
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E IDADE APARENTE DE UM DEPÓSITO DE TURFA DAS MARGENS DO RIO MOGI GUAÇU - REGIÃO DE PORTO PULADOR (SÃO PAULO - BRASIL).

Adriano Rodrigues dos Santos
Prof. do Deptº de Geografia - UFU
Mestre em Ciências pela USP/IFQSC

Maria Olimpia de Oliveira Rezende
Profa. do Instituto de Física e Química de São Carlos-USP

RESUMO: Neste trabalho ácidos húmicos extraídos de Turfa coletada em diferentes profundidades foram investigados sob vários aspectos. Esses ácidos foram extraídos em meio alcalino, sob atmosfera inerte, purificados e liofilizados. Os espectros de Infra-Vermelho do material liofilizado apresentam bandas largas com absorção característica de grupos carboxílicos e fenólicos. Os espectros de absorção na faixa do ultravioleta e visível apresentam picos de absorção característicos de tais ácidos. A idade do material foi determinada pela técnica nuclear de medida do radiocarbono natural, por espectrometria de cintilação líquida de baixa radiação de fundo. Os resultados obtidos, 1.680 ± 60 anos para a amostra do intervalo de 0 a 22,0 m de profundidade e de 6.860 ± 80 anos para a amostra do intervalo de 2,5 a 4,0 m de profundidade, foram satisfatórios e estão dentro dos parâmetros teóricos encontrados na literatura para tais materiais.

Palavras-Chaves: ácidos húmicos, turfa

ABSTRACT: In the present experiment, humic acids extracted from peat collect in different deep levels were investigated under several aspects. Such acids were extracted in an alkaline enviroment in an inert atmosphere, purified and liophylized. The infrared spectrum of the liophylized material presents a wide wavelength absorption which is characteristic of carboxilic and phenolic groups. The absortion spectrum of the visible and ultraviolet band presented absorbency bands characteristic of such acids. The age of material was determined by the technique of natural radiocarbon measurement, by the liquid scintillation spectrometry of radiocarbon background. The results of 1680 ± 60 years for the sample from interval from 0,0 to 2,0 m and of 6860 ± 80 years for the samle from interval from 2,5 to 4,0 m, were satisfactory and they are in accordance with theoretical parameters found in the literature concerned with such materials.

Key-words: humic acids, peat

INTRODUÇÃO

Na gama de combustíveis sólidos fósseis a turfa ocupa posição inicial, significando o primeiro termo da série que finaliza com o antracito. Geologicamente é um carvão recente, resultado da mistura heterogênea de materiais orgânicos parcialmente decompostos e materiais inorgânicos que têm se acumulado em ambientes saturados de água. Suas origens remontam ao Carbonífero, com aproximadamente 300 milhões de anos (Engevix, 1981).

As turfeiras, como são conhecidos os

depósitos de turfa, existem em diversas partes do mundo, ocupando extensões maiores nas regiões de clima temperado ou frio, porém úmido. Apesar da preferência pelos climas citados, nas regiões tropicais e subtropicais também são encontradas turfeiras de dimensões relativas. Em tais climas ocupam os baixios de cursos d'água, que são áreas de sedimentação recente (geologicamente), caracterizadas pela cumulação de sedimentos continentais e intensa saturação hídrica, que inibe o processo de decomposição biológica ativa dos materiais, promovendo um grande acúmulo de material orgânico "in situ".

O grau de decomposição ou humificação da turfa corresponde ao estado físico-químico no qual o conteúdo fibroso do material da planta se decompõe em sólidos amorfos (não fibrosos). Um aspecto importante no processo de decomposição é que os teores em carbono e nitrogênio aumentam, enquanto os teores de oxigênio e hidrogênio diminuem. Quanto à composição química média, observa-se a presença de celulose, hemiceluloses, ligninas e substâncias húmicas, sendo que essas últimas correspondem a 41% do total das substâncias presentes.

