

AVALIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS DE RESÍDUOS DE ORIGEM URBANA: II. MÉTODOS TERMODEGRADATIVOS (PIRÓLISE ACOPLADA À CROMATOLOGRAFIA GASOSA / ESPECTROMETRIA DE MASSA)⁽¹⁾

**L. P. CANELLAS⁽²⁾, G. A. SANTOS⁽³⁾,
A. A. MORAES⁽⁴⁾ & V. M. RUMJANEK⁽⁴⁾**

RESUMO

Este trabalho objetivou investigar as principais unidades estruturais de ácidos húmicos obtidos do composto de resíduos sólidos urbano (AH-CRSU) e lodo de estação de tratamento de esgoto (AH-LETE) por meio da pirólise acoplada à cromatografia gasosa / espectrometria de massas. Os ácidos húmicos extraídos do lodo da estação de tratamento de esgotos apresentaram maior quantidade de mono e diaril ésteres de massa mais elevada. Os n-alcenos presentes nos AH-LETE revelaram-se de cadeia mais curta do que nos AH-CRSU. Foram incorporados na estrutura dos AH fragmentos de ftalatos, provavelmente em virtude da contaminação da matéria orgânica por plásticos. Os compostos aromáticos presentes nos AH-LETE originaram-se, principalmente, de derivados do naftaleno e derivados do benzeno com substituição por cadeias alifáticas maiores do que AH-CRSU. Os compostos nitrogenados presentes mostraram-se essencialmente heteroaromáticos e os oxigenados furanos substituídos originados da degradação de carboidratos. Os compostos oxiaromáticos predominantes foram fenóis substituídos.

Termos para indexação: matéria orgânica, substâncias húmicas, investigação estrutural.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado em Ciência do Solo do primeiro autor, apresentada à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em março de 1999. Recebido para publicação em junho de 1999 e aprovado em junho de 2000.

⁽²⁾ Engenheiro Agrônomo. Departamento de Solos. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ. CEP 23851-970 Seropédica (RJ).

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos da UFRRJ. Bolsista do CNPq.

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Química da UFRRJ.

SUMMARY: *EVALUATION OF CHARACTERISTICS OF HUMIC ACIDS FROM URBAN WASTE COMPOST: II. THERMODEGRADATIVE METHODS (PYROLYSIS – GAS CHROMATOGRAPHY / MASS SPECTROMETRY)*

This research was conducted to investigate the principal structural units from humic acids obtained from urban waste compost (AH-CRSU) and sewage sludge (AH-LETE) by pyrolysis – gas chromatography / mass spectrometry. The humic acids from sewage sludge presented most mono and diaryl esters with higher mass. The n-alcans in AH-LETE showed a shorter chain than AH-CRSU. Phthalate fragments were incorporated into the humic acid structures, probably due to an organic matter contamination by plastics. The aromatic compounds in the AH-LETE originated mainly from naphthalene derivatives and benzene derivatives with alkyl chain substituents higher than AH-CRSU. The nitrogenated compounds were essentially heteroaromatic and the oxygenated compounds were substituted furans originated from carbohydrate degradation. The oxiaromatic compounds were substituted phenols.

Index terms: organic matter, humic substances, structural investigation.

INTRODUÇÃO

A natureza complexa, heteropolimérica e polidispersa dos ácidos húmicos (AH) extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana, observada por diferentes métodos, foi descrita na primeira parte deste trabalho (Canellas et al., 2000).

Com relação às diferentes propriedades físico-químicas, os métodos analíticos, espectroscópicos e microscopia eletrônica de varredura foram eficientes para caracterizar os materiais estudados. Entretanto, do ponto de vista estrutural, ou seja, das unidades estruturais que constituem os ácidos húmicos, foram obtidas somente informações genéricas.

