

AVALIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DE ÁCIDOS HÚMICOS DE RESÍDUOS DE ORIGEM URBANA: I. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS (UV-Vis, IV, RMN ¹³C-CP/MAS) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA⁽¹⁾

**L. P. CANELLAS⁽²⁾, G. A. SANTOS⁽³⁾, A. A. MORAES⁽⁴⁾,
V. M. RUMJANEK⁽⁴⁾ & F. L. OLIVARES⁽⁵⁾**

RESUMO

Foram caracterizados físico-quimicamente ácidos húmicos, obtidos de composto de resíduos sólidos urbanos (AH-CRSU) e de lodo de estação de tratamento de esgoto (AH-LETE), ambos produzidos na cidade do Rio de Janeiro, por meio da análise da composição elementar, acidez total, de dados espectroscópicos (UV-Vis; IV, RMN de ¹³C-CP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise das características estruturais revelou diferenças entre os AHs estudados. A presença de sistemas aromáticos foi observada por meio da espectroscopia de UV-Vis, indicando sistemas mais substituídos nos AH-LETE. A espectroscopia na região do infravermelho (IV) mostrou a presença de estruturas alifáticas nos AHs e maior complexidade nos sinais de absorção devida a polissacarídeos nos AH-CRSU. Além disso, foram observados grupos OH, COOH, COO⁻, CO₂NH₂, e confirmada a presença de sistemas aromáticos. Com a análise de RMN de ¹³C-CP/MAS, foi possível verificar as diferenças quantitativas nos diferentes tipos de carbono. Os AH-LETE apresentaram maior quantidade de grupos aromáticos e de COOH. A análise de RMN de ¹³C-CP/MAS também mostrou presença de polissacarídeos, N em aminoácidos e grupamentos OCH₃. O conjunto de propriedades avaliadas permitiu indicar que a fração ácidos húmicos dos resíduos é “do tipo” ou “análoga” aos ácidos húmicos de origem pedogênica.

Termos de indexação: substâncias húmicas, composto de resíduo sólido urbano, lodo da estação de tratamento de esgoto, ultravioleta-visível, infravermelho, RMN ¹³C -CP/MAS

⁽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 janeiro de 2000.

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

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Bolsista do CNPq.

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. CEP 23851-970 Seropédica (RJ).

⁽⁵⁾ Professor da Universidade Estadual do Norte Fluminense- CBB/LBCT Av. Alberto Lamego, 2000, CEP 28015-620 Campos (RJ).

SUMMARY: EVALUATION OF URBAN RESIDUE HUMIC ACID CHARACTERISTICS: I. SPECTROSCOPIC METHODS (UV - Vis, IV, RMN, ^{13}C -CP/MAS) AND SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPY

Physico-chemical characteristics of humic acids obtained from urban waste (AH-CRSU) and sewage (AH-LETE) produced in the city of Rio de Janeiro, were determined through elemental analysis, total acidity, spectroscopic methods and electron scanning microscopy. The analysis of structural traits revealed some differences between the humic acids investigated. The presence of aromatic moieties was confirmed with UV-Vis spectroscopy, with more substituted systems present in the AH-LETE. IR spectroscopy showed aliphatic groups in the AH and as more complex signals due the presence of polysaccharides in AH-CRSU. Furthermore, the presence of COOH, COO⁻, CO₂NH₂, OH, was observed apart from aromatic systems. The CP/MAS ^{13}C NMR analysis allowed to observed a higher amount of aromatic and COOH groups. showed the presence of polysaccharides, aminoacid N and OCH₃ groups. The results allow to define the humic acids from urban source as of the type or like those of pedogenic origin.

Index terms: Humic substances, compost of municipal wastes, sewage sludge, ultraviolet-visible, infrared, CP-MAS ^{13}C NMR.

INTRODUÇÃO

Regiões agrícolas próximas aos grandes centros urbanos são caracterizadas pelo uso intensivo dos recursos naturais, principalmente do solo. Com adoção de políticas públicas que incentivam a reciclagem de lixo e o tratamento de esgotos, são geradas quantidades apreciáveis de matéria orgânica de origem urbana disponível aos agricultores. Esses resíduos destinam-se ao uso agrícola potencial, já que nutrientes minerais fazem parte da sua composição. Entretanto, a presença de metais pesados, de poluentes orgânicos e a qualidade da matéria orgânica podem restringir o destino agrícola desses resíduos.

A matéria orgânica humificada é composta pelas frações alcalino-solúveis e por uma fração insolúvel ou residual. Os AHs correspondem à fração alcalino-solúvel que precipita em meio fortemente ácido (pH 2 ou menor). A concentração e as características químicas dos AHs podem ser utilizadas na avaliação da qualidade da matéria orgânica (Labrador, 1996).

Os AHs participam da maioria das reações que ocorrem no solo, favorecendo a agregação e a estabilidade dos agregados pela formação de complexos organominerais (Oades, 1984), contribuem para a solubilização de P e diminuição da energia de fixação nos óxidos (Santos, 1984), apresentam capacidade de adsorção de metais pesados (Canellas et al., 1999), servem de forte poder tampão da solução do solo e diminuem o valor do ponto de carga de efeito salino zero (Siqueira et al., 1990), além de servir como reserva de nutrientes às plantas (Stevenson, 1994).

A concentração de AHs no solo depende dos fatores de formação (Canellas et al., 2000) e do manejo (Bayer & Mielniczuk, 1999). Os AHs são considerados

misturas químicas e fisicamente heterogêneas de compostos orgânicos ligados à fração mineral dos solos, caracterizados pela ausência de repetição na sua organização estrutural (Hayes et al., 1989).