As substâncias húmicas são normalmente de cores escuras, ácidas (DUBACH & METHA, 1963; STEVENSON, 1982), predominantemente aromáticas hidrofílicas, quimicamente complexas (STEVENSON, 1982), e não exibem características físicas e químicas específicas, como um ponto de ebulição definido, índice de refração e composição elementar exatos (WAKSMAN, 1963) e nem espectro de Infra-Vermelho característico (PAGE, 1930; CRAIG, 1954). Ao final do século, as substâncias húmicas eram entendidas como misturas complexas de substâncias orgânicas de natureza coloidal e comportamento de ácido fraco.

Trusov, em 1916, propôs as seguintes etapas para o processo de humificação das substâncias orgânicas de origem vegetal:

1 - Decomposição hidrolítica de resíduos de plantas originando substâncias de natureza aromática.

2 - Oxidação destas por enzimas para formar hidroquinonas.

3 - Condensação das mesmas formando substâncias húmicas.

A partir da década dos 40, os trabalhos sobre substâncias húmicas se concentraram principalmente no estudo das suas propriedades físico-químicas. Atualmente as substâncias húmicas são divididas em três frações: Ácido Húmico, Ácido Fúlvico e Humina. Críticas ao sistema de classificação e à nomenclatura têm sido feitas por Waksman e Page. Por exemplo, humina pode consistir de material das outras frações tão intimamente ligado ao substrato mineral que não se extrai com solução alcalina, enquanto que o Ácido Himatomelânico pode ser um produto

resultante da decomposição do Ácido Húmico durante o fracionamento.

Santos e Talamoni (1990), trabalhando com substâncias húmicas extraídas de turfas e de solos, observaram que o predomínio de uma das frações num dado lote de amostra está ligado ao seu ambiente geobioquímico de formação e não ao tempo de residência de tais substâncias num dado ambiente.

EXPERIMENTAL

Escolha da Área

Foram feitos levantamentos bibliográficos e cartográficos sobre a ocorrência de depósitos de Turfas no interior do Estado, tomando-se como base os relatórios publicados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas e pela Centrais Elétricas do Estado de São Paulo. Dessa análise constatou-se que os principais depósitos localizam-se nas várzeas do Rio Paraíba do Sul e secundariamente nas várzeas dos Rios Tietê, Paranapanema, Pardo e Mogi Guaçu.

Devido à proximidade da área e facilidade de acesso foi escolhida, como área de pesquisa, uma várzea às margens do Rio Mogi Guaçu, próximo a São Carlos (Porto Pulador).

O detalhamento da área foi feito utilizando-se o seguinte material cartográfico:

- Folha topográfica de Porto Pulador (nº = SF-23-V-C-IV-1) escala 1:50.000 (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística).

- Fotografias aéreas do Município de Luiz Antonio, feitas pelo Instituto Geográfico Cartográfico na escala 1:35.000.

A área em estudo situa-se a 21°35' de Latitude Sul e 47°55' de Longitude Oeste (Fig. 01). As vias de acesso ao local são: partindo de São Carlos, SP 318; de Araraquara, SP 255 e de Pirassununga, SP 330.

A coleta do material foi feita com auxílio de um amostrador *hiller* até a profundidade de 4 metros. Em intervalos regulares (0,5m a 0,5m) as amostras foram coletadas, descritas, embaladas em sacos plásticos e etiquetadas.

Após a coleta, o material (aproximadamente 5 kg) foi estocado em sala climatizada, com as suas embalagens devidamente lacradas, para evitar perda de líquido. Esse procedimento tem por objetivo conservar as características físicas e químicas do material coletado.

Descrição das amostras

Após a coleta foram feitas descrições das amostras obedecendo a três intervalos distintos, ou seja:

0,0 - 1,0 m - Turfa preta, com argila arenosa e raízes de vegetação atual.

1,0 - 3,0 m - Turfa marron escura, moderadamente decomposta, com baixo conteúdo de fibras esparsas apresentando, entretanto, pequenos nódulos (pedaços de caule) preservados e com maior incidência entre 2,0 - 2,5 m.

