detectou diferenças entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ) (Tabela 8). O ácido nítrico pode ter formado grupos hidrofílicos nas beiradas dos planos basais, como carboxilas, aumentando a carga negativa do material (Biniak et al., 1997; Jia et al., 2002). O aumento na adsorção de cátions após a oxidação nítrica de carvão ativado foi observado por outros pesquisadores (Biniak et al., 1999; Shim et al., 2001; Jia et al., 2002). Grupos funcionais ácidos fracos, como lactonas na superfície do carvão, podem ser importantes

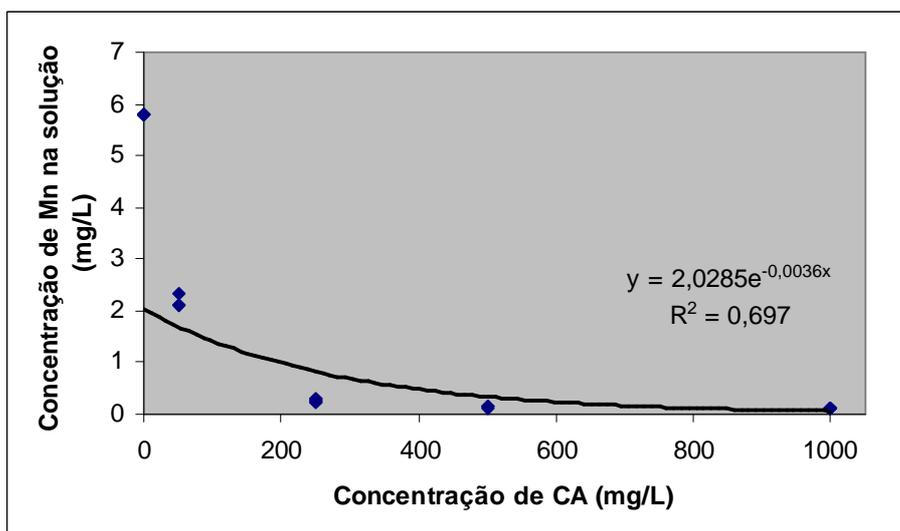
na adsorção de cátions se o pH da solução estiver abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , como foi observado por Shim et al. (2001) ao oxidar o CV por uma solução diluída de ácido nítrico. Segundo Jia et al. (2002), interações específicas (formação de complexos) ou não-específicas (interações van der Waals) podem participar no processo de adsorção. Com a incorporação de grupos funcionais N no carvão ativado, estão presentes grupos ácidos e básicos e, assim, as propriedades de adsorção dependem da contribuição relativa e das propriedades dessas funções. As contribuições relativas dos grupos funcionais e das camadas grafíticas para a carga superficial são importantes. Elas podem ser: (i) grupos funcionais básicos contendo O (pironas e cromenos), (ii) grupos funcionais N protonados, e (iii) camadas grafíticas se comportando como bases de Lewis. A carga superficial do adsorbente e a especiação na solução são afetadas pelo pH da solução, o que influencia a natureza da interação química entre as espécies e os grupos funcionais na superfície do C. Grupos piridínicos são muito mais básicos que grupos pirrólicos e, portanto, estes devem agir como ligantes por meio da formação de espécies superficiais semelhantes a compostos coordenados. Os princípios de ácido/base mole/dura podem ser usados para entender os diferentes graus de adsorção dos cátions de transição e os cátions alcalino-terrosos no CA rico em N. Íons alcalino-terrosos geralmente formam complexos somente com agentes de quelação como éteres coroados (crown ethers). Sendo assim, a presença de grupos funcionais de N no carvão não aumenta a adsorção de Ca (II), o que não é o caso de CA rico em grupos carboxílicos e fenólicos, em que a troca iônica é o principal mecanismo de adsorção (Jia et al., 2002).



**Figura 23 - Concentração de Al na solução após o tratamento com CA**



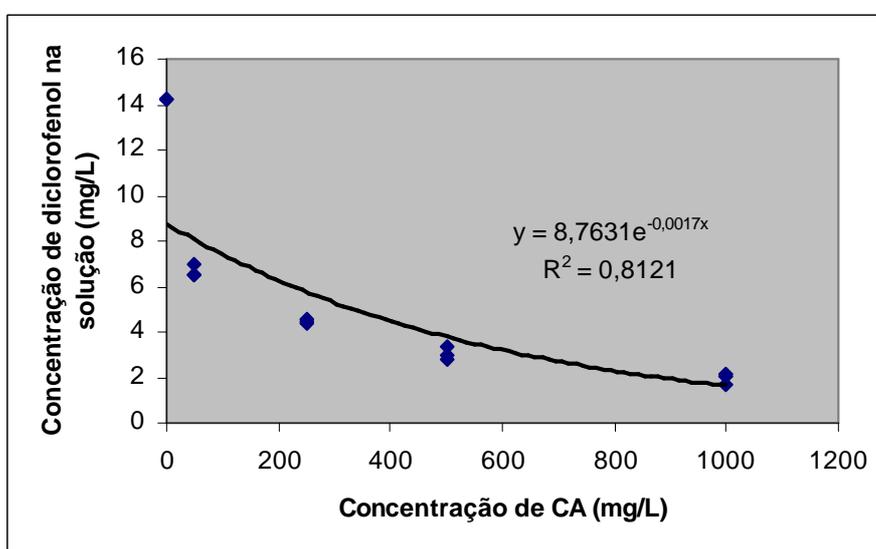
**Figura 24 - Concentração de Ca na solução após o tratamento com CA**



**Figura 25 - Concentração de Mn na solução após o tratamento com CA**

O CA adsorveu o organoclorado, com diferenças significativas entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ) (Tabela 8). O grupo hidroxila (-OH) do organoclorado é um grupo ativador, que empurra elétrons para o anel aromático, deixando-o com uma carga levemente negativa. Grupos contendo oxigênio, como carbonilas, atraem os elétrons do plano basal, tornando-o levemente positivo. Com isso, ocorre uma interação dispersiva entre o diclorofenol e o carvão oxidado. Isotermas de adsorção do fenol mostraram que grupos oxigenados superficiais têm efeito significativo no mecanismo de adsorção de aromáticos aquosos, podendo aumentar a capacidade de adsorção, na ausência da água, pela formação de pontes de H com os aromáticos. Porém, em soluções aquosas as

interações dispersivas são mais importantes, e são influenciadas pela presença dos grupos oxigenados no plano basal do carvão (Franz et al., 2000). A oxidação branda do CV possivelmente não incorporou muitos grupos ácidos, que poderia acarretar no efeito de bloqueio dos microporos e a diminuição da adsorção de diclorofenol (Abe et al., 2000; Franz et al., 2000). Portanto, a concentração do agente oxidante e o tempo de reação são importantes para produzir um carvão com características satisfatórias. Uma elevada densidade de grupos oxigenados poderia prejudicar a adsorção do diclorofenol, e aumentar a adsorção de íons inorgânicos. A finalidade do uso do CA, fabricado pelo processo de oxidação por ácido nítrico, pode determinar o procedimento correto na sua síntese.



**Figura 26 - Concentração de diclorofenol na solução após o tratamento com CA**

**Tabela 8. Concentração do soluto no filtrado após a aplicação de doses crescentes de CA e posterior filtragem em membrana com poro de 0,45 mm de diâmetro, em que tratamentos seguidos pela mesma letra não apresentam diferenças significativas pelo teste Duncan (5%).**

Trat. (mg.L <sup>-1</sup> )	Ca		% rem <sup>1</sup>	Mn		% rem	Al		% rem	organoclorado		% rem
Testemunha	42	a		5,8	a	62,1	100	a		14,2	a	
250	35,9	b	14,5	2,2	b	96,6	97,2	a	2,8	6,7	b	53,0
500	28,7	c	31,7	0,2	c	98,3	88,2	b	11,8	4,4	c	68,7
1000	23,5	d	44,0	0,1	d	98,3	66,5	c	33,5	3,1	d	78,5
5000	20,6	e	51,0	0,1	d	98,3	51,5	d	48,5	2,0	e	86,1

1 - percentual do soluto removido pelo tratamento

## 5) Conclusões

- Substâncias semelhantes a ácidos húmicos e compostos de baixo peso molecular semelhantes à fração AF podem ser extraídos de carvão de eucalipto após oxidação com ácido nítrico concentrado.
- O maior rendimento da fração ácido húmico foi obtido na temperatura de carbonização de 450°C, e da fração AF na temperatura de 300°C.
- A caracterização elementar, espectroscópica e termogravimétrica dos compostos semelhantes a AH extraídos do CV apresentou valores semelhantes à fração AH encontrada em solos ricos em C pirogênico.
- O ácido húmico obtido do carvão de eucalipto teve interações com os solutos estudados semelhantes aos AH pesquisados na literatura. Ele se tornou insolúvel ao interagir com Al e Ca, permitindo sua remoção por filtração a vácuo em membrana com diâmetro de poro de 0,45 µm. Ao interagir com Mn e diclorofenol, não foi observada sua insolubilização.
- O carvão de eucalipto produzido na temperatura de carbonização de 450°C teve uma pequena capacidade de adsorver os íons, e uma alta capacidade de sorver o organoclorado. O mesmo carvão após uma oxidação branda com ácido nítrico teve uma maior capacidade de adsorver os íons, indicando a incorporação de grupos hidrofílicos na sua estrutura.
- Em relação ao organoclorado e o carvão, não ficou claro o grau de participação do processo de absorção, portanto este não pode ser descartado.

- O uso de carvão de eucalipto como matéria prima de substâncias semelhantes aos AH é uma alternativa ao uso de outros materiais não renováveis, porém mais pesquisas devem ser realizadas para viabilizá-lo econômica e tecnicamente.
- O uso de carvão de eucalipto e seus derivados por meio da oxidação com ácido nítrico para fins ambientais pode ser implementado, necessitando de mais pesquisas.