Os AHs extraídos de fontes não-pedogênicas, como os de composto de lixo urbano de lodo da estação de tratamento de esgotos, podem apresentar características físicas e químicas diferentes dos AHs extraídos de solos (García et al., 1991).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a natureza química de ácidos húmicos de fontes não-pedogênicas, obtidos de composto de resíduos sólidos urbanos e de lodo da estação de tratamento de esgoto, ambos produzidos na cidade do Rio de Janeiro, por meio de métodos espectroscópicos e de microscopia eletrônica de varredura.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ácidos húmicos (AH) foram extraídos do composto de resíduos sólidos urbanos 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. Suas principais características físicas e químicas encontram-se no quadro 1. O teor de metais pesados nos resíduos foi investigado por Mazur (1997) e Oliveira (1998) e não representa risco de contaminação do solo.

Os AHs foram obtidos com NaOH 0,5 mol L⁻¹, na razão solvente: resíduo orgânico de 1:10 (v:v) em atmosfera inerte de N₂. A separação dos AHs foi realizada com o abaixamento do pH da solução até 1,0 com HCl 6 mol L⁻¹. A redissolução e a precipitação

Quadro 1. Principais características químicas e físicas do composto de resíduo sólido domiciliar urbano (CRSU) e do lodo da estação de tratamento de esgoto (LETE), Rio de Janeiro

Propriedade	CRSU	LETE
pH (H ₂ O)	8,1	7,0
P ₂ O ₅ (g kg ⁻¹)	10,92	8,0
K ₂ O (g kg ⁻¹)	6,13	1,8
Ca (g kg ⁻¹)	22,17	25,0
Mg (g kg ⁻¹)	1,8	5,0
N total (g kg ⁻¹)	13,04	21,5
C/N	15,5	8,6
COT (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	222,7	186,0
COE (g kg ⁻¹) ⁽²⁾	107,2	94,7
AH (g kg ⁻¹) ⁽³⁾	5,2	9,6
AF (g kg ⁻¹) ⁽⁴⁾	42,2	39,4
AH/AF	0,12	0,24
AH + AF (g kg ⁻¹)	47	49
G H % = (COE/AH + AF)*100 ⁽⁵⁾	44,0	52,0

⁽¹⁾ COT = carbono orgânico total. ⁽²⁾ COE = carbono orgânico extraível. ⁽³⁾ AH = ácidos húmicos. ⁽⁴⁾ AF = ácidos fúlvicos. ⁽⁵⁾ GH = grau de humificação.

foram repetidas três vezes. Em seguida, adicionaram-se 200 mL de solução aquosa diluída de HF e HCl (preparada com 5 mL de HCl concentrado e 5 mL de HF concentrado e volume de solução completado para 1 L com água deionizada) e agitou-se a amostra por oito horas. Os AHs foram lavados com água até teste negativo com AgNO₃ e secos por liofilização.

Composição elementar, acidez total, grupamentos COOH e OH fenólicos: A determinação da composição elementar foi realizada com analisador elementar automático Perkin Elmer 2400 em amostras de 1 mg de AH em duplicata. O teor de O foi determinado por diferença, descontado o teor de cinzas. A acidez total e o teor de grupamentos carboxílicos foram determinados conforme Schnitzer & Gupta (1965), em triplicata, pela titulação do excesso de acetato de cálcio. O teor de hidroxilas fenólicas foi obtido por diferença entre acidez total e teor de grupamentos COOH.

Espectroscopia na região do ultravioleta - visível (UV-Vis), coeficientes E₄/E₆ e Dlogk: Os espectros de UV-Vis foram obtidos num espectrofotômetro Beckman modelo B, acoplado ao computador para gravação dos espectros. A faixa espectral examinada foi de 200 a 380 nm, para o ultravioleta, e de 380 a 700 nm, para a região do visível. Os espectros foram registrados a 25°C com o caminho ótico constante de 1 cm, em solução que continha 3 mg de AH diluídos em 10 ml de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. Para determinar o coeficiente E₄/E₆, dividiu-se a densidade ótica em 465 nm pela obtida

em 665 nm. O coeficiente Δlogk foi obtido pela relação entre o log da densidade ótica em 600 nm e 400 nm.

Espectroscopia na região do infravermelho (IV): A faixa de espectro analisada foi de 600 cm⁻¹ a 4.000 cm⁻¹, utilizando quatro pastilhas por amostra com 1 mg de AH em 100 mg de KBr, num aparelho Perkin Elmer 1420. Entre cada amostra, foi retirado um espectro do KBr sem adição de ácidos húmicos, para verificar possíveis alargamentos na região de 3.500-3.300 cm⁻¹ e 1.640 cm⁻¹ decorrentes da interação do KBr e a água.

Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (RMN ¹³C-CP/MAS): Os espectros das amostras no estado sólido foram obtidos a partir de 600 mg de ácidos húmicos, em aparelho Varian, com frequência de 75,4 MHz para ¹³C, com pulso de 90°, intervalo entre pulsos de 200 μs, rotação no ângulo mágico com velocidade de 6.800 Hz. O espectro de RMN de ¹³C CP/MAS foi dividido em cinco regiões (0-48, 49-110, 110-140 e 141-160 e 161-185 ppm) e as áreas integradas eletronicamente.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): O estudo morfológico dos AHs foi realizado com uma suspensão de ácidos húmicos (1 g L⁻¹) a pH 5,5, congelada imediatamente em N₂ líquido e submetida logo a seguir à liofilização. As amostras foram cobertas com uma película de ouro, utilizando um metalizador do tipo Automatic Sputter Coater E 5200 (Bio Rad). Foi aplicada uma corrente de 18 mA com tempo de deposição do ouro de 240 s, o que, em tese, fornece uma cobertura de 300 nm de espessura. As amostras foram observadas num aparelho Stereocan 200 (Cambridge Instrument), utilizando uma voltagem de trabalho entre 15 e 25 Kv.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de matéria orgânica nos resíduos estudados mostraram-se elevados (Quadro 1). A matéria orgânica presente revelou baixa relação ácidos húmicos: ácidos fúlvicos (AH/AF), mostrando a possibilidade de transformação química desses resíduos quando adicionados aos solos. Os valores encontrados para o grau de humificação da matéria orgânica dos resíduos foram característicos de matéria orgânica em estágio inicial de compostagem (Civiatta et al., 1993). A adição destes resíduos diminuiu a relação AH/AF da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Podzólico Vermelho-Amarelo (Canellas, 1999).