3,0 - 4,0 - Intervalo com níveis de argila rica em matéria orgânica, intercalados com níveis de turfa preta, fina e moderadamente decomposta. A relação Turfa/Argila decresce até a profundidade de 3,5 m onde existe uma inversão nessa relação.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

A preparação das amostras para análise foi feita obedecendo à seguinte seqüência:

Secagem

Foram colocadas em estufa a 39 °C, por um período de 24 horas, para a eliminação da umidade, que corresponde de 80 a 90% de seu peso.

Tamização

Foi empregado nesse processo uma peneira de 60 Mesh de malha. A tamização é necessária para eliminação de materiais recentes (raízes, caules e folhas). Observou-se uma freqüência maior de raízes e folhas no intervalo de 0,0 a 1,0 metro.

Remoção de Carbonatos e íons Metálicos

As amostras foram lavadas com ácido clorídrico 0,5 molar, para a eliminação de

carbonatos e íons metálicos livres. Esse procedimento foi repetido por três vezes consecutivas, não sendo verificado visualmente a dissolução de matéria orgânica. Em seguida as amostras foram lavadas com água destilada até a neutralização, isto é, até pH 7,0.

Extração e Purificação dos Ácidos Húmicos

As amostras de turfa foram dissolvidas, sob agitação mecânica, em solução de NaOH 0,5 M, sob atmosfera de N₂, para evitar oxidação à temperatura ambiente. O sobrenadante alcalino foi separado do resíduo por centrifugação a 3.000 rpm durante 10 minutos e então acidificado até pH 2 com solução de HCl a 6 M. O precipitado resultante é o ácido húmico. Este precipitado foi novamente centrifugado para garantir a completa separação do mesmo.

O ácido húmico foi congelado, a seguir descongelado e filtrado a vácuo, sendo o precipitado lavado com água destilada e resfriada por várias vezes, até o teste negativo de íons cloreto.

O ácido húmico foi então redissolvido em solução de NH₄ concentrado, e esta solução passa por resina Amberlite IR 120 na forma H⁺ para remoção de cátions metálicos. Após a redução de volume através do rota-evaporador, a solução foi liofilizada e posta em dissecador a vácuo com sílica gel, à temperatura ambiente.

ANÁLISES EFETUADAS

Foram realizadas as seguintes análises para a caracterização dos ácidos húmicos de Turfa: Análise Elementar, Razão E₄/E₆, Absorção de Radiação Infra-Vermelho e Idade Aparente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise elementar

Na Tabela 1 estão relacionados os resultados da análise elementar efetuadas nas amostras do Ácido Húmico aqui estudado, assim como os de outras amostras encontradas na literatura.

Nota-se que para as amostras de Ácido Húmico extraído de turfa (1 e 2) os teores em nitrogênio, carbono e hidrogênio variam na seguinte

TABELA 1 - Análise Elementar e Teor em Cinzas

	N	C	H	S+O	Cinzas
Turfa 1	2,67	52,60	4,89	39,84	1,29
Turfa 2	2,33	54,06	4,17	39,44	1,84
Turfa 3(42)	3,20	54,50	3,90	38,20	0,50
A.H solo (43)	1,52	42,30	2,67	53,51	4,04