## **6) Sugestões**

O processo de síntese deve ser otimizado e ensaios de adsorção mais complexos devem ser realizados. Deve ser testada em conjunto alguma técnica de fixação do ácido húmico em material sólido para permitir a retirada eficiente do complexo ácido húmico-soluto do efluente, já que o processo de filtração pode ser moroso demais para a realidade de uma fábrica de celulose. Futuras investigações devem focar na possibilidade do tratamento seqüencial do efluente, com a retirada de organoclorados pela adsorção no carvão, e depois a oxidação do complexo carvão-organoclorado para produzir ácido húmico. Ensaios agronômicos também devem ser realizados, já que AH de carvão vegetal e da turfa vêm sendo usados na agricultura no exterior, e recentemente no Brasil. Para tratamentos de efluentes e utilização agronômica, devem ser testados AH de diferentes temperaturas de carbonização, para descobrir a melhor forma de produção do ácido húmico para cada objetivo.

## 7) Referências Bibliográficas

ABRACAVE. **Associação Brasileira de Florestas Renováveis**. Disponível em: <<http://www.abracave.com.br>>. Último acesso: 10 de novembro, 2004.

ABATE, G.; MASINI, J. C. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 262, p. 33-39, 2005.

ABE, M.; KAWASHIMA, K.; KOZAWA, K.; SAKAI, H.; KANEKO K. Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface. **Langmuir**, v. 16, p. 5059-5063, 2000.

ALFASSI, Z. B. On the precipitation of salts/complexes of trivalent cations with humic acid. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 262, n. 1, p. 77-81, 2004.

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 175-196, 2001.

ARMON, R.; ZOLKOV, C.; LAOR Y. Entrapment of humic acid in a sol-gel matrix—a new tool for sorption studies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, p. 95-100, 2000.

- ARSHAD, M.; SCHNITZER, M.; PRESTON, C. Characterization of humic acids of termite mounds and surrounding soils, Kenya. **Geoderma**, v. 42, p. 213-225, 1988.
- AVENA, M. J.; KOOPAL, L. K.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Proton binding to humic acids: electrostatic and intrinsic interactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 217, p. 37-48, 1999.
- BAALOUSHA, M.; MOTELICA-HEINO, M.; COUSTUMER, P. L. Conformation and size of humic substances: effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 2005 (in press).
- BAES, A. U.; BLOOM, P. R. Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. **Soil Science Society America Journal**, v. 53, p. 695-700, 1989.
- BALDOCK, J. A.; NELSON, P. N. Soil Organic Matter. In: M.K. Sumner (Ed.) **Handbook of Soil Science**. CRC Press, Boca Raton, FL. p. B25-B84, 2000.
- BALDOCK, J. A.; SMERNIK, R. J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 1093-1109, 2002.
- BENEDETTI, A.; FIGLIOLIA, A.; IZZA, C.; INDIATI, R.; CANALI, S. Fertilization with NPK and humate NPK: plant yield and nutrient dynamics. **Suelo Y Planta** v. 2, p. 203-214, 1992.
- BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. DE S.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVOTNY, E. H.; REIS, E. L.; KER, J. C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, v. 127, p. 104-113, 2005.

- BINIAK, S.; SZYMANSKI, G.; SIEDLEWSKI, J.; SWIATKOWSKI, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1799-1810, 1997.
- BINIAK, S.; PAKULA, M.; SZYMANSKI, G. S.; SWIATKOWSKI, A. Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper (II) ions from aqueous solution. **Langmuir**, v. 15, p. 6117-6122, 1999.
- BOTTO, R. E. Optimization of sensitivity in pulsed  $^{13}\text{C}$  NMR of coals. **Energy & Fuels**, v.16, p. 925-927, 2003.
- BRADLEY, P. M.; CHPAELLE, F, H.; LOVLEY, D. R. Humic acids as electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of vinyl chloride and dichloroethene. **Applied And Environmental Microbiology**, p. 3102–3105, 1998.
- BRITO, J. O. Fuelwood utilization in brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 12, n. 1, p. 69-74, 1997.
- BURBA, P.; JAKUBOWSKI, B.; KUCKUK, R.; KÜLLMER, K.; HEUMANN, K. G. Characterization of aquatic humic substances and their metal complexes by immobilized metal-chelate affinity chromatography on iron(III)-loaded ion exchangers. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 368, p. 689–696, 2000.
- BROWNE, F. L.; TANG, W. K. Thermogravimetric and differential thermal analysis of wood treated with inorganic salts during pyrolysis. **Fire Research Abstracts and Review**, v. 4, p. 76-91, 1962.
- CAMPANELLA, L.; TOMASSETTI, M. Thermogravimetric and IR analysis of different extracts of humic substances. **Thermochimica Acta**, v. 170, p. 67-80, 1990.
- CHIMITDORZHIEVA, G. D.; ANDREEVA, D. B.; KORSUNOV, V. M. Humic acids of low peat and brown coal. **Doklady Biochemistry and Biophysics**, v. 384, p. 189–192, 2002.

- CHINGOMBE, P.; SAHA B.; WAKEMAN, R. J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. **Carbon**, 2005 (in press).
- CHRISTL, I.; KRETZSCHMAR, R. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 1. Proton binding. **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 2505-2511, 2001.
- CHRISTL, I.; MILNE, C. J.; KINNIBURGH, D. G.; KRETZSCHMAR, R. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 2. Metal binding. **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 2512-2517, 2001.
- CHRISTL, I.; METZGER, A.; HEIDMANN, I.; KRETZSCHMAR, R. Effect of humic and fulvic acid concentrations and ionic strength on copper and lead binding. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 5319-5326, 2005.
- CLARK, M. M.; LUCAS, P. Diffusion and partitioning of humic acid in a porous ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 143, p. 13-25, 1998.
- CONTE, P.; ZENA, A.; PILIDIS, G.; PICCOLO, A. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. **Environmental Pollution**, v. 112, p. 27-31, 2001.
- COSTA, A. R.; DE PINHO, M. N. Effect of membrane pore size and solution chemistry on the ultrafiltration of humic substances solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 255, p. 49-56, 2005.
- COZZOLINO, A.; PICCOLO, A. Polymerization of dissolved humic substances catalyzed by peroxidase. Effects of pH and humic composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 281-294, 2002.

- DATTA, A.; SANYAL, S. K.; SAHA, S. A study on natural and synthetic humic acids and their complexing ability towards cadmium. **Plant and Soil**, v. 235, p. 115-125, 2001.
- EVANGELOU, V. P.; MARSI, M.; VANDIVIERE, M. M. Stability of Ca<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> illite-humic complexes and pH influence. **Plant and Soil**, v. 213, p. 63-74, 1999.
- FEARNSIDE, P. M. Forests and global warming mitigation in Brazil: opportunities in the Brazilian forest sector for responses to global warming under the “clean development mechanism”. **Biomass and Bioenergy**, v. 16, p. 171-189, 1999.
- FRANCIOSO, O.; MONTECCHIO, D.; GIOACCHINI, P.; CIAVATTA, C. Thermal analysis (TG–DTA) and isotopic characterization (<sup>13</sup>C–<sup>15</sup>N) of humic acids from different origins. **Applied Geochemistry**, v. 20, p. 537–544, 2005.
- FRANZ, M.; ARAFAT, H. A.; PINTO, N. G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. **Carbon**, v. 38, p. 1807–1819, 2000.
- FUKUSHIMA, M.; TATSUMI, K. Functionalities of humic acid for the remedial processes of organic pollutants. **Analytical Sciences**, v. 17 (supplement), 2001.
- GAO, K.; PEARCE, J.; JONES, J.; TAYLOR, C.; TAYLOR, C. Interaction between peat, humic acid and aqueous metal ions. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 21, p. 13–26, 1999.
- GARCÍA-MINA, J. M.; ANTOLÍN, M. C.; SANCHEZ-DIAZ, M. Metal-humic complexes and plant micronutrient uptake: a study based on different plant species cultivated in diverse soil types. **Plant and Soil**, v. 258, p. 57-68, 2004.
- GENSEMER, R. W.; DIXON, D. G.; GREENBERG, B. M. Amelioration of the photo-induced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons by a commercial humic acid. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 39, p. 57-64, 1998.

- GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 669-678, 2000.
- GOLCHIN, A.; CLARKE, P.; BALDOCK, J. A.; HIGASHI, T.; SHJEMSTAD, J. O.; OADES, J. M. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter in a volcanic ash soil as shown by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy: I whole soil and humic acid fraction. **Geoderma**, v. 76, p. 155-174, 1997.
- GU, B.; CHEN, J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 19, p. 3575-3582, 2003.
- GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. **Chemical Pulping**, v2. p. B455-B 465. Fapet Oy, Helsinki. 2000.
- HAMILTON-TAYLOR, J.; POSTILL, A. S.; TIPPING, E.; HARPER, M. P. Laboratory measurements and modeling of metal-humic interactions under estuarine conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 3, p. 403-415, 2002.
- HATCHER, P.; SCHNITZER, M.; DENNIS, L. W.; MACIEL, G. E.; Aromaticity of soil humic substances in soils. **Soil Science Society American Journal**, v. 45, p. 1089-1094, 1981.
- HAUMAIER, L.; ZECH, W. Black carbon – possible source of highly aromatic components of soil humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 23, p. 191-196, 1995.
- HERLING, J. G.; MOREL, F. M. M. Humic acid complexation of calcium and copper **Environmental Science Technology**, v. 22, p. 1234-1237, 1988.
- VAN DEN HOOP, M. A. G. T.; VAN LEEUWEN, H. P.; PINHEIRO, J. P.; MOTA, A. M.; GONÇALVES, M. DE L. S. Voltammetric analysis of the competition between