No quadro 2, vêem-se os resultados de composição elementar e a análise dos grupamentos funcionais oxigenados dos ácidos húmicos extraídos da matéria orgânica de origem urbana. A composição elementar

dos ácidos húmicos é uma propriedade estável e permite indicar o grau de evolução das substâncias húmicas.

Foram encontrados valores elevados de nitrogênio, fora da faixa normalmente observada para ácidos húmicos, decorrentes, provavelmente, mais da presença de compostos nitrogenados na matéria-prima do que de um estado avançado de humificação. A relação molar atômica H/C é uma medida indireta das características estruturais dos ácidos húmicos. Quanto menor o valor da relação, mais acentuado o caráter aromático do carbono para valores acima da unidade (Garcés, 1987).

Segundo a relação H/C obtida, os ácidos húmicos apresentaram um caráter alifático bastante elevado, na mesma faixa de valores encontrados para ácidos fúlvicos por Bravard & Righi (1991). Os ácidos húmicos estudados ocuparam área compreendida entre a razão molar atômica H/C de 1,50 a 1,46 e razão O/C de 0,35 a 0,55. Esses valores, semelhantes aos encontrados em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos industriais (Dick et al., 1997), demonstram a possibilidade de transformação química, sobretudo pelas reações de desidrogenação, desidratação e descarboxilação (Kumada, 1987).

Os resultados obtidos da análise dos grupamentos funcionais oxigenados estão abaixo da faixa encontrada para os ácidos húmicos de fontes pedogênicas (Stevenson, 1994). Os AHs extraídos do lodo de esgoto apresentaram acidez total mais elevada e maior teor de grupamentos COOH que os AHs do composto de resíduo sólido urbano, embora estes representassem maior teor de O na composição elementar. Hernandez et al. (1990) encontraram valores mais elevados para o teor de OH fenólico em

ácidos húmicos oriundos de lodos de esgoto. Na análise da acidez total e dos grupamentos funcionais oxigenados, a diferença encontrada entre os teores de COOH e OH fenólicos é elevada. Normalmente, o teor de carboxilas equivale ao de OH fenólicos. Nos AH-CRSU, 79% da acidez é devida a COOH e este percentual é de 77,5 para os AH-LETE. Se, por um lado, a acidez total dos ácidos húmicos é baixa; por outro, há predominância de grupos mais ácidos na acidez total.

Os espectros na região do ultravioleta - visível dos ácidos húmicos estudados são mostrados na figura 1. Os espectros apresentaram decréscimo linear na absorção com o aumento do comprimento de onda. Além da absorção máxima, foi observado um ombro na região próxima de 270 nm, mais evidente em AH-CRSU, indicativo de absorção de sistemas aromáticos. O centro da absorção nesta região do espectro deslocou-se para uma região de menor comprimento de onda nos AH-LETE, sugerindo a presença de grupos aromáticos mais condensados, pois a presença de substituintes com elétrons π livres desloca a absorção de sistemas conjugados aromáticos para maior comprimento de onda (Silverstein et al., 1994).

Os valores de $\Delta\log K$ de 0,38 e 0,45 para os AH-LETE e AH-CRSU, respectivamente, estão dentro da faixa que caracteriza os ácidos húmicos do tipo A de acordo com a classificação de Kumada (1987). O menor valor de $\Delta\log K$ para os AH-LETE, ou seja, maior evolução, reflete seu maior teor de carbono e maior acidez total. Os ácidos húmicos estudados apresentaram valores para a razão E_4/E_6 dentro da faixa esperada para ácidos húmicos extraídos de solos (4,1 para os AH-CRSU e 4,3 para os AH-LETE) que, segundo Kononova (1982), normalmente são menores que 5,0.

No entanto, Inbar et al. (1990) e Dick et al. (1997) encontraram valores maiores para a relação E_4/E_6 em AH obtidos de esterco compostado e lodos orgânicos, respectivamente, indicando a presença de AH pouco evoluídos em fontes não-pedogênicas de matéria orgânica.

Já Silva et al. (1995) encontraram valores para a relação E_4/E_6 de 8,0 para AHs extraídos de solo tropical de origem sedimentar. De acordo com Kononova (1982), a baixa relação E_4/E_6 indica massa molecular relativamente mais elevada, presença de estruturas mais condensadas e, conseqüentemente, maior grau de humificação. Valores mais elevados estão correlacionados com estruturas mais abertas e de menor complexidade. Entretanto, esta relação pode não ser adequada para comparar AHs extraídos de diferentes regiões geográficas ou de diferentes origens não-pedogênicas em razão de sua dependência sobre o conteúdo de cinzas, pH e constituintes coloidais (Langraf & Rezende, 1997).