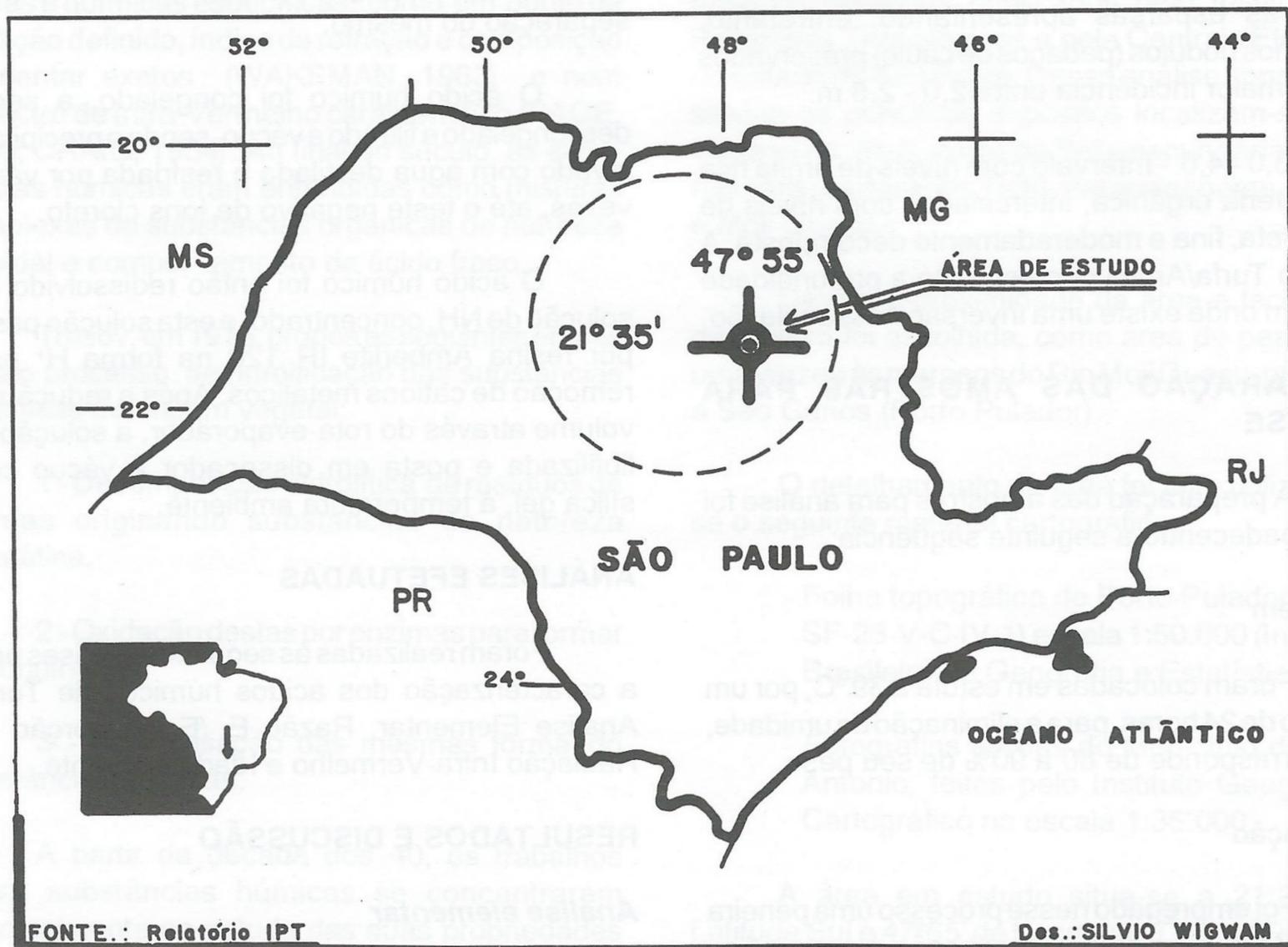


Figura 01 - Mapa da localização da área estudada

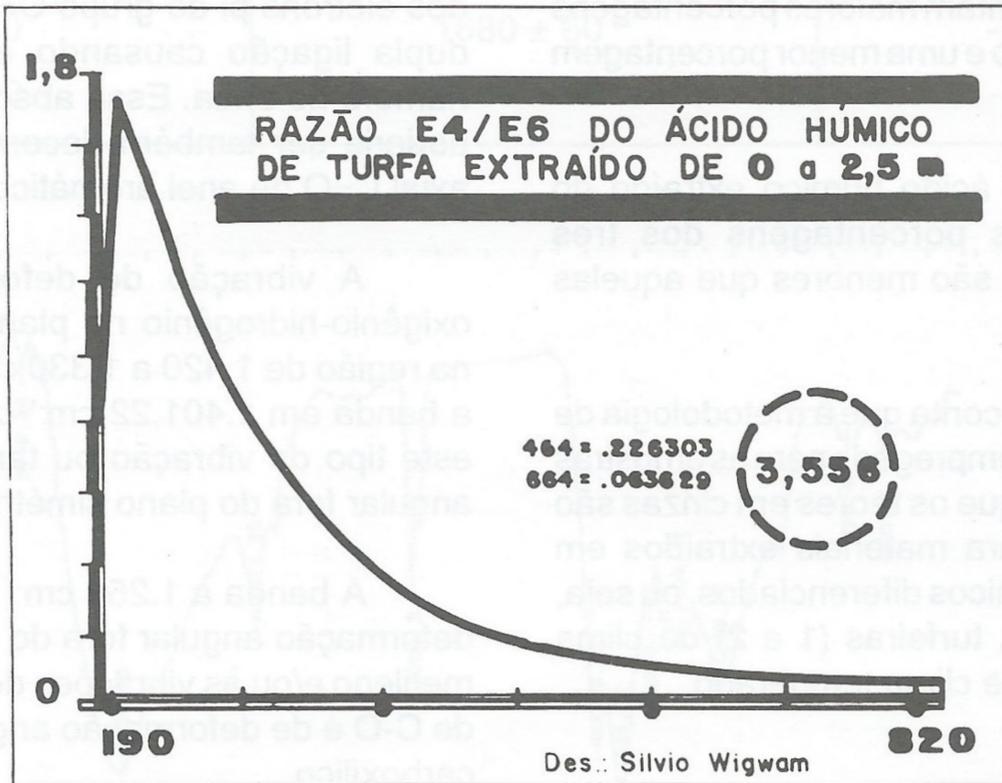


Figura 02 - Razão E₄/E₆ do Ácido Húmico de Turfa extraído de 0 a 2,0 m

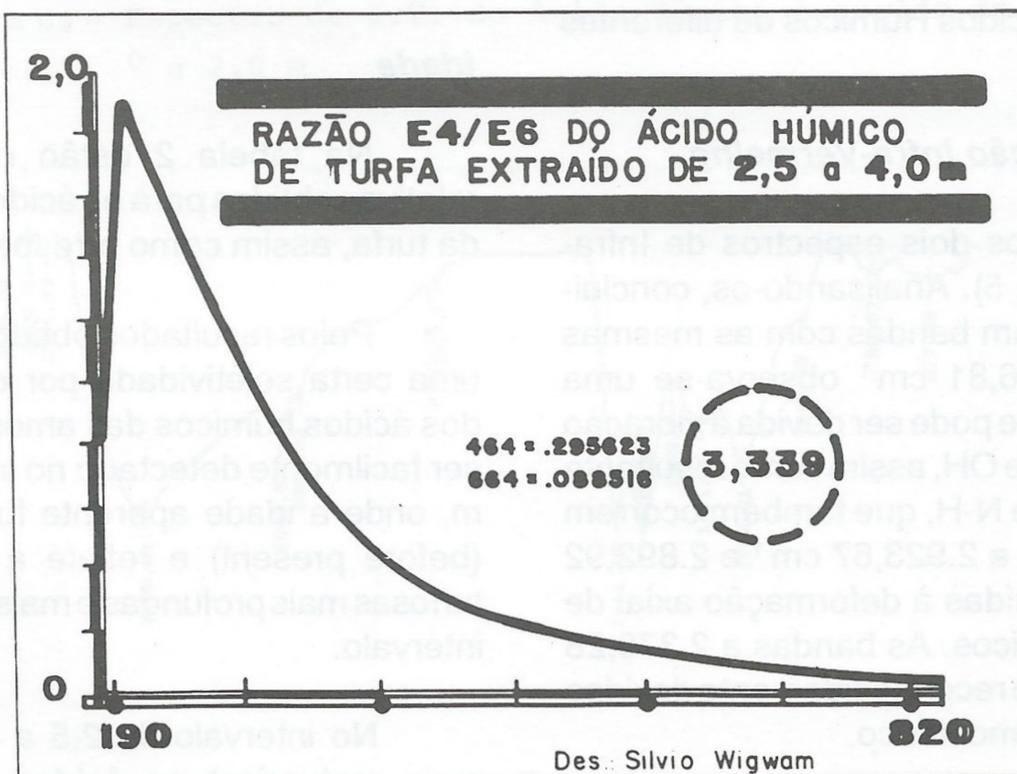


Figura 03 - Razão E₄/E₆ do Ácido Húmico de Turfa extraído de 2,5 a 4,0 m

seqüência: os ácidos húmicos da turfa 1 apresentam maiores porcentagens em nitrogênio e hidrogênio que os da turfa 2, enquanto que esta apresenta uma porcentagem maior em carbono. Já os da turfa 3 apresentam maiores porcentagens de carbono e nitrogênio e uma menor porcentagem em hidrogênio.

