



Análise térmica na caracterização de ácidos húmicos

Thermal analysis in the humic acids characterization

Guilherme Franco Nascimento*, **Larissa Macedo do Santos Tonial†**,

RESUMO

A análise térmica é um conjunto de técnicas capazes de fornecer informações sobre a composição química. Devido a isto, a análise termogravimétrica (TG) e a derivada primeira da TG (DTG) foram empregadas na caracterização de amostras de ácidos húmicos (AH). Seis AH foram obtidas após fracionamento químico de compostos orgânicos usando o método recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas. Os diagramas da TG e DTG foram obtidos a partir de 5 mg de amostra, sob atmosfera no intervalo de 25 a 600°C. Além da caracterização qualitativa das curvas de TG e DTG, foi determinado o índice termogravimétrico (ITG). Os resultados mostram a TG e DTG como ferramentas importantes na caracterização de AH extraídos de compostos obtidos sob diferentes tempos de compostagem. E reforçam que a variação nas condições de compostagem promove a obtenção de compostos com características qualitativas diferentes, as quais podem ser identificadas a partir da análise térmica.

Palavras-chave: Matéria Orgânica, TG, DTG.

ABSTRACT

Thermal analysis is a set of techniques capable of providing information on chemical composition. Due to this, thermogravimetric analysis (TG) and the first derivative of TG (DTG) were employed in the characterization of humic acid (HA) samples. Six HA were obtained after chemical fractionation of organic compounds using the method recommended by the International Society of Humic Substances. The TG and DTG diagrams were obtained from 5 mg of sample, under an atmosphere in the range of 25 to 600°C. In addition to the qualitative characterization of the TG and DTG curves, the thermogravimetric index (ITG) was determined. The results show TG and DTG as important tools in the characterization of HA extracted from compounds obtained under different composting times. And they reinforce that the variation in composting conditions promotes the obtainment of composts with different qualitative characteristics, which can be identified from thermal analysis.

Keywords: Organic Matter, TG, DTG.

1 INTRODUÇÃO

A análise térmica é definida como “grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica” (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007, p.247-356)

Segundo Wendlandt (1986, p.1-22), dentre as técnicas termoanalíticas tem-se: análise termogravimétrica (TG), derivada primeira da TG (DTG), entre outras.



A TG é uma técnica destrutiva no ramo de análises térmicas, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Na literatura há vários trabalhos que apresentam as aplicações das técnicas na análise de solos (CUNHA; MADARI; BENITES; CANELLAS; NOVOTNY; MOUTTA; TROMPOWSKY; SANTOS, 2007, p.91-98), materiais cerâmicos (FERREIRA-JUNIOR; CORDEIRO; FRANÇA; MUCCILLO; MATOS; MUCCILLO, 2007, p.448-454), madeiras (SANTOS; CARNEIRO; TRUGILHO; MENDES; CARVALHO, 2012, p.143-151).

A DTG, que de acordo com MACKENZIE (1962, p.420-434) consiste basicamente como a curva que mostra o resultado derivativo da TG, nesta os “degraus” correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações, visualmente, mais acessíveis e com melhor resolução. Apesar da curva DTG trazer as mesmas informações que a curva TG, ela permite obter informações adicionais, tais como, a razão de Δm (variação de massa) naquela temperatura; as temperaturas correspondentes ao início e final da reação com maior exatidão, e também, na maioria das vezes, calcular a Δm no caso de sobreposição de reações (MATOS; MACHADO, 2004, p.209-228). A análise térmica pode fornecer informações sobre a composição de ácidos húmicos?

Visto a diversidade de amostras as quais podem ser caracterizadas por meio das análises térmicas, e as importantes informações fornecidas por estas o presente trabalho teve como objetivo caracterizar amostras de ácido húmico (AH) empregando a TG e DTG.

2 MÉTODO

2.1 Amostras

As amostras de AH foram obtidas após fracionamento químico de compostos orgânicos usando o método recomendado pela International Humic Substances Society (SWIFT, R. S., 1996, p. 1011-1069). Resumidamente, o método inclui a extração com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl a uma proporção de 1:10 (amostra / solução), centrifugação, extração com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH a uma proporção de 1:10 (amostra / solução), centrifugação e precipitação com HCl 6 mol L^{-1} . O precipitado semelhante a HA foi separado por centrifugação, purificado por diálise usando uma membrana Spectrapor (limite de exclusão de tamanho, 6000-8000D) e finalmente liofilizado.