Uma alternativa a essa limitação é a análise de ácidos húmicos por meio de técnicas termodegradativas, como a pirólise acoplada à cromatografia gasosa / espectrometria de massas (P-CG/EM) (Schulten, 1993). O experimento da pirólise consiste essencialmente em fragmentar os ácidos húmicos pela transferência rápida de energia térmica e analisar as características desses fragmentos separados pela cromatografia gasosa por espectrometria de massas.

Segundo Sainz-Jimenez (1994), a P-CG/EM foi usada, pela primeira vez, em amostras de terras no estudo da superfície do deserto da Califórnia (USA), para analisar compostos orgânicos e identificar moléculas traçadoras de atividade biológica, num ensaio biológico preparatório para a prospecção do solo de Marte (Simmonds et al., 1969). Desde então, a P-CG/EM tem sido uma ferramenta útil na identificação de unidades estruturais da matéria orgânica do solo (Hempfling & Schulten, 1990; Schnitzer & Schulten, 1995), de substâncias húmicas de solos (Schulten & Schnitzer, 1992) e da água (Abbt-Braun, et al., 1989), na avaliação da poluição

dos solos (Leeuw et al., 1986) e na identificação de mudanças na matéria orgânica pelas práticas de manejo (Preston et al., 1994; Stuczynsk, et al., 1997).

O objetivo deste trabalho foi identificar as principais unidades estruturais de ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana por meio do uso da P-CG/EM.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ácidos húmicos foram extraídos do composto de resíduo sólido urbano produzido pela Companhia de Limpeza Urbana do Município do Rio de Janeiro (Comlurb) e de lodo da estação de tratamento de esgotos da Companhia Estadual de Águas e Esgoto (CEDAE) do Rio de Janeiro, conforme descrito na primeira parte deste trabalho.

A análise termodegradativa das unidades estruturais foi realizada por meio da pirólise acoplada à cromatografia gasosa / espectrometria de massas (P-CG/EM), utilizando amostras de 1 mg, colocadas em cubeta de quartzo e pirolisadas a 600°C por 5s, com piroprobo CDS 100 (Chemical Data Systems, Oxford) equipado com filamento de platina. O pirolisador foi acoplado por uma interface a 150°C a um cromatógrafo a gás HP 5890 série II (Hewlett Packard, Oackland, CA). Os produtos da pirólise foram separados em coluna de sílica fundida da Supelco – SPB – 5 (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno), usando injeção dividida (split 1/120) com temperatura de 220°C e taxa de aquecimento da coluna de 50°C a 300°C a 5°C min⁻¹ e, após, foram analisados por um detector quadrupolar Hewlett Packard 5970 B, com temperatura de interface de 220°C, temperatura da fonte de íons a 250°C, energia de ionização a 70 eV e gravação dos espectros de massa na faixa de m/z 40 até m/z 600. Identificaram-se os

compostos por meio de busca eletrônica na biblioteca (Nist) disponível no computador do aparelho. Na busca, comparou-se o espectro de massa obtido com os existentes na biblioteca com 80% de semelhança na relação massa / carga dos fragmentos (m/z) e na intensidade dos fragmentos. Após a identificação, o composto foi submetido à análise de fragmentação para confirmar a identificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1(a,b), são apresentados os cromatogramas dos produtos voláteis separados após a pirólise dos ácidos húmicos estudados. A identificação e a possível composição estrutural dos produtos foram realizadas por meio da análise do padrão de fragmentação por espectrometria de massas e comparação com banco de dados. A análise comparativa dos espectros de massas dos fragmentos obtidos com o espectro de uma substância-padrão apresenta algumas limitações, principalmente na identificação dos íons moleculares de razão massa:carga com valor elevado e, ou, ímpar. Entretanto, a técnica de P-CG/EM representa um avanço considerável em relação às outras técnicas, como, por exemplo, as de reação de oxidação degradativa de substâncias húmicas (Griffith & Schnitzer, 1989), em que são observados os produtos derivados da degradação por reações químicas dessas macromoléculas. Os resultados encontrados por meio da análise por P-CG/EM dos ácidos húmicos estudados encontram-se no quadro 1.