Os valores E_4/E_6 encontrados ou neste trabalho demonstram esta limitação no uso de coeficientes

Quadro 2. Análise da composição elementar, das relações atômicas, da acidez total e de grupamentos funcionais de ácidos húmicos extraídos de composto de resíduo domiciliar urbano (AH-CRSU) e de lodo da estação de tratamento de esgoto (AH-LETE)

Propriedade	AH-CRSU	AH-LETE
C (g kg ⁻¹)	507	540
H (g kg ⁻¹)	62	70
N (g kg ⁻¹)	60	49
O (g kg ⁻¹)	371	341
Teor de cinzas (g kg ⁻¹)	6,3	7,4
C/N	9,8	12,8
H/C	1,46	1,50
O/C	0,54	0,47
Acidez total (cmol _c kg ⁻¹)	470,1	574,2
COOH (cmol _c kg ⁻¹)	372,0	445,0
OH fenólico (cmol _c kg ⁻¹)	98,1	129,2

óticos como medida indireta de características estruturais de sistemas orgânicos complexos. Kumada (1987) observou ser mais acurada a relação E_{400}/E_{600} pela maior linearidade da queda da absorbância nessa região.

Os espectros de infravermelho das amostras de ácidos húmicos (Figura 2) exibiram uma série de

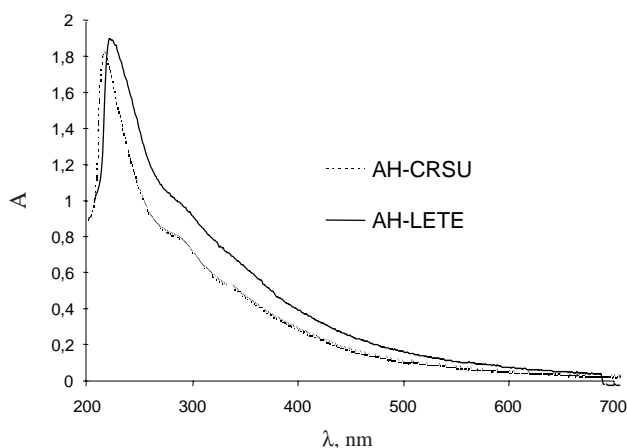


Figura 1. Espectros de absorção na região de ultravioleta (200-350 nm) e visível (350-700 nm) dos ácidos húmicos extraídos do composto de resíduo domiciliar urbano (AH-CRSU) e de lodo da estação de tratamento de esgoto (AH-LETE).

bandas de absorções características. Os espectros assemelharam-se aos obtidos de ácidos húmicos oriundos de lodo de esgoto por Gerasimowicz et al. (1983) e Boyd et al. (1979). As possíveis atribuições das bandas de absorção foram feitas com base nos trabalhos de Bellamy (1975), Kononova (1982), Garcès (1987), Boyd & Sommers. (1990), Stevenson (1994) e Ceretta (1995). Os ácidos húmicos apresentaram forte e larga banda de absorção entre 3.412 e 3.415 cm^{-1} , ambas com intensidade semelhante (hidroxilas em ligação hidrogênio) e, na região logo abaixo, atribuída a estiramentos assimétricos de grupos C-H, AH-CRSU, apresentaram absorção mais intensa associada à presença de longas cadeias alquílicas na sua estrutura.

Na região atribuída a estiramentos de grupos CH_2 alifáticos (2.854 cm^{-1}), os AH-CRSU apresentaram uma banda de absorção um pouco mais nítida e deslocada 7 cm^{-1} em direção à região de menor energia, quando comparada com AH-LETE, revelando menor presença de ramificação nas cadeias alifáticas.

Na região de carbonilas, observaram-se, para ambos os AHs, bandas de absorção em 1.715 cm^{-1} ; em 1.656 cm^{-1} , também para ambos os AHs, percebeu-se uma banda de absorção forte e alargada característica de estiramentos simétricos de $\text{C}=\text{C}$ de C aromáticos, de estiramentos simétricos de $\text{C}=\text{O}$ em amidas (banda I), em quinonas e, ou, cetonas conjugadas.

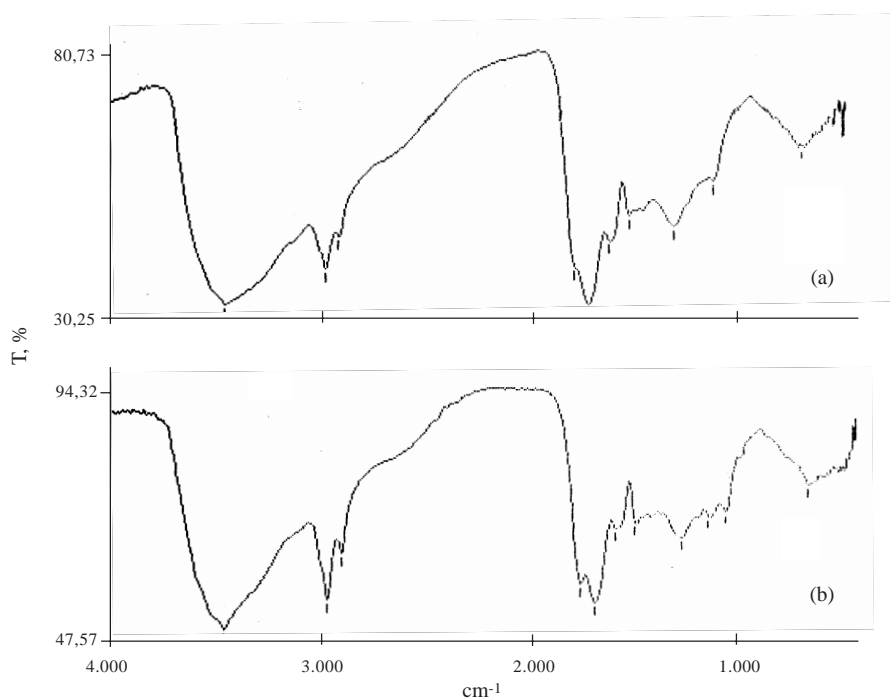


Figura 2. Espectros de infravermelho dos ácidos húmicos extraídos do lodo da estação de tratamento de esgoto (a) e do composto de resíduo domiciliar urbano (b).