- calcium and heavy metals for complexation by humic material. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 95, p. 305-313, 1995.
- HUANG, W.; PENG, P.; YU, Z.; FU, J. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 955-972, 2003.
- 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.
- JIA, Y. F.; XIAO, B.; THOMAS, K. M. Adsorption of metal ions on nitrogen surface functional groups in activated carbons. **Langmuir**, v. 18, p. 470-478, 2002.
- KAMEGAWA, K.; NISHIKUBO, K. M.; ADACHI, Y.; YOSHIDA, H; Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds. **Carbon**, v. 40, p. 1447-1455, 2002.
- KEUM, Y. S.; LI, Q. X. Copper dissociation as a mechanism of fungal laccase denaturation by humic acid. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 64, p. 588-592, 2004.
- KISLENKO, V. N.; OLIINYK, L. P. Binding of copper (II), cobalt (II), and nickel (II) cations with humic acids and their sodium salts in aqueous media. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 1962-1964, 2003.
- KISLENKO, V. N.; OLIINYK, L. P. Treatment of humic acids with ferric, aluminum, and chromium ions in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 388-393, 2004.
- KRAMER, R. W.; KUJAWINSKI, E. B.; HATCHER, P. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by Fourier transform ion

- cyclotron resonance mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 12, p. 3387-3395, 2004.
- KUCERIK, J.; KOVAR, J.; PEKAR, M. Thermoanalytical investigations of lignite humic acid fractions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 55-65, 2004.
- KUMADA, K. Carbonaceous materials as a possible source of soil humus. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 29, n. 3, p. 383-386, 1983.
- LAI, C. H.; CHEN, C.Y. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated media. **Chemosphere**, v. 44, p. 1177-1184, 2001.
- LÁNYI, K. Assessment of the relations between the spectroscopic characteristics of soils and their ability to adsorb organic pollutants. **Microchemical Journal**, v. 79, p. 249-256, 2005.
- LEENHEER, J. A.; WERSHAW, R. L.; BROWN, G. K.; REDDY, M. M. Characterization and diagenesis of strong-acid carboxyl groups in humic substances. **Applied Geochemistry**, v. 8, p. 471-482, 2003.
- LINNIK, P. N. Complexation as the most important factor in the fate and transport of heavy metals in the Dnieper water bodies. **Anal Bioanal Chemistry**, v. 376, p. 405-412, 2003.
- LU, X.; CHEN, Z.; YANG, X. Spectroscopic study of Aluminium speciation in removing humic substances by Al coagulation. **Water Research**, v. 33, n. 15, p. 3271-3280, 1999.
- LIU, C.; HUANG, P. M. Role of hydroxy-aluminosilicate ions (proto-imogolite sol) in the formation of humic substances. **Organic Geochemistry**, v. 33, p.295-305, 2002.

- MADARI, B.; BENITES, V.M.; CUNHA, T.J.F. Chapter 21: The effect of management on the fertility of Amazonian dark earth soils. In: Lehmann, J., Kern, D.C., Glaser, B., Woods, W.I. (eds) **Amazonian Dark Earths. Origin, Properties, Management**. Kluwer: Dordrecht, pp. 407-432, 2003.
- MAIE, N.; WATANABE, A.; HAYAMIZU, K.; KIMURA, M. Comparison of chemical characteristics of Type A humic acids extracted from subsoils of paddy fields and surface ando soils. **Geoderma**, v. 109, p. 1-19, 2002.
- MANGRICH, A. S.; LOBO, M. A.; TANCK, C. B.; WYPYCH, F.; TOLEDO, E. B. S.; GUIMARAES, E. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part I. Correlation between chemical, thermal and FTIR spectroscopic analyses of four humic acids from earthworm-composted animal manure. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 2, p. 164-169, 2000.
- MARTYNIUK, H.; WIKOWSKA, J.; LIPMAN, J. The study of influence of metal ions on thermal decomposition of humic acids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, p. 711-721, 2001.
- MASSET, S.; MONTEIL-RIVERA, F.; DUPONT, L.; DUMONCEAU, J.; APLINCOURT, M. Influence of humic acid on sorption of Co(II), Sr(II), and Se(IV) on goethite. **Agronomie**, v. 20, p. 525-535, 2000.
- MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. Oxford University press, New York, 406p, 1994
- MILNE, C. J.; KRINNIBURGH, D. G.; DE WIT, J. C. M.; VAN RIEMSDUK, W. H.; KOOPAL L. K. Analysis of metal ion binding by a peat HA using a simple electrostatic model. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 448-460, 1995.

- MOHAN, S. V.; KARTHIKEYAN, J. Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal. **Environmental Pollution**, v. 97, n. 1-2, p. 183-187, 1997.
- NAKAYAMA, M.; FUJIYOSHI, R.; SAWAMURA, S. Humic acids as a scavenger of manganese (II) and zinc (II) in soil environment using a radiotracer technique. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 250, n. 3, p. 433-436, 2001.
- NAM, K.; KIM, J. Y. Role of loosely bound humic substances and humin in the bioavailability of phenanthrene aged in the soil. **Environmental Pollution**, v. 118, p. 427-433, 2002.
- NANNY, M. A.; MAZA, J. P. Noncovalent interactions between monoaromatic compounds and dissolved humic acids: a deuterium nmr t1 relaxation study. **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 379-384, 2001.
- NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J. M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. **Soil Science Society American Journal**, v. 56, p. 135-140, 1992.
- OLIVEIRA, J. B.; VIERA FILHO, A.; MENDES, M. G.; GOMES, P. A. Produção de carvão vegetal: aspectos técnicos. In: Oliveira, J.B. (Ed.) **Produção e Utilização de Carvão Vegetal**. CETEC, Belo Horizonte. p. 59-74, 1982.
- PANDEY, A. K.; PANDEY, S. D.; MISRA, V.; DEVI, S. Role of free radicals in the binding of organochlorine pesticides and heavy metals with humic acids. **The Science of the Total Environment**, v. 231, p. 125-133, 1999.
- PANDEY, A, K.; PANDEY, S. D.; MISRA, V. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 47, p. 195-200, 2000.

- PANDEY, A. K.; PANDEY, S. D.; MISRA, V.; DEVI, S. Role of humic acid entrapped calcium alginate beads in removal of heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 177-181, 2003.
- PARK, J. W.; DEC, J.; KIM, J. E.; BOLLAG, J. M. Dehalogenation of xenobiotics as a consequence of binding to humic materials. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 38, p. 405-410, 2000.
- PAULENOVÁ, A.; RAJEC, P.; ZEMBERYOVÁ, M.; SASKÖIOVÁ, G.; VISACKÝ, V. Strontium and Calcium complexation by humic acid. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 246, n. 3, p. 623-628, 2000.
- PICCOLO, A.; PIETRAMELLARA, G.; MBAGWU, J. S. C. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability. **Geoderma**, v.75, p. 267-277, 1997a.
- PICCOLO, A.; PIETRAMELLARA, G.; MBAGWU, J. S. C.; Reduction in soil loss from erosion-susceptible soils amended with humic substances from oxidized coal. **Soil Technology** v.10, p. 235-245, 1997b.
- PINHEIRO, J. P.; MOTA, A. M.; BENEDETTI, M. F. Effect of aluminum competition on lead and cadmium binding to humic acids at variable ionic strength. **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 5137-5143, 2000.
- PONOMARENKO, E. V.; ANDERSON, D. W. Importance of charred organic matter in Black Chernozem soils of Saskatchewan. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 81, p. 285-297, 2001.
- PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Humic acid-divalent cation interactions. **Thermochimica Acta**, v. 405, p. 287-292, 2003.
- PRADO, A. G. S.; MIRANDA, B. S.; DIAS, J. A. Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 242, p. 137-143, 2004.

- PROSEN, H.; ZUPANCIC-KRALJ, L. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. **Environmental Pollution**, v. 133, p. 517-529, 2005.
- RADOVIC, L. R.; SILVA, I. F.; UME, J. I.; MENBNDEZ, J. A.; LEON Y LEON, C. A.; SCARONI, A. W. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron- withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1339-1348, 1997.
- 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.
- RISMAYANI, S.; FUKUSHIMA, M.; SAWADA, A.; ICHIKAWA, H.; TATSUMI K. Effects of peat humic acids on the catalytic oxidation of pentachlorophenol using metalloporphyrins and metallophthalocyanines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 217, p. 13–19, 2004
- RITCHIE, J. D.; PERDUE, E. M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 1, p. 85-96, 2003.
- SCHMIDT, E. M.; SKJEMSTAD, J. O.; GLASER, B.; KNICKER, H.; KÖGEL-KNABER, I. Detection of charred organic matter in soils from a Neolithic settlement in Southern Bavaria, Germany. **Geoderma**, v. 107, p. 71-91, 2002.
- SCHNITZER, M.; CALDERONI, G. Some chemical characteristics of paleosol humic acids. **Chemical Geology**, v. 53, p. 175-184, 1985.
- SEKI, H.; SUZUKI, A. Absorption of heavy metal ions onto insolubilized humic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 171, p. 490-494, 1995.

- SEKI, H.; SUZUKI, A. A new method for the removal of toxic metal ions from acid-sensitive biomaterial. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 190, p. 206-211, 1997.
- SHIM, J. W.; PARK, S. J.; RYU, S. K. Effect of modification with HNO and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. **Carbon**, v. 39, p. 1635-1642, 2001.
- 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.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, New York. 301p. 1987.
- SIMON, E.; WELLER, M. G.; NIESSNER, R. Characterization of a covalent triazine-humic acid conjugate by gas chromatography. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, p. 824-826, 1998.
- STEVENSON, F. J.; GOH, K. M. Infrared spectra of humic acids and related substances. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, v. 35, p. 471-483, 1972.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: Genesis, composition and reactions**. 2<sup>nd</sup> edition. John Wiley, New York. 443p, 1994.
- SUTHEIMER, S. H.; CABANISS, S. E. Aluminum binding to humic substances determined by high performance cation exchange chromatography. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 1, p. 1-9, 1997.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: Sparks et al. (Eds.) **Methods of soil analysis** Part 3: Chemical methods. SSSA, Madison. pp. 1011-1020, 1996.