Na região de C alquílicos, foram identificados compostos com longas cadeias alquílicas (m/z 270, m/z 185), principalmente de 2-metil hexadecano (m/z 192). A intensidade destes sinais é maior nos AH-CRSU, o que está de acordo com a maior área

integrada na região entre δ_C 20 e δ_C 48 observada por RMN ^{13}C -CP/MAS e pela espectroscopia de infravermelho (Canellas et al., 2000). Os compostos com fragmentos de razão massa:carga maior são predominantes nos AH-LETE (m/z 541, m/z 549, m/z 555, m/z 556, m/z 559, m/z 563, m/z 578, m/z 590) e correspondem ao padrão de fragmentação de mono e diaril ésteres com cadeia alquílica longa. Resultados semelhantes foram encontrados por Leinweber et al. (1996), em solos com adição recente de lodos da estação de tratamento de esgotos. Picos intensos atribuídos a ácidos graxos foram encontrados nos ácidos húmicos estudados.

Nos AH-CRSU, é mais intensa a presença dos ácidos octadecanóico (m/z 284), heptadecanóico (m/z 282) e palmítico (m/z 256), enquanto, nos AH-LETE, predominam ácido hexanóico (m/z 120) e limoneno (m/z 136), ácidos graxos de cadeia mais curta. A presença de ácidos graxos voláteis, segundo Keeling et al. (1994), é indicativo de algum grau de anaerobiose nos estádios iniciais da compostagem dos resíduos. Outro importante indicativo de que os AH estudados estão numa fase relativamente inicial de evolução é a presença, em grande proporção, de ácidos graxos esterificados. De acordo com Khan & Schnitzer (1972), a tendência, com a maturação dos AH, é o desaparecimento dos ácidos graxos e a permanência de alcanos na região de C alquílicos.

Analisando os picos de fragmentos e as correspondentes intensidades relativas, reconhecidos pela busca eletrônica na biblioteca Nist, verificou-se, em ambos os AH estudados, a presença de ftalato de dioctila e ftalato de neobutila (sinal do picograma mais intenso em AH-CRSU). A presença de ftalatos em resíduos de origem urbana foi observada por Ziogou et al. (1986). Apesar de alguns microrganismos e plantas sintetizarem ftalatos, a principal fonte é a produção industrial de plásticos. Analisando a

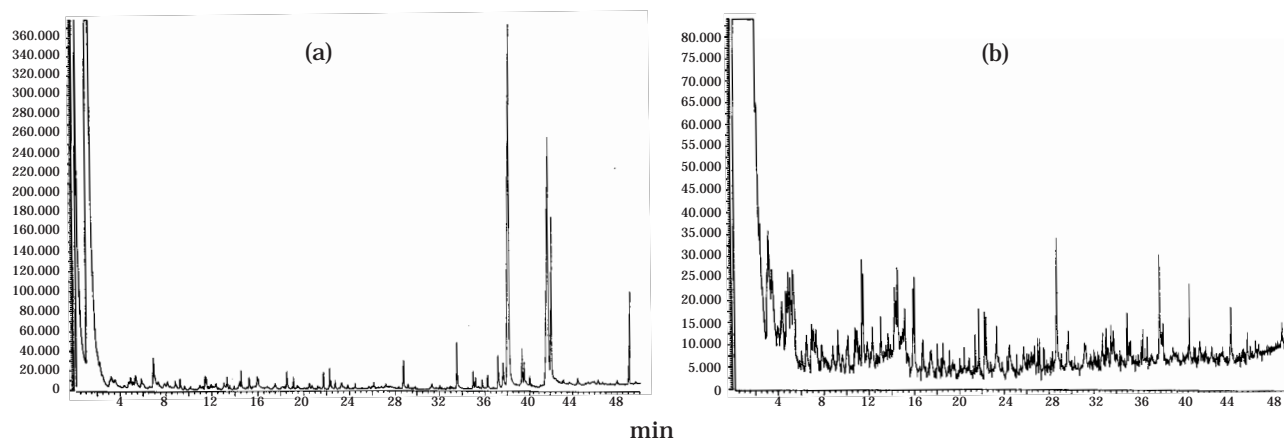


Figura 1. Cromatograma dos produtos da pirólise de ácidos húmicos extraídos do composto de resíduos sólidos (a) e de ácidos húmicos extraídos do lodo da estação de tratamento de esgotos (b).