A banda de absorção em 1.546 cm^{-1} , que pode ser atribuída a estiramentos $\text{C} = \text{C}$ em sistemas aromáticos, apresentou o mesmo valor para ambos os ácidos húmicos. A presença de polióis e carboidratos nos ácidos húmicos mostrou-se associada às bandas de absorção entre 1.230 e 1.020 cm^{-1} . Os AH-CRSU apresentaram bandas de absorção adicionais em 1.107 , 1.001 e 960 cm^{-1} não presentes nos AH-LETE. Essas bandas de absorção revelaram a presença de maior teor de carboidratos nos AH-CRSU ou de maior diversidade, pois estes apresentaram maior teor de O e menor teor de grupamentos CO_2H . Essa é uma região de impressão digital das amostras e pode ser utilizada de forma inequívoca para comparação de espectros.

A espectroscopia de IV revelou a presença de grupos alifáticos, aromáticos, fenóis, carboxílicos, polissacarídeos, amidas e impurezas minerais que permaneceram na estrutura dos ácidos húmicos mesmo após o processo de purificação. O alargamento no espectro de IV de AH-CRSU entre 2.400 e 2.600 cm^{-1} com centro em 2.500 cm^{-1} , não observado nos AH-LETE, foi indicativo de que a retirada de impurezas minerais nos AH-CRSU foi mais bem realizada (estiramento de grupos COOH não ionizados de acordo com Garcês, 1987). Tal observação concorda com o maior teor de cinzas encontrado nos AH-LETE (Quadro 2). A purificação dos ácidos húmicos para observações espectroscópicas deve considerar o teor de cinzas encontrado.

Os espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS dos ácidos húmicos extraídos da matéria orgânica de origem urbana são mostrados na figura 3. Esses espectros apresentaram fortes sinais de absorção entre δ_c 10 e δ_c 40, atribuídos à absorção de carbonos sp^3 . Os sinais foram mais intensos para os AH-CRSU. O sinal de maior intensidade nessa região foi em δ_c 31,5 atribuído a grupamentos CH_2 em longas cadeias alquílicas (conforme Gerasimowicz & Byler, 1985). Essa observação foi referendada pela espectroscopia de infravermelho, em que a absorção de grupos alifáticos nos AH-CRSU foi mais intensa embora o espectro IV seja semiquantitativo. Os sinais em δ_c 15,0 foram característicos de grupos $-\text{CH}_3$ em posição terminal (Schintzer & Preston, 1986). Os sinais em δ_c 65 e em δ_c 44,0 e em 51,5 e 54,5 foram atribuídos a C alquílicos e C de metoxilas.

Os sinais de absorção entre δ_c 57 (AH-CRSU) e δ_c 58,2 (AH-LETE), foram atribuídos a grupamentos OCH_3 . O forte sinal de absorção em δ_c 70 foi atribuído a C, em aminoácidos, bem mais intenso no AH-CRSU, concordando com a análise da composição elementar que revelou presença de maior quantidade de nitrogênio nos AH-CRSU, estando de acordo com as observações de Breitmaier & Voelter (1987). Os sinais entre δ_c 70 e δ_c 100 foram atribuídos em substâncias húmicas, à presença de polissacarídeos (Schintzer & Preston, 1986). Essa região apresentou maior diversidade e maior resolução dos sinais nos AH-CRSU do que AH-LETE. Esta mesma

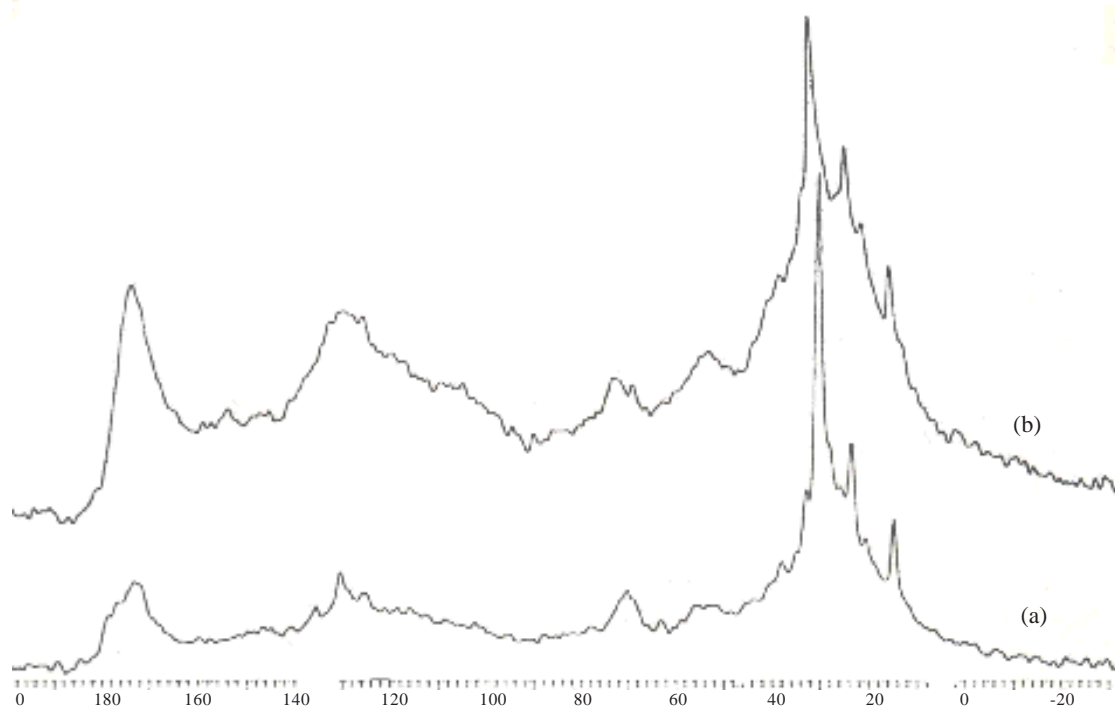


Figura 3. Espectro de RMN ^{13}C CP/MAS de AH extraídos de composto de resíduos sólidos urbanos (a) e de lodo da estação de tratamento de esgoto (b).

característica foi observada na espectroscopia na região de infravermelho.