- TAO, Z. Y.; GUO, Z. J.; DONG, W. M. Use of ion exchange for the determination of stability constants of metal-humic substance complexes. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 256, n. 3, p. 575-580, 2003.
- TIPPING, E.; REY-CASTRO, C.; BRYAN, S. E.; HAMILTON-TAYLOR, J. Al (III) and Fé (III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 18, p. 3211–3224, 2002.
- TOMBÁ CZ, E.; DOBOS, A. Â.; SZEKERES, M.; NARRES, H. D.; KLUMPP, E.; DÉKÁ NY, I. Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide. **Colloid Polymer Science**, v. 278, p.337-345, 2000.
- TSIRIDISA, V.; PETALAA, M.; SAMARASC, P.; HADJISPYROUD, S.; SAKELLAROPOULOSA, G.; KUNGOLOSE, A. Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2005 (in press).
- TURCÁ NIOVÁ, L.; SKVARLA, J.; BALAZ, P. A. contribution to the mechanism of formation of humic acids in coal. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 8, n. 58, 2000.
- TURCÁ NIOVÁ, L.; KÁDÁ ROVÁ, J.; IMRICH, P.; LIPTAJ, T.; VIDLÁ R, J.; VASEK, J.; FOLDYNA, F.; SITEK, J.; BALÁ Z, P. Reactivity of mechanical activated coals for special utilization. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5467-5470, 2004.
- UHLE, M. E.; CHIN, Y. P.; AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M. Binding of polychlorinated biphenyls to aquatic humic substances: the role of substrate and sorbate properties on partitioning. **Environmental Science Technology**, v. 33, p. 2715-2718, 1999.

- VERHEYEN, V.; RATHBONE, R.; JAGTOYEN, M.; FRANK, D. Activated extrudates by oxidation and koh activation of bituminous coal. **Carbon**, v. 33, n. 6, p. 763-772, 1995.
- WALL, N. A.; CHOPPIN, G. R. Humic acids coagulation: influence of divalent cations **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 1573-1582, 2003.
- WILSON, M. NMR techniques and applications in geochemistry and soil chemistry. Pergamon Press, Oxford. pp. 199-214. 1987.
- WOODS, W. I.; MCCANN, J. M. El origen y persistencia de las tierras negras de la Amazonía. In: Hiraoka, M.; Mora, S (eds.) **Desarrollo Sostenible en la Amazonía**. Abya-Yala: Quito, pp. 23-30, 2001.
- WU, W. Z.; XU, Y.; SCHRAMM, K. W.; KETTRUP, A. Effect of natural dissolved humic material on bioavailability and acute toxicity of fenprothrin to the grass carp, *Ctenopharyngodon idellus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 42, p. 203-206, 1999.
- XING, B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 303-309, 2001.
- XU, D.; XU, Z.; ZHU, S.; CAO, Y.; WANG, Y.; DU, X.; GU, Q.; LI, F. Adsorption behavior of herbicide butachlor on typical soils in China and humic acids from the soil samples. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 5, p. 1111-1121, 2005a.
- XU, Z.; HUANG, M.; GU, Q.; WANG, Y.; CAO, Y.; DU, X.; XU, D.; HUANG, Q.; LI, F. Competitive sorption behavior of copper(II) and herbicide propisochlor on humic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 422-427, 2005b.
- YANG, Y. H.; KOOPAL, L. K. Immobilisation of humic acids and binding of nitrophenol to immobilised humics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 151, p. 201-212, 1999.

- YOON, S. J.; DIENER, L. M.; BLOOM, P. R.; NATER, E. A.; BLEAM, W. F. X-ray absorption studies of  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  binding sites in humic substances. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 5, p. 1111-1121, 2005.
- ZECH, W.; HAUMAIER, L.; HEMPFLING, R. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. In: McCarthy, P., Clapp, C.E., Malcolm, R.L., Bloom, P.R. (eds.) **Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings**. ASA/SSSA: Madison, WI, pp. 187-202. 1990.
- ZENG, K.; HWANG, H.; YU, H. Effect of dissolved humic substances on the photochemical degradation rate of 1-aminopyrene and atrazine. **International Journal of Molecular Science**, v. 3, p. 1048-1057, 2002.
- ZHANG, Q.; CHUANG, K. T. Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. **Advances in Environmental Research**, v. 3, p. 251-258, 2001.

## **8) Anexo 1**

## Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal

Patrick Marques Trompowsky<sup>a</sup>, Vinicius de Melo Benites<sup>b,\*</sup>,  
Beata Eموke Madari<sup>b</sup>, Alexandre Santos Pimenta<sup>a</sup>, William C. Hockaday<sup>c</sup>,  
Patrick G. Hatcher<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Forestry Engineering, Federal University of Viçosa, Av. P.H. Rolfs s/n Viçosa MG 36571-000, Brazil

<sup>b</sup> Embrapa Soil, R. Jardim Botânico, 1024 Rio de Janeiro, RJ 22460-000, Brazil

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Ohio State University, 100 W. 18th Ave., Columbus, OH, 43210, USA

Received 21 January 2005; accepted 2 August 2005

(returned to author for revision 7 April 2005)

Available online 15 September 2005

### Abstract

Charcoal of *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus saligna* was produced with different final charring temperatures. Ground charcoal samples (120 mesh) were treated with HNO<sub>3</sub> 25% (w/w) during 4 h under reflux conditions. Humic (HA) and fulvic acids (FA) were extracted from the reaction products utilizing the standard method recommended by the International Humic Substances Society (IHSS). The HA and FA yields were obtained by quantifying carbon in each fraction. The highest HA yields were obtained at 450 °C final charring temperature (430 mg C-HA g<sup>-1</sup> charcoal), and the highest FA yields at 300–350 °C (310–304 mg C-FA g<sup>-1</sup> charcoal). Elemental analysis, thermogravimetry, FTIR and <sup>13</sup>C NMR were used for HA characterization. Significant chemical modifications were observed after acid oxidation, such as increments in nitrogen and oxygen contents, and formation of carboxylic groups. Based on the characteristics of the obtained products, we conclude that charcoal synthetic HAs and natural pyrogenic derived HAs have similar characteristics.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Charcoal derived humic substances or humic substances modified by fire are commonly found in soils (e.g. Almendros et al., 1990). Due to their physico-chem-

ical properties (high proportion of aromatic structures, high hydrophobicity) they are relatively stable in the soil and are responsible for maintaining high levels of soil organic matter. This is of high relevance especially in tropical environments where soil organic matter mineralization rates are high (Glaser et al., 2002). Relatively high proportions of carbon black were found in soils of tropical natural environments (~14% of soil organic matter) (Glaser et al., 2000). Pyrogenic carbon seems to play an especially important role in the organic matter dynamics of anthropogenic soils where they were found in even higher pro-

\* Corresponding author. Tel.: +55 21 2274 4999; fax: +55 21 2274 5291.

E-mail address: [vinicius@cnpq.embrapa.br](mailto:vinicius@cnpq.embrapa.br) (Vinicius de Melo Benites).

portions (Glaser et al., 2000). According to recent theories, addition of charred organic matter to these soils played a key role in their formation (Woods and McCann, 2001). The high proportion of highly aromatic organic matter is at the same time related to the selective accumulation of stable organic matter in an environment where microbial decomposition and oxidation is favored by soil use (Zech et al., 1990), and is being held responsible for organic matter accumulation and consequently higher soil fertility potential (Madari et al., 2003).

Charcoal is a product of controlled wood pyrolysis. A common aspect of the composition of thermally altered plant material like charcoal is the high aromatic carbon content (Schmid et al., 2002), which is mainly due to the conversion of *O*-alkyl C to aryl and *O*-aryl furan-like structures (Baldock and Smernik, 2002). During thermal treatment and combustion a whole spectrum of humic-like and organo-mineral compounds are formed within a few hours (Ponomarenko and Anderson, 2001). It has been shown that commercial charcoal and homemade cinders have alkali-extractable humic acids after  $\text{KClO}_3\text{-HNO}_3$  treatment, indicating depolymerization and carboxylation of the carbonaceous material (Kumada, 1983). Haumaier and Zech (1995) extracted humic acid from soot, charred grass and barley straw treated with  $\text{HNO}_3$  or  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The bulk elemental and structural characteristics of these products were very similar to those of aromatic soil humic acids (Hatcher et al., 1981; Schnitzer and Calderoni, 1985; Arshad et al., 1988). Kumada (1983) concluded from the observed similarities between the HA of volcanic ash soils and from charred plant residues that charring processes could be one of the mechanisms responsible for HA formation in the soils. The application of ultra high resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and  $^{13}\text{C}$  NMR showed that humic acids from a volcanic ash soil consist of highly carboxylated, hydrogen deficient condensed aromatic structures (Kramer et al., 2004). They also conclude that these structures are likely to be derived from the oxidation of charcoal and soot present in these soils. The alkali-extractable nitric acid oxidation products of industrial carbon blacks have also been characterized (Kamegawa et al., 2002). Similarly, they consisted of condensed aromatic structures substituted with carboxylic, phenolic, nitro, and carbonyl functional groups, and have molecular weights in the range ca. 400–1200.

The objective of this experiment was to characterize the chemical and physical properties of humic-like substances synthesized from *Eucalyptus* spp. charcoal produced at various carbonization temperatures, for comparison to naturally humified pyrogens in soils. The chemical properties of the synthetic products are characterized by elemental, thermogravimetric, FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR analyses.

## 2. Material and methods

### 2.1. Charcoal production

Wooden blocks ( $5 \times 5 \times 15$  cm) from *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus saligna* were charred in a laboratory kiln in an oxygen free environment for 8 h with different final carbonization temperatures: 300, 350, 400, 450, 500 and 550 °C. The condensable gases were recovered, constituting the pyrolygneous liquor fraction. The gravimetric yield of charcoal and pyrolygneous liquor was measured and the non-condensable gas yield was determined by the difference between total wood weight and the charcoal and pyrolygneous liquor weight.

### 2.2. Acid treatment

The charcoal produced in each treatment was crushed and sieved to pass a 120 mesh sieve. Samples were dried at 105 °C for 12 h. Approximately 0.5 g of the dry charcoal sample was mixed with 20 g of 25%  $\text{HNO}_3$  (w/w). The mixture was heated until the boiling point was achieved and the temperature maintained in reflux conditions for 4 h. After this, the samples were kept at room temperature for 12 h.