Quadro 1. Análise por pirólise - cromatografia gasosa/espectrometria de massas (p-cg/em) de ácidos húmicos extraídos do composto de resíduo urbano (AH-CRSU) e de lodo da estação de tratamento de esgoto (AH-LETE)

Pico	T R	Ácido húmico		Possível atribuição	m/z (observado acima de 50% de intensidade do espectro)
		LETE	CRSU		
2	5,35	(3)	(2)	metilbenzeno	92, 91, 77
1	4,89	(2)	(2)	monômeros de ligninas	94, 67, 41, 39, 28
13	11,21	(1)	(1)	dimetilpirrol	95, 60, 39, 27
3	5,87	(1)	(2)	derivado do imidazol	97, 84, 54, 26
5	7,3	(1)	(1)	2,5-Furandiona	98, 54, 26
27	15,91	(4)	(4)	álcool furfurílico	98, 68, 53, 39
10	9,62	(1)	(1)	heptanol	98, 68, 40, 27
8	8,8	(1)	(1)	estireno	104, 78, 77, 51
7	8,13	(1)	(1)	xileno	106, 91, 77, 65
18	12,37	(2)	(1)	pirrol 2-carboxialdeído	95, 94, 66, 39, 28
19	12,57	(1)	(1)	dimetil piridina	107, 77, 67, 27
4	6,89	(1)	(3)	furfural	98, 96, 67, 39
9	9,23	(1)	(1)	metilfenol	108, 107, 93, 80, 54
6	7,84	(1)	(1)	não identificado	93, 66, 39
12	10,98	(1)	(1)	diidroxibenzeno	110, 109, 51, 27
23	13,93	(1)	(1)	1,2-propadienil benzeno	116, 115, 42, 27
16	11,72	(1)	(1)	propenil 2-benzeno	118, 117, 78, 65
24	14,4	(3)	(1)	ácido hexanóico	116, 105, 73, 60
25	14,53	(3)	(3)	metil furfural	120, 107, 90, 77
26	15,22	(2)	(2)	4-metoxi fenol (guaiacol)	124, 109, 95, 81
22	13,55	(1)	(1)	não identificado	127, 113, 110, 97,, 67, 58, 41, 29
35	20,49	(2)	(2)	ácido heptanóico	130, 115, 73, 60
28	16,02	(3)	(2)	escatol	132, 99, 56, 28,
14	11,42	(2)	(1)	tetraidroquinolina	133, 94, 66, 39
15	11,52	(2)	(1)	2-metilbenzoxazol	133, 97, 54, 26
33	19,13	(1)	(5)	hidroxiacetofenona	120, 91, 51, 27
21	13,32	(1)	(2)	limoneno	136, 93, 65, 68, 43
20	13,06	(2)	(1)	derivado do naftaleno	142, 138, 57, 41
31	18,56	(5)	(5)	cresol (metil guaiacol)	138, 122, 94, 95, 77, 55
30	18,38	(2)	(2)	1,4-dimetoxibenzeno	138, 123, 95, 77
32	19	(1)	(1)	3,5-diidroxil-2-metilpiranona	126, 98, 97, 109, 98, 69, 41, 29