O sinal em δ_c 99 correspondeu à absorção de carbonos duplamente oxigenados. Já na área correspondente à absorção de olefinas e aromáticos (entre δ_c 110 e δ_c 165), notou-se maior diversidade de sinais nos AH-LETE do que nos AH-CRSU. O sinal proeminente em δ_c 130 nos AH-CRSU (mais bem resolvido) e mais alargado em AH-LETE foi atribuído a carbonos aromáticos protonados (Preston, 1996). A região de C aromáticos nos AH-LETE foi mais alargada, demonstrando a presença de um número maior de substituintes diferentes, o que concorda com o observado na região do ultravioleta-visível.

Na região de maior desproteção do espectro de RMN ^{13}C -CP/MAS, observaram-se diferenças significativas. A região entre δ_c 160 e δ_c 185 apresentou um sinal bem resolvido centrado em δ_c 174 nos AH-CRSU. Este sinal é bem menor e menos resolvido nos AH-LETE. Já em δ_c 169 ocorreu o inverso, ou seja, o sinal mostrou-se mais intenso e mais bem resolvido nos AH-LETE do que nos AH-CRSU, que apresentaram somente um "ombro de absorção". Outra possibilidade de interpretação é que efeitos eletrônicos desloquem o conjunto de sinais nessa região em direção ao campo mais alto nos AH-LETE. Estas diferenças nos sinais de absorção na região de grupamentos carboxílicos devem refletir diferenças no comportamento da acidez desses grupos funcionais.

A análise da integração das diferentes regiões dos espectros de RMN de ^{13}C -CP/MAS é mostrada no quadro 3. Na região de absorção correspondente a metilas em posição terminal (0-20 ppm), os espectros quantitativos dos dois ácidos húmicos não apresentaram diferenças. Todavia, na região de δ_c 20 a 48, correspondente à absorção de carbonos sp^3 , os

ácidos húmicos extraídos do composto de resíduo sólido urbano apresentaram área maior, indicando a maior participação de estruturas alifáticas na rede estrutural de carbono destes ácidos húmicos. Essa observação está de acordo com a maior absorção em 2.924 e 2.854 cm^{-1} observada na espectroscopia de infravermelho. A região de δ_c 50 a 70, absorção devida a carbonos oxigenados e, ou, nitrogenados, mostrou a mesma área integrada para os dois ácidos húmicos estudados. Nos ácidos húmicos extraídos do composto de resíduo sólido urbano, foi observada a presença em maior quantidade de grupos com menor rigidez estrutural, ou menos insaturados, que apresentaram maior facilidade de relaxação de spin.

A análise da região de absorção devida a carbonos aromáticos e olefinas (δ_c 110 a δ_c 140) mostrou diferenças significativas nas áreas integradas para os dois ácidos húmicos estudados. A quantidade de sistemas aromáticos foi maior nos AH-LETE. Mathieu et al. (1999), compilando dados de RMN ^{13}C -CP/MAS de 208 AHs de solos de diferentes regiões e submetidos a diferentes tipos de manejo, encontraram a relação média aromáticos/saturados totais igual a 0,6 para os AHs de fontes pedogênicas. Os AH-CRSU apresentaram, para esta relação, valor de 0,44 e o AH-LETE exatamente igual a 0,6. É possível observar que os AH-CRSU são menos evoluídos estruturalmente que os AH-LETE e que estes se aproximam mais da natureza estrutural média dos AH extraídos de solos.

A absorção devida a carbonos carbonílicos (160-185 ppm) foi maior nos ácidos húmicos extraídos do lodo da estação de tratamento de esgotos. Esta observação está de acordo com a determinação da acidez total e grupamentos carboxílicos através de métodos analíticos. Usando a equação proposta por Celi et al. (1997),

Quadro 3. Integração das áreas correspondentes aos grupamentos funcionais por meio da análise de RMN ^{13}C -CP/MAS em ácidos húmicos extraídos de composto de resíduo sólido urbano (AH-CRSU) e lodo da estação de tratamento de esgoto (AH-LETE)

Região integrada		Possível atribuição	AH-CRSU	AH-LETE
ppm			———— % ————	
0-20	CH_3		6,3	6,2
20-48	CH_2 , CH e C quaternário de estruturas alifáticas lineares e cíclicas		37,5	30,2
50-110	C oxigenados + nitrogenados		19,2	19,2
110-140	C aromáticos + olefinas		21,8	27,2
140-160	oxiaromáticos		6,5	6,0
160-185	carbonílicos (cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos)		8,7	11,2
0-70	C saturados totais (A)		63,0	55,6
110-160	C aromáticos totais (B)		28,3	33,2
FA	Fator de aromaticidade = $[B / (A + B)] * 100$		31,0	37,4

[mol CO₂H kg⁻¹ de AH = (área de carboxílicos/área total espectro)*%C nos AH* (10/12)]

para determinação do teor de grupamentos CO₂H através da RMN de ¹³C (os valores foram multiplicados por 10 para uniformizar as unidades) foram encontrados os teores de 367,6 cmol_c CO₂H kg⁻¹ de AH-CRSU e de 445,0 cmol_c CO₂H kg⁻¹ de AH-LETE.