### 2.3. Extraction, fractionation and purification of humic substances

After acid treatment, the samples were vacuum filtered using a 0.45  $\mu\text{m}$  cellulose nitrate membrane (Millipore HAWP04700). The filtrate was considered a fulvic-acid-like fraction (FA1) and aliquots were taken for carbon quantification. The retained material was dissolved in 0.1 M NaOH solution and stored for 12 h in a sealed flask under ambient conditions. Humic-like substances (HA and FA2) were then separated from the dissolved material by applying the method recommended by the International Humic Substances Society (IHSS), as described by Swift (1996). The precipitated HA was washed with deionized water, dialyzed and freeze-dried. Aliquots of the humic-acid-like (HA) and fulvic-acid-like (FA2) fractions were separated for carbon quantification. The carbon content of the HA and FA solutions was measured by the dichromate oxidation method (Yeomans and Bremner, 1988).

### 2.4. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric curves of charcoal and HA were obtained using a TGA-50 SHIMADZU Thermogravimetric Analyzer. Exactly 3.0000 ( $\pm 0.2$ ) g of each sample was burned under a static air atmosphere. A heating rate of 5 °C  $\text{min}^{-1}$  was applied up to a temperature of 650 °C. During the heating process, a dehydration interval was included at 105 °C for 30 min (Benites et al.,

2005). Weight loss occurring at 105 °C was measured as the moisture content. The final residue after heating to 650 °C was measured as the ash content. Loss-on-ignition (LOI) was defined as the percentage mass loss at 105–350 °C (LOI1) and 350–650 °C (LOI2) intervals, and the thermogravimetric index (TGI) as the ratio between these two values (Benites et al., 2005).

### 2.5. Elemental analysis

Elemental analysis of charcoal and the corresponding HA was carried out using a Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Analyzer (Perkin Elmer, Inc. Boston, MA, USA). The values obtained for carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) were corrected to a dry ash-free basis using the moisture and ash contents determined by the thermogravimetric analysis. The oxygen content was calculated by difference. The H:C, C:N and O:C atomic ratios were also calculated.

### 2.6. FTIR

The infrared absorbance spectra of the HA were obtained using a Perkin–Elmer FTIR Spectrum 1000 spectrometer in the spectral range between 4000 and 400  $\text{cm}^{-1}$  using KBr pellets (2 mg of HA + 200 mg of KBr). The spectra were normalized dividing each spectrum by its integral area after baseline correction.

### 2.7. $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR

$^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR experiments were performed on a 300 MHz Bruker (Billerica, MA) DMX spectrometer. Approximately 100 mg of the sample was placed inside a 4 mm (outside diameter) rotor with Kel-F cap (3M, Minneapolis, MN). Spectra were recorded at 75.483 MHz by application of a ramped-amplitude cross-polarization (CP) pulse sequence (pulse repetition 1 s, 90°  $^1\text{H}$  excitation pulse, 2 ms  $^{13}\text{C}$  contact pulse, spinning speed 13 kHz) and composite pulse TPPM decoupling. The spin-locked carbon pulse power in the CP/MAS sequence was ramped linearly from one half its maximum value as described by Metz et al. (1994). The Hartman–Hahn matching conditions,  $^1\text{H}$  90° pulse, and  $^1\text{H}$  decoupling parameters were optimized using polycrystalline glycine. Twenty-five hertz line broadening was applied when fitting the NMR spectra and peak areas were integrated as follows: 0–45 ppm (alkyl C), 45–60 ppm (methoxy C), 60–90 ppm (*O*-alkyl and  $\text{NO}_2$ -alkyl C), 90–110 ppm (di-*O*-alkyl C), 110–140 ppm (aromatic C), 140–160 ppm (*O*-aromatic and  $\text{NO}_2$ -aromatic C), 160–180 ppm (carboxyl C), 180–220 ppm (carbonyl C). The areas of spinning sidebands (–50 ppm and 300 ppm) arising from the aromatic peak at 130 ppm were also integrated and considered in the calculation of total aromaticity (total aromatic-

ity = Ar + Ar–O + Ar spinning sidebands). As a check of the relative functional group quantitation achieved by CP/MAS, a direct-polarization (DP/MAS) experiment was conducted for the most aromatic HA (500 °C). The DP/MAS technique avoids problems associated with polarization transfer that generally bias against non-protonated functional groups, by direct excitation and detection of carbon nuclei. In the DP/MAS experiment a 1 ms  $^{13}\text{C}$  pulse was applied, corresponding to a 20° pulse angle. As described by Botto (2002), this facilitates the reduction of 100 s recycle delays required for relaxation of nuclei from a 90° pulse, to 3 s with according to the Earnst–Anderson relationship. The resulting loss of signal intensity for a given scan (65%) is greatly offset by the 30-fold increase in the number of scans that can be obtained per unit time.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Charcoal production

With increasing charring temperatures, gravimetric yields of charcoal decreased and pyrolygneous liquor and non-condensable gases showed a gradual increase. During the process of wood carbonization molecular chains are ruptured followed by volatilization of organic substances and polycondensation and polymerization processes (Ponomarenko and Anderson, 2001). Based on previous studies, wood conversion into charcoal starts at 200 °C, when all the moisture is removed and cellulose and hemicellulose thermal degradation begins (Oliveira et al., 1982). At this temperature the losses account for up to 20% of the initial solid-state mass. Between 200 and 350 °C decomposition reactions intensify, and the solid matrix loses about 40% of its initial mass. Above 350 °C, weight loss is much less severe, and at 500 °C the remaining charcoal weighs about 30% of its initial mass (Oliveira et al., 1982). The charring of eucalyptus wood in our study shows a similar trend: a higher decrease in charcoal yield from 300 to 350 °C and a gradual mass loss at temperatures higher than 350 °C (Table 1). The increase in pyrolygneous liquor and non-condensable gas yields at higher charring temperatures can be explained by the onset of volatilization reactions, promoting the rupture of non-refractory C and its release to the gas phase where secondary reactions occur, forming non-condensable small molecules or larger condensable molecules which are constituents of the pyrolygneous liquor.

An increase in the C content of the charcoal samples with increasing charring temperatures was observed as expected (Table 2). The carbonization process concentrates carbon through thermal treatment in an oxygen free environment. Aliphatic and *O*-rich portions of lignin, hemicellulose, and cellulose are almost completely volatilized at 500 °C. According to Oliveira et al. (1982),

Table 1

Gravimetric yields (% initial dry weight) of carbonization process products from *Eucalyptus* wood at different charring temperatures

Treatment (°C)	Species	Charcoal	Pyrolygneous liquor	Non-condensable gases
300	<i>E. saligna</i>	55.9	31.3	12.8
350		48.2	33.7	18.1
400		43.8	36.4	19.8
450		40.3	39.4	20.3
500		38.8	40.7	20.5
550		36.9	41.0	22.1
300	<i>E. grandis</i>	56.0	30.4	13.6
350		48.6	34.1	17.3
400		42.8	35.5	21.7
450		40.2	39.1	20.7
500		37.8	37.9	24.3
550		36.8	38.0	25.2

Table 2

Elemental composition and thermogravimetric characteristics of *Eucalyptus* charcoal obtained at different charring temperatures

Treatment (C°)	C (% d.a.f. <sup>a</sup> )	H (% d.a.f.)	N (% d.a.f.)	O (% d.a.f.)	Atomic ratio			Moist. (%)	Ash (%)	LOI1 <sup>b</sup> (% d.a.f.)	LOI2 <sup>c</sup> (% d.a.f.)
					C:N	H:C	O:C				
<i>Eucalyptus saligna</i>											
300	68.8	3.9	0.2	27.2	479	0.69	0.30	4.3	0.4	22	78
350	71.4	3.6	0.2	24.8	439	0.60	0.26	5.0	1.3	15	85
400	76.9	3.0	0.2	19.9	582	0.46	0.19	7.1	0.2	10	90
450	80.6	3.1	0.2	16.1	511	0.45	0.15	6.4	1.3	5	95
500	88.3	3.0	0.2	8.6	631	0.41	0.07	6.5	0.8	1	99
550	90.0	2.7	0.2	7.2	541	0.36	0.06	5.7	1.4	0	100
<i>Eucalyptus grandis</i>											
300	69.2	3.6	0.1	27.1	705	0.63	0.29	5.3	0.9	20	80
350	70.9	3.4	0.1	25.6	662	0.58	0.27	6.0	0.1	15	85
400	75.9	2.9	0.1	21.1	630	0.46	0.21	6.6	0.8	8	92
450	79.5	2.8	0.2	17.5	629	0.43	0.17	5.9	1.0	4	96
500	87.6	2.8	0.1	9.5	777	0.38	0.08	6.1	2.6	1	99
550	86.0	2.7	0.2	11.2	624	0.37	0.10	6.9	1.1	1	99

<sup>a</sup> Dry ash free basis.<sup>b</sup> Loss-on-ignition between 105 and 350 °C (LOI1).<sup>c</sup> Loss-on-ignition between 350 and 650 °C (LOI2).

lignin is broken into its building blocks, generating free aromatic radicals that regroup and reorganize, forming refractory polycondensed aromatic structures capable of withstanding volatilization. These molecular rearrangements in woody material lead to an increase in C and a decrease in O content resulting in a highly aromatic final product, as supported by the H:C and O:C ratios (Table 2). Nitrogen content appears to remain constant and hydrogen content shows a slight decrease with increasing charring temperatures (Table 2).