38	21,75	(5)	(5)	diidrohexose	144, 98, 69, 29
29	17,51	(2)	(2)	não identificado	148, 122, 115, 107, 91, 85, 73, 60
45	24,5	(2)	(2)	dimetilisopropilbenzeno	148, 105, 57, 43
41	22,75	(1)	(2)	1-(2-hidroxi-5-metilfenil)-etanona	150, 135, 107, 77
39	22,29	(2)	(5)	5-metil- 2-(1-metiletil)fenol	150, 135, 107, 77
37	21,23	(1)	(1)	4-etil- 2-metoxifenol	152, 137, 122, 91
42	23,27	(2)	(2)	2,6-dimetóxi fenol	154, 139, 111, 65
44	23,88	(1)	(1)	dimetil naftaleno	160, 73, 60, 29
46	26,15	(1)	(3)	eugenol (alil guaiacol)	164, 149, 121, 77
40	22,39	(5)	(1)	ácido 1, 2 -dicarboxílico benzeno	166, 148, 104, 76
47	27,3	(2)	(1)	acetovanilona	166, 99, 71, 57, 43
34	19,46	(1)	(1)	ftalato de dioctila	390, 278, 83, 76
43	23,34	(1)	(1)	ácido decanóico	172, 155, 73, 60
57	34,5	(1)	(1)	aldeído coniferílico	178, 150, 71, 57
55	32,93	(1)	(1)	n-olefinas	194, 179, 57, 41
48	28,3	(1)	(1)	álcool coniferílico	180, 137, 94, 77
50	29,1	(1)	(1)	acetato de guaiacila	180, 165, 137, 91, 65
52	32,01	(1)	(1)	n-olefinas	182, 181, 55, 41
49	28,74	(4)	(3)	n-alcano	74, 60, 41, 29
53	32,19	(1)	(1)	2-metilhexadecano	240, 192, 99, 43
36	20,72	(1)	(1)	metoxipirocatecol	140, 125, 97, 51
56	33,55	(5)	(2)	ácido tetradecanóico	228, 73, 60, 43
59	35,17	(2)	(2)	metil dodecil benzeno	242, 73, 55, 41, 29
63	37,61	(3)	(3)	ácido hexadecanóico	254, 236, 55, 41
62	37,18	(5)	(5)	ácido hexadecanóico ramificado	256, 73, 60, 43, 29
64	38,13	(5)	(5)	ácido palmítico	256, 129, 60, 43, 29
65	39,29	(1)	(1)	n-alcanos	268, 241, 57, 43, 29
66	39,49	(1)	(1)	n-alcanos	268, 241, 57, 41, 29
67	40,01	(1)	(1)	n-alcanos	270, 256, 43, 57, 43
61	36,25	(3)	(2)	ftalato de neo-butila	224, 223, 149, 122, 41
70	43,18			não identificado	280, 256, 236, 67, 55, 29
17	11,93	(1)	(1)	n-alcanos	282, 281, 84, 55, 29
60	35,79	(2)	(2)	n-alcanos	282, 281, 83, 73, 43, 29
68	41,71	(1)	(1)	heptadeceno(8)-1-ácido carbônico	282, 264, 83, 69, 55, 29
69	42,07	(1)	(1)	ácido octadecanóico	284, 241, 83, 73, 43, 29