Em comparação com os valores determinados analiticamente, foram encontrados resultados discrepantes. Para os AH-CRSU, foi observada pela ressonância uma diferença pequena cerca de 1,2% a menos de grupamentos COOH. Já para os AH-LETE a diferença foi maior ao redor de 13% a mais de grupamentos COOH do que os observados analiticamente. No primeiro caso, a diferença encontrada está dentro da faixa de erro estatístico (5%). No segundo caso, é provável que outros grupamentos, como

cetonas, tinham sido integrados na área de grupamentos carboxílicos superestimando os valores encontrados. Os próprios autores do método de determinação de COOH por RMN de ¹³C (Celi et al., 1997) encontraram resultados semelhantes que também foram atribuídos à absorção de outros grupamentos que não os carboxílicos na região de 160-185, como amidas, ésteres e lactonas.

As fotomicrografias obtidas da microscopia eletrônica de varredura (Figuras 4ab) revelaram diferenças morfológicas bastante acentuadas na estrutura dos aglomerados dos ácidos húmicos estudados.

Os AH-LETE apresentaram uma estrutura em lâminas que, ao secar, apresentou fraturas. Quando depositado sobre um objeto sólido, argila por exemplo, forneceram uma cobertura uniforme. Aproveitando um pedaço da lâmina rompida, pode-se estimar a largura da capa laminar dos AH-LETE, que, neste caso, está ao redor de 2,5 μm. A largura dessa capa é definida pelas propriedades do meio, como, por exemplo, pH, força iônica da solução e massa molar dos ácidos húmicos. O aumento do pH do meio aumenta a largura da lâmina, enquanto o aumento da força iônica, ao contrário, diminui a espessura dessa lâmina (Garcès, 1987).

Os AH-CRSU, ao contrário dos AH-LETE, são morfologicamente compostos por um agrupamento de partículas, influenciados pela natureza da substância e pela provável menor massa molecular, e não alcançaram a formação de uma capa laminar que parece estar no seu estado inicial de desenvolvimento (indicado pela seta na Figura 4a). As partículas esféricas que compõem os AH-CRSU são de tamanho pequeno, não alcançando mais de 2 μm em todas as direções. A cobertura de uma superfície sólida não se dá pela formação de uma lâmina de recobrimento, mas, sim, por um agrupamento de partículas, o que pode dar uma idéia de menor interação da partícula humificada e a matéria de suporte. É de se esperar, portanto, menor estabilidade entre a fração ácidos húmicos – fração mineral no composto de resíduos sólidos urbanos.

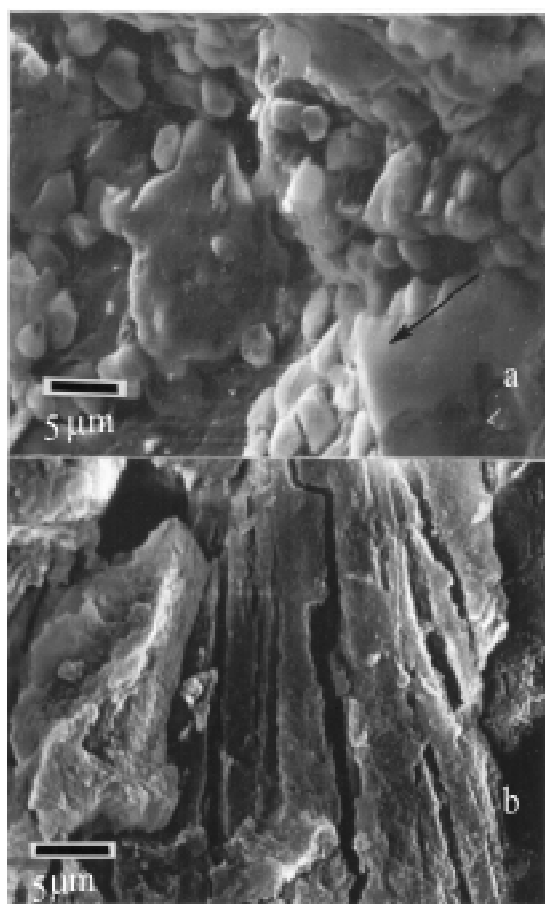


Figura 4. Fotomicrografia eletrônica de varredura de ácidos húmicos extraídos de composto de resíduo sólido urbano (a) e de lodo da estação de tratamento de esgoto (b). A seta em (a) indica o início de desenvolvimento de estrutura laminar nos AH-CRSU.

CONCLUSÕES

1. As propriedades avaliadas permitiram indicar ser a fração ácidos húmicos dos resíduos extraídos de composto de resíduos sólidos urbanos estrutural e morfologicamente menos evoluída quimicamente que os ácidos húmicos obtidos do lodo da estação de tratamento de esgotos.

2. Os AH extraídos de matéria orgânica de origem urbana são “do tipo” ou análogos aos obtidos de fontes pedogênicas, porém com grau menor de complexidade estrutural no caso dos AH-CRSU.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores Raimundo Braz-Filho e Ary Carlos Xavier Velloso da Universidade Estadual do Norte Fluminense, pela revisão do texto, e aos consultores da R. Bras. Ci. Solo, pelas sugestões apresentadas.