### 3.2. Yield of humic-like substances after the acid treatment

The yields of FA and HA extracted after the acid treatment of *E. grandis* and *E. saligna* charcoals varied

depending upon the different final charring temperatures (Fig. 1). The FA yield (FA1 + FA2) decreased with the increase of the final charring temperature (Fig. 1). The increase of the carbonization temperature led to a higher resistance to acid degradation, resulting in decreasing FA and increasing HA yields with a maximum near 450 °C (Fig. 1). After this temperature (at 500 and 550 °C) the condensation to polycyclic structures was so intense that the HA yields began to decrease and FA yields were minimal (Fig. 1) resulting in higher amounts of recalcitrant charcoal after the acid reaction. The charcoal produced at lower temperatures (300 and 350 °C) provided very low HA yields (<150 mg C-HA g<sup>-1</sup> charcoal) and the amount of humic-like acids obtained from the *E. grandis* charcoal produced at 300 °C was not enough for further characterization. This

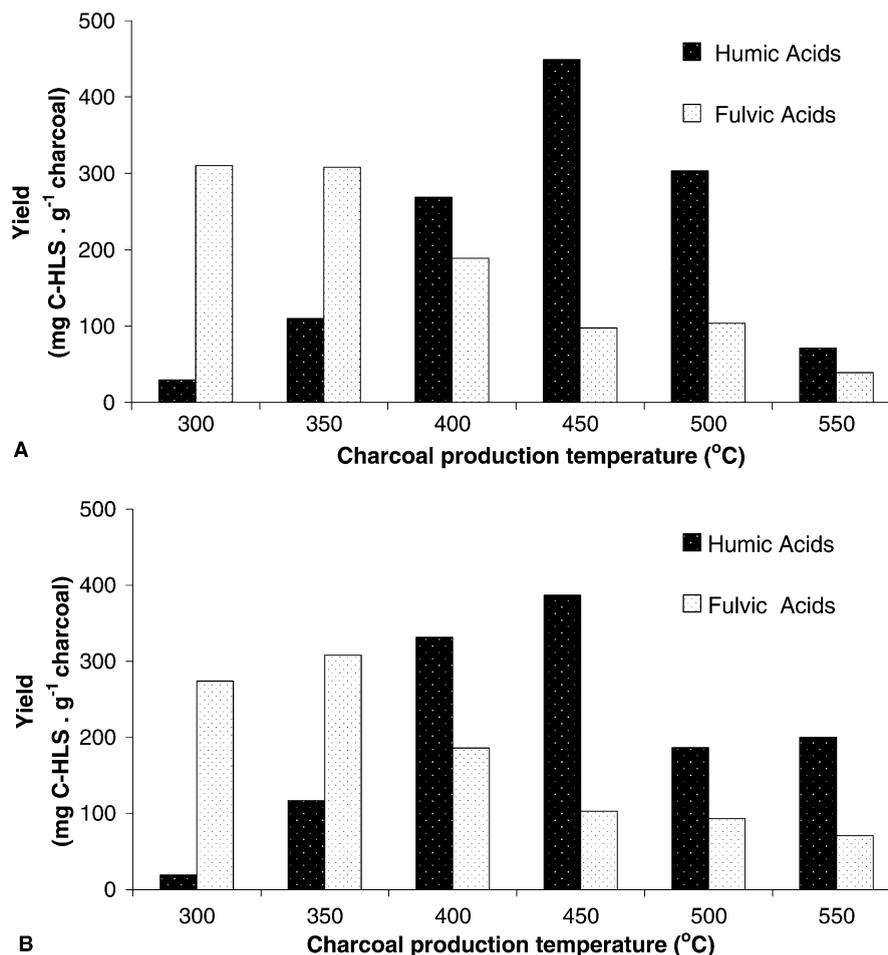


Fig. 1. Humic and fulvic acid yields from acid oxidation treatment expressed in mg of carbon in the form of the humic-like substance per gram of *Eucalyptus saligna* (A) and *Eucalyptus grandis* (B) charcoal obtained at increasing final charring temperatures.

supports the conclusion that at these temperatures poly-cyclic condensation did not occur, or occurred to a very low degree, resulting in material with lower bond strength, that is more easily degraded by acid oxidation into small organic molecules. Consequently, the low temperature charcoal produced a high FA yield ( $>250$  mg C-FA  $g^{-1}$  charcoal) with a very small amount of charcoal residue after the reaction, whereas high temperature charcoal produced small amounts of FA and large amounts of charcoal residue after the oxidation.

### 3.3. Elemental analysis

The C content of the HAs extracted from charcoal did not show significant change between the different charring temperatures (Table 3). While soil HAs in general give a carbon content between 510 and 620  $g\ kg^{-1}$  (McBride, 1994), the charcoal HA showed slightly higher carbon contents (599–649  $g\ kg^{-1}$ ). High carbon content

was also found in HA extracted from pyrogenic carbon rich soils, ranging from 570 to 630  $g\ kg^{-1}$  (Benites et al., 2005) and is typical of thermally altered plant materials (Haumaier and Zech, 1995). Extremely low H contents were observed in comparison with typical soil HAs. The H:C atomic ratio decreased with increasing carbonization temperatures both in the charcoal and HA samples, indicating an increase in the amount of polycondensed aromatic structures (Tables 2 and 3). The Van Krevelen plot showed that with increasing temperature until 400 °C, the charcoal compositions follow the dehydration trend (Fig. 2). At higher temperatures ( $>450$  °C) the O:C ratio decrease is due to intermolecular rearrangements caused by C–C bond cleavage. The high temperature charcoal derived HAs plot outside of the area normally attributed to soil HAs as they show low H:C values compared to natural soil humic acids (Fig. 2). Benites et al. (2005) found humic acids with similar O:C and H:C ratios in pyrogenic carbon-rich

Table 3

Elemental composition and thermogravimetric characteristics of humic acids extracted from *Eucalyptus* charcoal obtained at different charring temperatures

Treatment (C°)	C (% d.a.f. <sup>a</sup> )	H (% d.a.f.)	N (% d.a.f.)	O (% d.a.f.)	Atomic ratio			Moist. (%)	Ash (%)	LOI1 <sup>b</sup> (% d.a.f.)	LOI2 <sup>c</sup> (% d.a.f.)	TGI <sup>d</sup>
					C:N	H:C	O:C					
<i>Eucalyptus saligna</i>												
300	58.5	3.9	3.1	34.4	21.8	0.80	0.44	10.0	13.2	34	66	1.9
350	59.9	2.2	3.0	34.9	23.4	0.44	0.44	13.3	0.5	24	76	3.2
400	61.8	2.0	2.7	33.5	26.5	0.38	0.41	14.2	0.3	23	77	3.4
450	62.1	1.9	2.6	33.4	28.3	0.37	0.40	9.9	0.3	22	78	3.6
500	64.9	2.0	2.6	30.4	28.6	0.37	0.35	11.8	1.8	22	78	3.4
550	61.9	3.1	2.5	32.6	29.4	0.59	0.40	9.6	1.7	21	79	3.8
<i>Eucalyptus grandis</i>												
350	60.1	2.1	3.1	34.7	22.6	0.41	0.43	13.9	2.5	27	73	2.7
400	60.6	1.7	2.6	35.1	26.9	0.33	0.43	13.4	1.8	25	75	3.1
450	63.1	1.5	2.6	32.8	27.9	0.28	0.39	13.0	0.4	21	79	3.8
500	61.2	1.9	2.6	34.4	27.9	0.37	0.42	10.8	1.8	20	80	4.1
550	62.4	1.6	2.6	33.3	27.7	0.32	0.40	12.1	0.1	21	79	3.7

<sup>a</sup> Dry ash free basis.

<sup>b</sup> Loss-on-ignition between 105 and 350 °C (LOI1).

<sup>c</sup> Loss-on-ignition between 350 and 650 °C (LOI2).

<sup>d</sup> Thermogravimetric index (TGI = LOI2/LOI1).

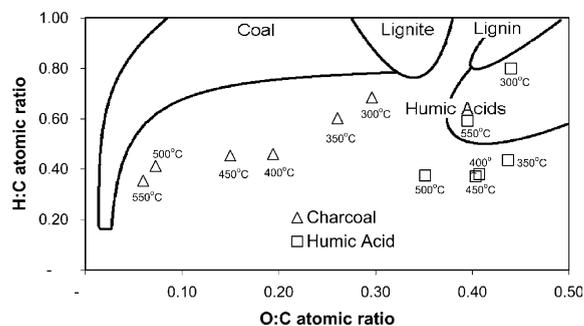


Fig. 2. Detail of the Van Krevelen plot of *Eucalyptus saligna* charcoal and charcoal derived HA.

soils plotted in the same area of the Van Krevelen diagram.

The oxygen and nitrogen contents (Tables 2 and 3) of the charcoal humic acids are significantly elevated with respect to the charcoal from which they were extracted. While the high oxygen content is likely due to an increase in oxygen-containing functional groups introduced by nitric acid oxidation, the increased N content is due to incorporation of NO<sub>2</sub> or NO<sub>3</sub> groups from nitric acid.

### 3.4. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis has been frequently used for wood, charcoal and HA thermal decomposition studies (Browne and Tang, 1962; Shurygina et al.,

1971; Kucerik et al., 2004). The thermogravimetric curves describe how the material behaves when heated, showing the temperature at which thermal decomposition begins and the temperature range where it is most intense. To visualize the thermal degradation steps, an example of the HA thermogram and its respective first derivative is showed in Fig. 3.