Continua...

Quadro 1. Continuação

Pico	T R	Ácido húmico		Possível atribuição	m/z (observado acima de 50% de intensidade do espectro)
		LETE	CRSU		
71	44,44			alquil monoésteres e série homóloga/insaturado	316, 281, 257, 225, 208, 180, 166, 152, 124, 96, 70, 41, 28
54	32,67		(2)	derivados da-Galactose	327, 135, 136, 73, 60
72	49,03			ácidos graxos (C22)	346, 331, 283, 71, 57, 43
51	40,01			n-ácidos graxos (C23)	356, 281, 221, 84, 73, 28
58	34,99	(2)	(2)	Tocoferol	430, 242, 73, 43
73	6,13			alquil monoésteres e série homóloga	514, 473, 119, 87, 43
84	16,76			alquil monoésteres e série homóloga	542, 504, 452, 90, 51
75	25,93			alcenos (C39)	546, 510, 368, 168,
81	18,25	(2)	(1)	alquil monoésteres e série homóloga	550, 544, 109, 69, 29
79	21,42	(2)	(1)	alquil monoésteres e série homóloga	552, 527, 69, 41
80	40,65	(1)	(1)	alquil monoésteres e série homóloga	554, 508, 105, 71, 57
83	14,17	(1)	(2)	alquil monoésteres e série homóloga	555, 508, 112, 85, 28
86	36,76	(1)	(2)	alquil monoésteres e série homóloga	556, 481, 110, 97, 41
76	46,25	(1)	(2)	alcenos (C40)	560, 474, 69, 41
11	10,13	(2)	(2)	alquil monoésteres e série homóloga	564, 550, 68, 39
78	16,77	(3)	(2)	alquil monoésteres e série homóloga	578, 180, 117, 92, 41
77	14,3	(2)	(2)	alquil monoésteres e série homóloga	582, 498, 104, 85, 28
85	33,04	(2)	(2)	alquil monoésteres e série homóloga	590,511,469,439,387,355,318,265,203,186,130,93,38
82	24,49	(2)	(2)	alquil monoésteres e série homóloga	592, 506, 130, 74, 18
74	7,03	(2)	(2)	alquil monoésteres e série homóloga	598, 551, 108, 80, 41

(¹) Intensidade no cromatograma entre 5-10%. (²) 10-20%. (³) 20-30%. (⁴) 30-50%. (⁵) Acima de 50%.

decomposição de ftalatos nos solos, por meio da incubação de ácido ftálico, monobutilftalato e dibutilftalato marcados com ¹⁴C, Inman et al. (1984) observaram que a maior parte dos compostos é degradada até ¹⁴CO₂ como resultado da atividade microbiana que realiza a hidrólise do éster butílico e quebra do anel aromático na posição 3,4/5,6 ou 4,5. O grupo carboxila é liberado como CO₂ durante a quebra do anel ou depois de metabolizado (depois da degradação de succinato ou piruvato). A principal enzima responsável por essa atividade é a esterase que tem seu pleno funcionamento em condições de pH próximas à neutralidade. Parte do carbono dos ftalatos pode ser incorporada na biomassa microbiana e retida na matéria orgânica estável do solo. A identificação da incorporação de fragmentos de ftalatos de dioctila na estrutura dos AH estudados, através de reações químicas ou enzimáticas, corrobora esta hipótese.

Na região de carbonos aromáticos, foram identificados, em maior quantidade, nos AH-LETE, os compostos derivados do naftaleno (dimetil naftaleno, m/z 160), derivados do benzeno (metildodecilbenzeno, m/z 242) e dimetilisopropilbenzeno (m/z 148). Os compostos derivados do benzeno presentes nos produtos da pirólise dos AH-CRSU apresentaram fragmentos de menor massa, tais como: m-xileno, tolueno (m/z 93), propenilbenzeno (m/z 117), 1,2-propadienilbenzeno (m/z 116). Estes compostos foram identificados também por Schnitzer & Schulten (1992) como parte dos compostos aromáticos de ácidos húmicos extraídos de solos de clima temperado. Uma série de compostos derivados

da lignina foram identificados a partir da fragmentação dos produtos voláteis da pirólise dos ácidos húmicos, como os monômeros (m/z 108) e os compostos cresol (m/z 108), acetovanilona (m/z 166), álcool coniferílico (m/z 180), aldeído coniferílico (m/z 178) e tocoferol (m/z 429). Essa análise demonstra que, mesmo para matéria orgânica de origem urbana, a transformação de ligninas é importante mecanismo de formação de substâncias húmicas.

Como representantes dos compostos oxiaromáticos, mais intensos nos AH-LETE, foram encontrados picos característicos de fenóis substituídos, principalmente 4-metoxifenol (m/z 124), 2-metoxi, 4 metilfenol (m/z 138), 4-etil-2-metoxifenol (m/z 152). Os AH-CRSU não apresentaram pico de íon molecular m/z 154 característico de 2,6 dimetoxifenol.