Tabela 1 - Resultados dos compostos que foram obtidos após o processo de compostagem

Leira de compostagem	Identificação da Amostra	Fase Bio-Oxidativa (Dias)	Fase de Maturidade (Dias)	Tempo total de compostagem (Dias)
1	AH1	35	30	65
1	AH2	35	60	95
2	AH3	63	30	93
2	AH4	63	60	123
3	AH5	95	30	125
3	AH6	95	60	155

Fonte: Autoria própria (2021)

Deste modo, tem-se seis amostras, sendo: AH1, AH2, AH3, AH4, AH5 e AH6.



Os compostos que originaram as amostras supracitadas foram obtidos após processo de compostagem conforme descrito na Tab. 1.

2.2 Análise Térmica

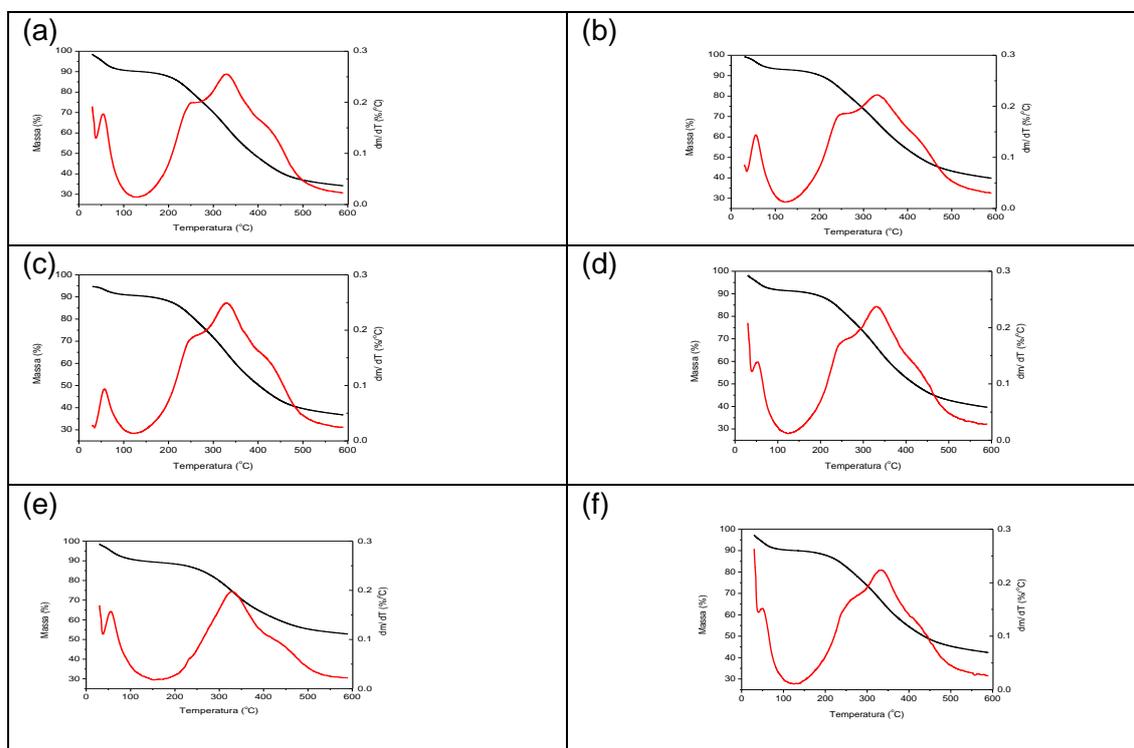
Os diagramas da TG e DTG foram obtidos a partir de 5 mg de amostra, sob atmosfera de ar e fluxo de 40 mL min⁻¹, a partir de 25°C, empregando taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹, no intervalo de 25 a 600°C, usando um analisador térmico da marca TA Instruments, modelo *SDT Q600*, pertencente a UTFPR-Campus Pato Branco.

2.3 Determinação do Índice Termogravimétrico

O índice termogravimétrico (ITG) foi calculado pela razão entre a perda de massa por ignição (PPI) no terceiro evento (270-589°C) e a perda de massa por ignição (PPI) no segundo evento (125-270 °C), de acordo com uma adaptação do ITG proposto por Benites et al. (2005, p.104-113).