Em relação ao ácido húmico extraído do solo nota-se que as porcentagens dos três elementos analisados são menores que aquelas das turfas.

Levando-se em conta que a metodologia de extração e purificação empregada para as amostras foi a mesma, nota-se que os teores em cinzas são bem diferenciados para materiais extraídos em ambientes geobioquímicos diferenciados, ou seja, solo de clima tropical, turfeiras (1 e 2) de clima tropical e turfeira (3) de clima temperado.

Razão E_4/E_6

As Figuras 2 e 3 relatam as razões E_4/E_6 para as amostras de Ácido Húmico de Turfa. As razões encontradas, 3,556 para topo (0,0 a 2,0 m), assim como 3,339 para base (2,5 a 4,0 m), estão de acordo com as encontradas na literatura, ou seja, 3,0 a 5,0 para Ácidos Húmicos de diferentes origens.

Absorção de Radiação Infra-Vermelho

Foram registrados dois espectros de Infra-Vermelho (figuras 4 e 5). Analisando-os, conclui-se que ambos mostram bandas com as mesmas intensidades. A $3.406,81 \text{ cm}^{-1}$ observa-se uma banda larga e forte, que pode ser devida à vibração de deformação axial de OH, assim como resultante das vibrações axial de N-H, que também ocorrem na região. As bandas a $2.923,67 \text{ cm}^{-1}$ e $2.892,92 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas à deformação axial de aromáticos e ou alifáticos. As bandas a $2.370,28 \text{ cm}^{-1}$ e $2.340,8 \text{ cm}^{-1}$ são reconhecidamente devidas à absorção do CO_2 atmosférico.

A banda intensa que ocorre nos espectros na região de 1.870 a 1.370 cm^{-1} é originada da deformação da ligação dupla $\text{C}=\text{O}$, e neste caso esta banda característica está localizada a $1.711,46 \text{ cm}^{-1}$.

A banda a $1.616,39 \text{ cm}^{-1}$ pode ser devida à deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ de acetona conjugada, pois a conjugação com uma ligação $\text{C}=\text{C}$ resulta na deslocalização dos elétrons pi. A deslocalização dos elétrons pi do grupo $\text{C}=\text{O}$ reduz o caráter da dupla ligação causando absorção em menor número de onda. Essa absorção a $1.616,39 \text{ cm}^{-1}$ poderia ser também decorrente da deformação axial $\text{C}=\text{O}$ de anel aromático.

A vibração de deformação angular de oxigênio-hidrogênio no plano ocorre geralmente na região de 1.420 a 1.330 cm^{-1} e pode-se atribuir a banda em $1.401,22 \text{ cm}^{-1}$ como sendo devida a este tipo de vibração ou também à deformação angular fora do plano simétrico de CH_2 .

A banda a 1.258 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular fora do plano assimétrico do metileno e/ou às vibrações de deformações axiais de $\text{C}-\text{O}$ e de deformação angular de OH do ácido carboxílico.

As aminas primárias e secundárias mostram uma banda de absorção larga e de intensidade média na região de 909 a 666 cm^{-1} e podemos atribuir às mesmas as de $785,07 \text{ cm}^{-1}$ e $577,66 \text{ cm}^{-1}$.

Idade

Na tabela 2 estão relatadas as idades relativas obtidas para os ácidos húmicos extraídos da turfa, assim como o respectivo valor de ^{13}C .