Nos carbonos oxigenados, foram observados furanos (m/z 107) substituídos, característicos da degradação de carboidratos, principalmente metilfurano aldeído (m/z 120), 2-metanolfurano (m/z 98), 2,5-furanodiona (m/z 98). No AH-LETE, foram encontrados fragmentos constituintes de unidades de galactose (m/z 327) que não se encontravam presentes nos AH-CRSU.

A presença de compostos derivados das ligninas, de fenóis e de furanos na estrutura dos ácidos húmicos mostra que as vias de formação das substâncias húmicas em solos, descritas em Stevenson (1994), são válidas também para a evolução da matéria orgânica de resíduos de origem urbana. A alteração de compostos lignificados, as

reações de condensação de polifenóis e a neossíntese microbiana de compostos são as principais vias de formação dessas substâncias húmicas.

Os picos obtidos da pirólise de grupos nitrogenados revelaram a predominância de compostos nitrogenados heterocíclicos nas unidades estruturais dos ácidos húmicos, principalmente os derivados do imidazol (m/z 97), pirrol (m/z 94), pirróis substituídos (2,3 ou 2,4 ou 2,5 dimetilpirrol m/z 95), 1-H- pirrol 2-carboxialdeído (m/z 107), tetraidroquinolina (m/z 133), 2-metilbenzoxazol (C_8H_7NO , m/z 133) e piridinas substituídas (dimetilpiridina, m/z 107). Apesar da análise de RMN ^{13}C indicar a presença de N-aminoácidos, a identificação de N-heterocíclico na estrutura dos ácidos húmicos, aliada à presença de ácidos graxos de cadeia alquílica longa e esterificados, mostra também a pouca transformação química desses AH. Estes compostos representam uma reserva importante de nitrogênio, quando adicionados ao solo, pois sua transformação em N-mineral disponível às plantas é possível com a transformação química dos AH.

Foram encontrados também na estrutura dos AH estudados ácidos benzocarboxílicos (ácido 1,2-benzodicarboxílico, m/z 166) e pico de maior intensidade nos AH-LETE de bis metil-propil ácido 1,2 benzocarboxílico. Ambos os ácidos apresentaram função cetona 1- (2-hidróxi-5-metilfenil) etanona (m/z 150). A presença desses grupamentos pode ser uma evidência que permite justificar a maior acidez determinada nos AH-LETE e a maior área integrada na região de δ_C 165-180 ppm na espectroscopia de RMN ^{13}C -CP/MAS.

CONCLUSÕES

1. Os ácidos húmicos extraídos do lodo da estação de tratamento de esgotos apresentaram na composição dos produtos voláteis resultante da pirólise maior quantidade de mono e diáril ésteres de massa mais elevada. A presença de ácidos graxos na estrutura dos AH deveu-se ao possível estágio inicial de evolução dessas substâncias. Os n-alcenos presentes na estrutura dos AH-LETE foram de cadeia mais curta do que os presentes nos AH-CRSU.

2. Foram incorporados na estrutura dos AH fragmentos de ftalatos de dioctila, provavelmente pela contaminação da matéria orgânica pelos plásticos existentes na matéria-prima dos resíduos.

3. Os compostos aromáticos presentes nos AH-LETE originaram-se, principalmente, de derivados do naftaleno e do benzeno com substituição por cadeias alifáticas maiores do que no AH-CRSU. Os compostos nitrogenados presentes mostravam-se essencialmente heteroaromáticos e os oxigenados furanos substituídos originados pela degradação de carboidratos. Os compostos oxiaromáticos predominantes foram os fenóis substituídos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores Raimundo Braz Filho e Ary Carlos Xavier Velloso, da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), pela revisão do texto.