3 RESULTADOS

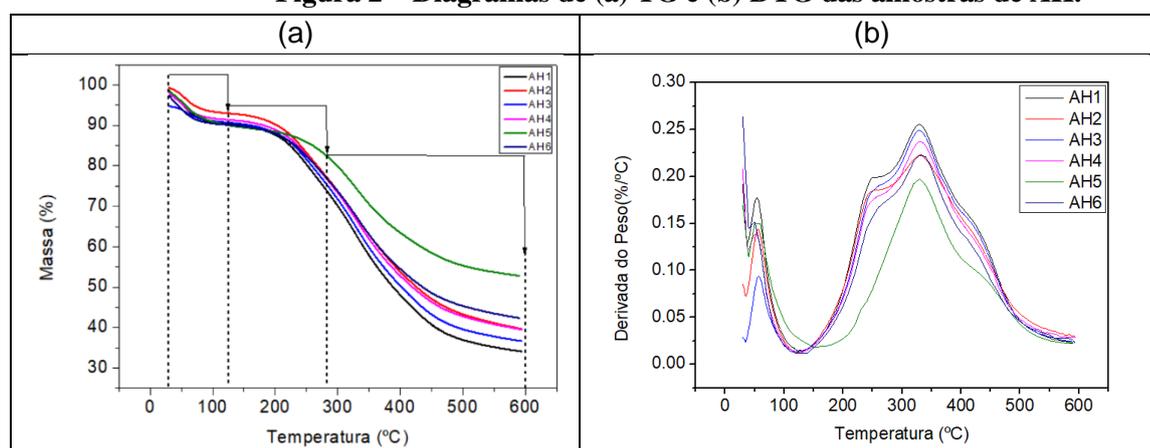
Figura 1 – Os diagramas de TG e DTG das amostras de (a) AH1, (b) AH2, (c) AH3, (d) AH4, (e) AH5 e (f) AH6



Fonte: Autoria própria (2021)

Os diagramas de TG e DTG mostram uma perda contínua de massa para os AH (Fig. 1). Para todas as amostras as curvas indicam três estágios de decomposição térmica, sendo: (1) < 125°C, (2) 125 - 270°C, e (3) 270-600°C.

Figura 2 – Diagramas de (a) TG e (b) DTG das amostras de AH.



Fonte: Autoria própria (2021)

Nos diagramas de TG são ilustradas as 3 regiões características no intervalo de 25 a 600°C, sendo a primeira região (<125 °C); a segunda região (125-270 °C); a terceira região (270-600 °C) (Fig. 2^a).

O primeiro evento (<125°C), em temperaturas mais baixas, se dá devido à desidratação do material, ou seja, perda de umidade. O segundo evento que ocorre entre 125-270°C está relacionado como a degradação térmica de cadeias alifáticas, reações de descarboxilação e perda de outros grupos funcionais. Por fim, o evento entre 270-600°C é devido a degradação dos núcleos aromáticos mais resistentes (Fig. 1 e 2) (MORAES; XAVIER; MENDONÇA; ARAUJO FILHO; OLIVEIRA, 2011, p.1597-1608).

De modo geral, a variação de massa em função da temperatura é qualitativamente semelhante entre todas as amostras (Fig. 2a). Contudo, principalmente na região entre 270 e 600°C observa-se uma variação quantitativa, ou seja, uma variação na intensidade do sinal (Fig. 2b). Isso indica que mesmo o composto sendo obtido a partir dos mesmos resíduos, a variação no tempo de compostagem reflete na variação da composição das amostras de AH extraídas dos compostos.

Na Fig. 1, os diagramas de TG ilustram a intensidade das perdas de massa relacionadas a cada região. A maior intensidade de perda de massa corresponde a terceira região entre 270-600°C, a qual apresenta também uma maior amplitude de temperatura. Sendo a amostra que apresentou menor perda o AH5, o qual corresponde ao AH extraído do composto após 125 dias de compostagem. Esta região foi seguida pela região entre 125 e 270°C, e por último pela região < 125°C.