The ash content of charcoal HA, represented by the residue after complete combustion, presented values less than 20 mg g<sup>-1</sup> (~0.67% of initial charcoal), reflecting the efficiency of the demineralization process used in the preparation of the HA (Table 3). Thermograms of soil HAs, represented by that of peat HA in Fig. 3, normally present two thermal-degradation ranges (Benites et al., 2005). The first mass loss event occurs between 105 and 350 °C and the second between 350 and 650 °C as shown by the first derivative curve in Fig. 3. Generally, the 105–350 °C mass loss is attributed to the thermal degradation of aliphatic moieties and various functional groups, and the second loss of aromatic nuclei thermal degradation (Shurygina et al., 1971; Campanella and Tomassetti, 1990; Ibarra et al., 1994). The first derivative of the thermograms of HAs obtained from all *E. grandis* and *E. saligna* charcoal were very similar, showing a well-defined thermal decomposition peak at the 450–550 °C interval, and only a very small broad peak is observed in the 105–350 °C interval (Fig. 3). The same thermogravimetric behavior was observed in highly aromatic HA extracted from black soils over quartzite rock (Benites et al., 2005). However, when we compare the charcoal HA to its parent charcoal

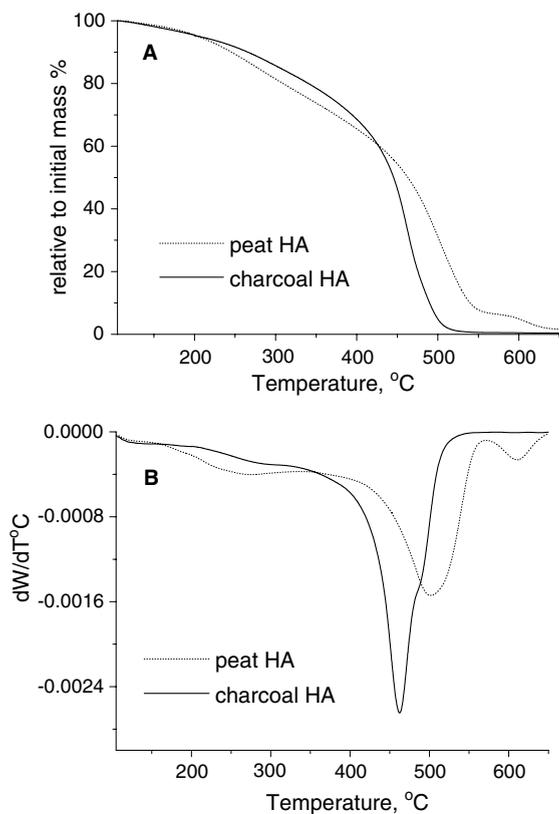


Fig. 3. Thermograms (A) and corresponding first derivatives (B) of *Eucalyptus grandis* charcoal (400 °C) derived HA and of peat HA (IHSS 103 H).

(Fig. 4), a slightly higher weight loss between 105 and 350 °C was observed in the HA (Table 3) than the charcoal (Table 2). This indicates that some functional

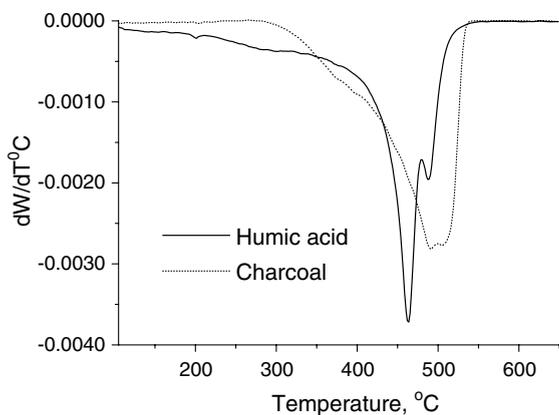


Fig. 4. Comparison between the first derivative of the thermogravimetric curve of *Eucalyptus grandis* charcoal (450 °C) and its respective humic acid.

groups and other moieties of low thermal stability were formed by the acid treatment used for HA development (Fig. 4). The main mass loss event in the charcoal HA thermograms is related to the polycyclic aromatic degradation of condensed polycyclic rings, which represents more than 75% of the mass loss (Table 3).

The mass loss in the first event in the TGA and the position of the thermodegradation peak in the second event, varied between each HA and its corresponding charcoal. The peak position is related to the thermal resistance of the molecular structure, which suggests a higher condensation of the charcoal polycyclic rings in relation to the corresponding HA. The thermogravimetric index (the ratio of mass loss at each event) of the charcoal HAs varied between 1.9 and 4.1, increasing with the final charring temperature (Table 3). The 300 °C *E. saligna* charcoal HA showed a higher rate of mass loss between 105 and 350 °C relative to HAs from *E. saligna* formed at higher charring temperatures. This mass loss is probably due to the thermal degradation of *O*-alkyl C from lignin that survived the charring process. At higher temperatures *O*-alkyl C found in lignin is thought to be converted to aryl ether structures during charcoal production (Baldock and Smernik, 2002).

### 3.5. FTIR

The FTIR spectra of all samples showed an intense broad band around 3400–3300  $\text{cm}^{-1}$  generally attributed to O–H and secondarily to N–H stretching of various functional groups (Fig. 5). Absorption bands at 2920 and 2850  $\text{cm}^{-1}$  normally attributed to aliphatic C–H stretching are not present in the charcoal HA spectra, suggesting a destruction of these groups during the carbonization process, which is in agreement with the low H:C ratio. The broad bands around 2550  $\text{cm}^{-1}$  are indicative of H-bonded carboxylic groups (Baes and Bloom, 1989). Strong absorption bands observed at 1712 and 1250  $\text{cm}^{-1}$  are evidence of the presence of carboxylic groups. The former is attributed to C=O stretching of COOH and other carbonyl groups (e.g., ketones). The latter band is attributed to C–O stretching and O–H deformation of COOH, and C–O stretching of phenol. The absorption band for ionized carboxyl groups occur around 1612  $\text{cm}^{-1}$ . The region between 1620 and 1600  $\text{cm}^{-1}$  can also be attributed to aromatic C=C vibrations, H-bonded C=O of conjugated ketones, and water deformation (Stevenson, 1994).

In general, the charcoal HA spectra showed the same peaks observed in studies using FTIR of soil humic acids (Stevenson and Goh, 1972). FTIR spectra of charcoal HAs are similar to type A HA, normally associated with soils rich in pyrogenic carbon (Kumada, 1983; Maie et al., 2002). All of the observed peaks are related to the carboxylic groups and to the polycyclic aromatic structure, suggesting a very low aliphatic content for

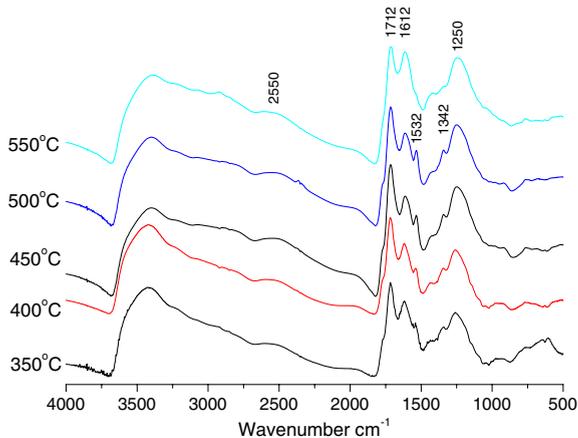


Fig. 5. FTIR spectra of humic acids obtained from *Eucalyptus saligna* charcoal produced at different final charring temperatures

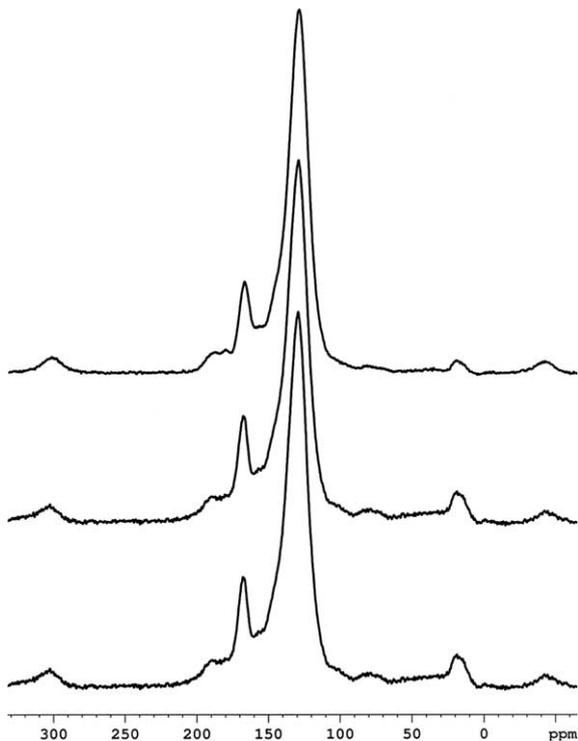


Fig. 6.  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra of humic acids obtained from *Eucalyptus saligna* charcoal produced at different charring temperatures (400 °C bottom, 450 °C middle and 500 °C top).

these HAs. The exception is the presence of characteristic absorption bands at  $1532\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 5), normally attributed to the N–H deformation in secondary amides such as those occurring in proteins and polypeptides, or

to heterocyclic N (Mangrich et al., 2000). Normally this peak is found in HA extracted from leaf litter (Kogel et al., 1988) and other polysaccharide rich material like compost (Niemeyer et al., 1992; Mangrich et al., 2000). The peak at  $1532\text{ cm}^{-1}$  is associated with a peak at  $1342\text{ cm}^{-1}$  in the charcoal HA spectra (Fig. 5). These peaks are related to the formation of N containing functional groups introduced by the reaction with nitric acid. Silverstein et al. (1987) shows an FTIR spectrum of nitrobenzene displaying two sharp peaks at  $1542$  and  $1342\text{ cm}^{-1}$ , related to asymmetric and symmetric N–O deformations, respectively. In the HA from charcoals formed at higher temperature ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ), feature only a shoulder at  $1342\text{ cm}^{-1}$  that may indicate that the charcoal formed at this higher temperature was more resistant to the nitric acid treatment (Fig. 5).

### 3.6. $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR

The  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra shown in Fig. 6 agree closely with the elemental and FTIR analyses. Humic acids extracted from charcoals produced above  $450\text{ }^\circ\text{C}$  consist of  $<5.5\%$  aliphatic carbon ( $0\text{--}45\text{ ppm}$ ). Similarly, the carbon remaining in methoxyl, *O*-alkyl, and di-*O*-alkyl groups combined ( $45\text{--}110\text{ ppm}$ ) represent  $\leq 6\%$  of the HA carbon (Table 4). It should also be noted that some of the signal in these regions may arise from nitro-substituted alkyl carbon as a result of nitric acid oxidation. Furthermore, the total aromaticity of the HAs increased with carbonization temperature, from  $72\%$  at  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , to  $78\%$  at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , and finally to  $80\%$  at  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

Relevant to the debate over quantification of aromatic carbon in charcoal samples using cross-polarization in NMR (Schmidt and Noack, 2000; Smernik et al., 2002), Knicker et al. (2004) used dipolar dephasing experiments to show that the proximity of hydrogen atoms to bridgehead carbon atoms in low-temperature charcoals is not greater than 5 carbon–carbon bond lengths, a distance across which polarization transfer occurs efficiently. Furthermore, a comparison of direct-polarization and cross-polarization NMR spectra of the HA generated from the charcoal formed at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  shows that the functional group distribution measured by the two techniques agree closely (Table 4). Because aromatic C determined by CP/MAS are slightly greater than those determined by DP/MAS, the small differences in spectral peak areas are likely due to errors in phasing and background subtraction rather than differences in observability by the NMR techniques. Therefore, the ramped CP/MAS NMR results presented here represent good estimates of the relative quantity of aromatic carbon in charcoal HA.