LITERATURA CITADA

- ABBT-BRAUN, G. ; FRIMMEL, F.H. & SCHULTEN, H.-R. Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Water Res.*, 23:1579-1591, 1989.
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; MORAES, A.A.; RUMJANEK, V. & OLIVARES, F.L. Avaliação de características de ácidos húmicos extraídos de resíduos de origem urbana I: métodos espectroscópicos (Uv-Vis, IV, RMN ^{13}C -CP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:741-750, 2000.
- GRIFFITH, S.M. & SCHNITZER, M. Oxidative degradation of soil humic substances. In: HAYES, M.H.B.; MACCARTHY, P.; MALCOLM, R.L. & SWIFT, R.S., eds. *Humic substances II*. New York, John Wiley, 1989. p.70-98.
- HEMPFLING, R. & SCHULTEN, H.R. Chemical characterization of organic matter in forest soil by curie point pyrolysis - CG-MS and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Org. Geochem.*, 15:131-145, 1990.
- INMAM, J.C.; STRACHAN, S.D.; SOMMERS, L. & NELSON, D.W. The decomposition of phthalate esters in soil. *J. Environ. Sci. Health*, 19:245-257, 1984.
- KEELING, A.A.; MULLET, J.A.J. & PATON, I.K. GC-Mass spectrometry of refuse-derived composts. *Soil Biol. Biochem.*, 26:773-776, 1994.
- KHAN, S.U. & SCHNITZER, M. The retention of hydrophobic organic compounds by humic acid. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 36:745-754, 1972.
- LEINWEBER, P.; BLUMENSTEIN, O. & SCHULTEN, H.-R. Organic matter composition in sewage sludge farm soils - investigations by ^{13}C -nmr and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Eur. J. Soil Sci.*, 47:71-80, 1996.
- LEEUEW, J.W.; LEER, E.W.B.; SINNINGHE DAMSLÉ, J. & SHULYLY, P.J.W. Screening of anthropogenic compounds in polluted sediments and soil by flash evaporation/ pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 58:1852-1857, 1986.
- PRESTON, C.M.; HEMPLING, R.; SCHULTEN, H.-R., SCHNITZER, M.; TROFYMOW, J.A. & AYELSON, D.E. Characterization of organic matter in a forest soil of coastal British Columbia by NMR and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Plant Soil*, 158:69-82, 1994.
- SAIZ-JIMENEZ, C. Application of pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry to soil chemistry. In: *WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE*, 15., Acapulco, 1994. Simposia. Acapulco, 1994. v.3. p.65-84.

- SCHNITZER, M. & PRESTON, C. Analysis of humic acids by solution and solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. *Soil Sci. Am. J.*, 50:3226-3331, 1986.
- SCHNITZER, M. & SCHULTEN, H-R. Analysis of organic matter in soil extracts and whole soils by pyrolysis-mass spectrometry. *Adv. Agron.*, 55:167-217, 1995.
- SCHULTEN, H-R. & SCHNITZER, M. Structural studies on soil humic acids by curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Soil Sci.*, 153:205-224, 1992.
- SCHULTEN, H-R. Analytical pyrolysis of humic substances and soils: geochemical, agricultural and ecological consequences. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 25:97-122, 1993.
- SIMMONDS, P.G.; SHULMAM, G.P. & STEMBRIDGE, R. Organic analysis by pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry: a candidate experiment for the biological exploration of Mars. *J. Chromatogr. Sci.*, 7:36-41, 1969
- STEVENSON, J.F. Humus chemistry, genesis, composition, reactions. New York, John Wiley, 1994. 443p.
- STUCZYNSK, T.I.; McCARTY, G.W.; REEVES, J.B. & WRICH, J.B. Use of pyrolysis GC/MS for assessing changes in soil organic matter quality. *Soil Sci.*, 162:97-105, 1997.
- ZIOGOU, K.; KIRK, P.W.W. & LESTER, J.N. Behaviour of phthalic acid esters during batch anaerobic digestion of sludge. *Water Res.*, 23:743-748, 1986.