LITERATURA CITADA

- BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., eds. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Genesis, 1999. p.9-28.
- BELLAMY, L.J. The infrared spectra of complex molecules. London, Chapman and Hall, 1975. v.1.
- BOYD, S.A. & SOMMERS, L.E. Humic and fulvic fractions from sewage sludges and sludge-amended soils. In: MacCARTHY, P.; CLAPP, C.E.; MALCOLM, R.L. & BLOOM, P.R. Humic substances in soil and crop systems: selected readings. Madison: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, 1990. p.203-220.
- BOYD, S.A.; SOMMERS, L.E. & NELSON, D.W. Infrared spectra of sewage sludge fraction: evidence for an amide metal binding site. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:893-898, 1979.
- BRAVARD, S. & RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from an oxisol-spodosol toposequence of amazonia, Brazil. *Geoderma*, 48:151-162, 1991.
- BREITMAIER, E. & VOELTER, W. Carbon-13 NMR Spectroscopy. High-resolution methods and applications in organic chemistry and biochemistry. Weinheim, VCH, 1987. 515p.
- CANELLAS, L.P. Avaliação de características físico-químicas de ácidos húmicos. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1999. 164p. (Tese de Doutorado)
- CANELLAS, L.P.; MORAES, A.A.; RUMJANEK, V.M.; AMARAL SOBRINHO, N.M. & SANTOS, G.A. Adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. *Ci. Rural*, 29:21-26, 1999.
- CANELLAS, L.P.; BERNER, P.G.; SILVA, S.G.; BARROS E SILVA, M. & SANTOS, G.A. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma toposequência no Estado do Rio de Janeiro. *Pesq. Agropec. Bras.*, 35:133-143, 2000.
- CERETTA, C.A. Fracionamento de N orgânico, substâncias húmicas e caracterização de ácidos húmicos de solo em sistemas de cultura sob plantio direto. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 150p. (Tese de Doutorado)
- CELI, L.; SCHNITZER, M. & NÈGRE, M. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier-Transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. *Soil Sci.*, 162: 189-197, 1997.
- CIAVATTA, C., GOVI, M., PASOTTI, L. & SEQUI, V. Changes in organic matter during stabilisation of compost from municipal solid wastes. *Bioresour. Technol.*, 43:141-145, 1993.
- DICK, D.P.; DICK, Y.P.; DA SILVA, L.F.; ESSIG, C. & ZORTEC, R.B. Caracterização de produtos de decomposição de lodos orgânicos em diferentes tempos de meio de digestão. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:1-8, 1997.
- GARCÈS, G.P. Características actuales del humus en los principales tipos de suelos de Cuba. Nitra, Universidad de Agricultura de Nitra, 1987. 200p. (Tese de Doutorado)
- GARCÍA, C.; HERNANDEZ, J. & COSTA, F. Comparison of humic acids derived from city refuse with more developed humic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 38: 339-346, 1991.
- GERASIMOWICZ, W.V. & BYLER, D.M. Carbon 13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic studies of humic acids. *Soil Sci.*, 139:270-278, 1985.
- GERASIMOWICZ, W.V.; BYLER, D.M. & PIOTROWSKY, E.G. Infrared spectroscopic characterization of sludges extracts: comparison of several mild extraction procedures. *Soil Sci.*, 136:237-249, 1983.
- HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R. & SWIFT, R.S. The search for structure: Setting the scene. In: HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R. & SWIFT, R.S., eds. *Humic substances II: In search of structure*. New York, John Wiley & Sons, 1989. p.3-30.
- HERNÁNDEZ, M.T.; MORENO, J.I.; COSTA, F.; GONZÁLEZ-VILA, F.J. & FRÜND, R. Structural features of humic acidlike substances from sewage sludges. *Soil Sci.*, 149:63-68, 1990.
- INBAR, Y.; CHEN, Y. & HADAR, Y. Humic substances formed during composting of organic matter. *Soil Sci. Am. J.*, 54:1316-1323, 1990.
- KONONOVA, M.M. Materia orgánica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Barcelona: Oikos-Tau, 1982. 364p.
- KUMADA, K. Chemistry of soil organic matter. Tokyo, Japan Scientific Societies Press, 1987. 241p.
- LABRADOR, J. La materia orgánica en los agrosistemas. Madrid, Ministerio da Agricultura, Pesca y Alimentación, 1996. 174p.
- LANDGRAF, M.D. & REZENDE, M.O.O. Physicochemical characterization of humic acids extracted from vermicomposting obtained by animal manure. *Ci. Cult.*, 49:117-120, 1997.
- MATHIEU, N.; POWLSON, D.S. & RANDALL, W. Statistical analysis of published carbon-13 CPMAS NMR spectra of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63:307-319, 1999.
- MAZUR, N. Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1997. 128p. (Tese de Doutorado)

- OADES, J.M. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant Soil*, 76:319-337, 1984.
- OLIVEIRA, C. Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo de esgoto enriquecido com cádmio, chumbo e zinco. Seropédica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998. 186p. (Tese de Doutorado)
- PRESTON, C.M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Sci.*, 161:144-166, 1996.
- SANTOS, G.A. Contribution a l'étude des interactions matière organique et phosphore dans un sol ferrallitique. Nancy, L'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1984. 147p. (Tese de Doutorado)
- SCHNITZER, M. & GUPTA, U.C. Determination of acidity in soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Proc.*, 27:274-277, 1965.
- SCHNITZER, M. & PRESTON, C. Analysis of humic acids by solution and solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. *Soil Sci. Am. J.*, 50:3226-331, 1986.
- SILVA, W.T.L.; VIEIRA, E.M.; CRUZES, V.H. & REZENDE, M.O.O. Comportamento do ácido húmico frente à radiação gama. *Química Nova*, 18:541-543, 1995.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. & MORRIL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro, Guanabara-Koogan, 1994. 387p.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: II. Quantificação do efeito da matéria orgânica sobre o ponto de carga zero. *R. Bras. Ci. Solo*, 14:13-17, 1990.
- STEVENSON, J.F. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2.ed. New York, John Wiley, 1994. 443p.