Particularly noteworthy of the spectra of HAs synthesized from charcoal is their similarity to HA from volcanic ash soils (Hatcher et al., 1981; Golchin et al.,

Table 4

Integrated peak areas from  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR of humic acids extracted from *Eucalyptus saligna* charcoal obtained at different charring temperatures

Treatment (C°)	0–45	45–60	60–90	90–110	110–140	140–160	160–180	180–220	% Ar Total
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
	%CH	%OCH <sub>3</sub>	%O-alkyl	%Di-O-alkyl	%Ar	%Ar–O	% Carboxyl	%Carbonyl	
400	5.5	1.0	2.6	2.7	57.0	10.3	10.8	5.1	72.3
450	3.2	0.5	1.8	2.3	62.4	10.3	10.7	4.0	77.5
500	2.2	0.4	1.6	1.4	64.6	10.3	10.4	3.9	80.0
500 <sup>a</sup>	2.7	0.8	1.9	2.9	64.2	7.4	12.7	2.1	77.5

<sup>a</sup> Measured using direct-polarization  $^{13}\text{C}$  MAS NMR.

1997; Kramer et al., 2004), paleosols (Schnitzer and Calderoni, 1985), and alkali extracts from charred materials (Haumaier and Zech, 1995). The spectra are characterized by predominant aromatic carbon (110–160 ppm) and carboxyl (160–190 ppm) signals. In contrast to most soil humic acids where the alkyl carbon signal usually spans a wide range of chemical shifts (0–50 ppm) with the intensity centered at 30 ppm, indicating that long-chain polymethylenic structures are important (Wilson, 1987), the alkyl carbon peak is rather narrow and centered at 20 ppm. This is more typical of short-chain alkyl substituents, probably methyl groups, on condensed aromatic rings.

#### 4. Conclusion

Humic acids were obtained by nitric acid oxidation from charcoals of *Eucalyptus* spp. made at different charring temperatures. The HA yields were different, reaching a maximum at 400 °C. In general, the charcoal HAs had a high degree of aromaticity and there was also indication for the presence of carboxylic acid groups. Charcoal derived HAs possess similar chemical properties to those extracted from soils containing pyrogenic material (type A humic acids), confirming the view that pyrogenic materials can be important sources of stable humus formation.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Brazilian Agricultural Research Corporation (Embrapa MP2 project no. 02.02.5.08.07). The first author thanks the Brazilian National Research Council (CNPq) for the student scholarship. We are grateful to Dr. Jan Skjemstad and to the anonymous reviewer for their valuable comments on the manuscript.

Associate Editor—Jim Rice

#### References

- Almendros, G., González-Vila, F.J., Martín, F., 1990. Fire induced transformation of soil organic matter from an oak forest: an experimental approach to the effects of fire on humic substances. *Soil Science* 149 (3), 158–168.
- Arshad, M., Schnitzer, M., Preston, C., 1988. Characterization of humic acids of termite mounds and surrounding soils, Kenya. *Geoderma* 42, 213–225.
- Baes, A.U., Bloom, P.R., 1989. Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. *Soil Science Society of America Journal* 53, 695–700.
- Baldock, J.A., Smernik, R.J., 2002. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry* 33, 1093–1109.
- Benites, V.M., Mendonça, E. de S., Schaefer, C.E.G.R., Novotny, E.H., Reis, E.L., Ker, J.C., 2005. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma* 127, 104–113.
- Botto, R.E., 2002. Optimization of sensitivity in pulsed  $^{13}\text{C}$  NMR of coals. *Energy & Fuels* 16, 925–927.
- Browne, F.L., Tang, W.K., 1962. Thermogravimetric and differential thermal analysis of wood treated with inorganic salts during pyrolysis. *Fire Research Abstracts and Review* 4, 76–91.
- Campanella, L., Tomassetti, M., 1990. Thermogravimetric and IR analysis of different extracts of humic substances. *Thermochimica Acta* 170, 67–80.
- Glaser, B., Balashov, E., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W., 2000. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic Geochemistry* 31, 669–678.
- Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W., 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biology and Fertility of Soils* 35, 219–230.
- Golchin, A., Clarke, P., Baldock, J.A., Higashi, T., Skjemstad, J.O., Oades, J.M., 1997. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter in a volcanic ash soil as shown by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy: I whole soil and humic acid fraction. *Geoderma* 76, 155–174.
- Hatcher, P., Schnitzer, M., Dennis, L.W., Maciel, G.E., 1981. Aromaticity of soil humic substances in soils. *Soil Science Society of America Journal* 45, 1089–1094.

- Haumaier, L., Zech, W., 1995. Black carbon – possible source of highly aromatic components of soil humic acids. *Organic Geochemistry* 23, 191–196.
- Ibarra, J.V., Moliner, R., Bonet, A.J., 1994. 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, pp. 1325–1330.
- Kamegawa, K., Nishikubo, K., Kodama, M., Adachi, Y., Yoshida, H., 2002. Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds. *Carbon* 40, 1447–1455.
- Knicker, H., Albermann, K., Gonzalez-Vila, F., Almendros, G., Kögel-Knabner, I., 2004. Pyrogenic humic substances – How reliable is their analysis with NMR spectroscopy? In: *Humic Substances in the Soil and Water Environment. Proceedings of the 12th International Meeting of the International Humic Substances Society*, São Pedro, July 25–30, 2004. Embrapa, São Carlos, pp. 244–246.
- Kogel, I., Hempling, R., Zech, W., 1988. Chemical composition of the organic matter in forest soils: 1. Forest litter. *Soil Science* 146 (2), 124–136.
- Kramer, R.W., Kujawinski, E.B., Hatcher, P., 2004. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* 38 (12), 3387–3395.
- Kucerik, J., Kovar, J., Pekar, M., 2004. Thermoanalytical investigations of lignite humic acid fractions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 76, 55–65.
- Kumada, K., 1983. Carbonaceous materials as a possible source of soil humus. *Soil Science and Plant Nutrition* 29 (3), 383–386.
- Madari, B., Benites, V.M., Cunha, T.J.F., 2003. The effect of management on the fertility of Amazonian dark earth soils. In: Lehmann, J., Kern, D.C., Glaser, B., Woods, W.I. (Eds.), *Amazonian Dark Earths. Origin, Properties, Management*. Kluwer, Dordrecht, pp. 407–432 (Chapter 21).
- Maie, N., Watanabe, A., Hayamizu, K., Kimura, M., 2002. Comparison of chemical characteristics of Type A humic acids extracted from subsoils of paddy fields and surface and soils. *Geoderma* 109, 1–19.
- Mangrich, A.S., Lobo, M.A., Tanck, C.B., Wypych, F., Toledo, E.B.S., Guimaraes, E., 2000. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part I. Correlation between chemical, thermal and FTIR spectroscopic analyses of four humic acids from earthworm-composted animal manure. *Journal of Brazilian Chemical Society* 11 (2), 164–169.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, 406 p.
- Metz, G., Wu, X., Smith, S., 1994. Ramped-amplitude cross polarization in magic-angle-spinning NMR. *Journal of Magnetic Resonance* 110, 219–227.
- Niemeyer, J., Chen, Y., Bollag, J.M., 1992. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* 56, 135–140.
- Oliveira, J.B., Viera Filho, A., Mendes, M.G., Gomes, P.A., 1982. Produção de carvão vegetal: aspectos técnicos. In: Oliveira, J.B. (Ed.), *Produção e Utilização de Carvão Vegetal*. CETEC, Belo Horizonte, pp. 59–74.
- Ponomarenko, E.V., Anderson, D.W., 2001. Importance of charred organic matter in Black Chernozem soils of Saskatchewan. *Canadian Journal of Soil Science* 81, 285–297.
- Schmid, E.M., Skjemstad, J.O., Glaser, B., Knicker, H., Kögel-Knabner, I., 2002. Detection of charred organic matter in soils from a Neolithic settlement in Southern Bavaria, Germany. *Geoderma* 107, 71–91.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles* 14 (3), 777–793.
- Schnitzer, M., Calderoni, G., 1985. Some chemical characteristics of paleosol humic acids. *Chemical Geology* 53, 175–184.
- Shurygina, E.A., Larina, N.K., Chubarova, M.A., Kononova, M.M., 1971. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) of soil humic substances. *Geoderma* 6, 169–177.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1987. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, New York, 301 p.
- Smernik, R., Baldock, J., Oades, M., Whittaker, A., 2002. Determination of T1ρH relaxation rates in charred and uncharred wood and consequences for NMR quantitation. *Solid-State NMR* 22 (1), 50–70.
- Stevenson, F.J., Goh, K.M., 1972. Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 35, 471–483.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions*, second ed. John Wiley, New York, 443 p.
- Swift, R.S., 1996. Organic matter characterization. In: Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods*. SSSA, Madison, pp. 1011–1020.
- Wilson, M., 1987. *NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, pp. 199–214.
- Woods, W.I., McCann, J.M., 2001. El origen y persistencia de las tierras negras de la Amazonía. In: Hiraoka, M.; Mora, S. (Eds.), *Desarrollo Sostenible en la Amazonía*. Abya-Yala, Quito, pp. 23–30.
- Yeomans, J.C., Bremner, J.M., 1988. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Communications of Soil Science and Plant Analysis* 19 (13), 1467–1476.
- Zech, W., Haumaier, L., Hempfling, R., 1990. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. In: McCarthy, P., Clapp, C.E., Malcolm, R.L., Bloom, P.R. (Eds.), *Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings*. ASA/SSSA, Madison, WI, pp. 187–202.