A determinação do ITG foi realizada a partir da razão entre a perda de massa no terceiro evento (270-600°C) e a perda de massa no segundo evento (125-270 °C), empregando os valores descritos na Tab. 2

A partir dos dados da Tab. 2 observou-se que a maior perda de massa (%) entre 125 e 270°C foi observada para os AH1 e AH2, o que indica maior quantidade de matéria orgânica de cadeia simples. Para a região entre 270 e 589°C a maior perda de massa foi observada para o AH1, o que indica que dentre todas as amostras, a AH1 é a que tem a cadeia menos complexa, facilitando a combustão. Os valores de ITG variaram de 3,02 a 5,16, sendo o menor e maior valor observados para o AH2 e AH5, respectivamente. Olhando para a tabela



notamos que a AH5 além de apresentar o maior valor para ITG, é a que apresentou menor perda de massa (%) em ambas as ocasiões 125-270°C e 270-589°C.

Tabela 2 – Dados da TG dos AH para o cálculo da ITG

Amostras	Massa (%) 125°C	Massa (%) 270°C	Massa (%) 589°C	Perda de Massa (%) 270-589°C	Perda de Massa (%) 125-270°C	ITG
AH1	90,23	76,34	34,20	42,14	13,89	3,03
AH2	92,96	79,53	39,86	39,67	13,14	3,02
AH3	90,66	77,79	36,78	41,01	12,87	3,19
AH4	91,34	79,03	39,67	39,36	12,31	3,20
AH5	90	83,96	52,8	31,16	6,04	5,16
AH6	90,06	79,11	42,36	36,75	10,95	3,36

Fonte: Autoria própria (2021)

4 CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos dá para se concluir que a TG e DTG se mostram como ferramentas importantes na caracterização de AH extraídos de compostos obtidos sob diferentes tempos de compostagem.

O mesmo resíduo, quando submetido a condições distintas de compostagem, promove a obtenção de compostos com características qualitativas diferentes, as quais podem ser identificadas a partir da análise térmica.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Pato Branco, Central de Análises, CNPq, CAPES, Fundação Araucária.

REFERÊNCIAS

- CUNHA, Tony Jarbas Ferreira; MADARI, Beata Eموke; BENITES, Vinicius de Melo; CANELLAS, Luciano Pasqualoto; NOVOTNY, Etelvino Henrique; MOUTTA, Rondinele de Oliveira; TROMPOWSKY, Patrick Marques; SANTOS, Gabriel de Araujo. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico da Amazônia (Terra Preta). *Acta Amazonica*, v. 37, p. 91-98, 2007.
- DE MELO BENITES, Vinicius; MENDONÇA, Eduardo de Sá; SHAEFER, Carlos Ernesto G. R.; NOVOTNY, Etelvino Henrique; REIS, Efraim Lázaro; KER, João Carlos. Properties of black soil



- humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, v. 127, n. 1-2, p. 104-113, 2005.
- FERREIRA JR, J. M; CORDEIRO, O.C.; FRANÇA, Y.V.; MUCCILLO, E.N.S.; MATOS, J.R.; MUCCILLO, R. Análise térmica e caracterização elétrica de materiais cerâmicos com comportamento termistor à base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto. **Cerâmica**, v. 53, p. 448-454, 2007.
- MACKENZIE, Robert C.; MITCHELL, B. D. Differential thermal analysis. A review. **Analyst**, v. 87, n. 1035, p. 420-434, 1962.
- MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica–termogravimetria. **Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber**, p. 209-228, 2004.
- MORAES, Gislane M.; XAVIER, Francisco Alisson da Silva; MENDONÇA, Eduardo de Sá; FILHO, João Ambrósia de Araújo; OLIVEIRA, Teógenes Senna de. Chemical and structural characterization of soil humic substances under agroforestry and conventional systems. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1597-1608, 2011.
- SANTOS, Rosimeire Cavalcante dos; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira, TRUGILHO, Paulo Fernando; MENDES, Lourival Marin; CARVALHO, Ana Márcia Macedo Ladeira. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, p. 143-151, 2012.
- SILVA, Elton Clementino da; PAOLA, Maria Valéria Robles Velasco de; MATOS, Jivaldo do Rosário. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, p. 347-356, 2007.
- SWIFT, Roger S. Organic matter characterization. **Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods**, v. 5, p. 1011-1069, 1996.
- WENDLANDT, Wesley Wm. The development of thermal analysis instrumentation 1955–1985. **Thermochimica acta**, v. 100, n. 1, p. 1-22, 1986.