Pelos resultados obtidos nota-se que houve uma certa seletividade por ocasião da extração dos ácidos húmicos das amostras. Este fato pode ser facilmente detectado no intervalo de $0,0$ a $2,0$ m, onde a idade aparente foi 1.680 ± 60 anos BP (before present) e reflete a idade de camadas turfosas mais profundas e mais decompostas desse intervalo.

No intervalo de $2,5$ a $4,0$ m (as camadas mais profundas) os ácidos húmicos presentes estavam fortemente complexados com argilominerais, o que impediu a sua extração completa, ocorrendo o efeito inverso.

TABELA 2 - Idades obtidas através da medida do Radiocarbono Natural

Intervalo (m)	Idade (Anos - BP)	δC^{13}
0,0 - 2,0	1680 ± 60	- 19,26%
2,5 - 4,0	6860 ± 80	- 18,04%

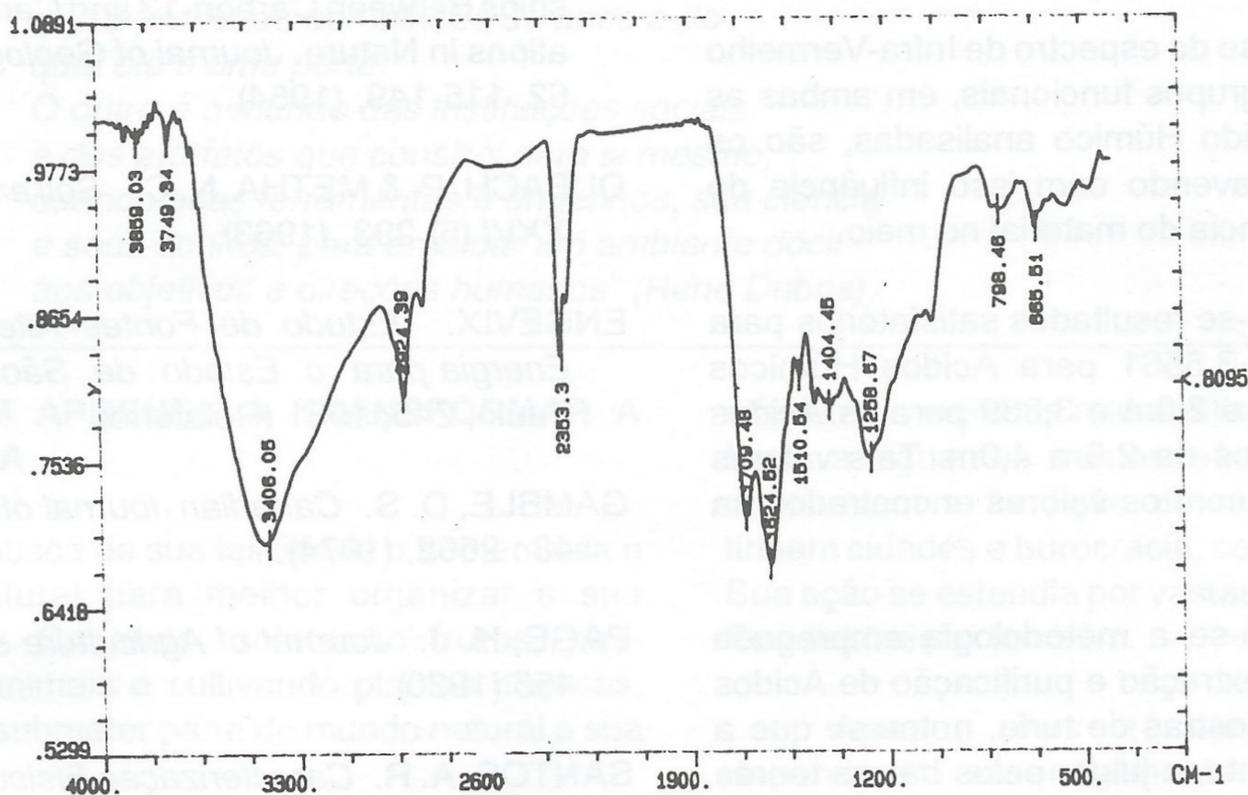


Figura 04 - Espectro de I.V. do Ácido Húmico extraído de 0 a 2,0 m

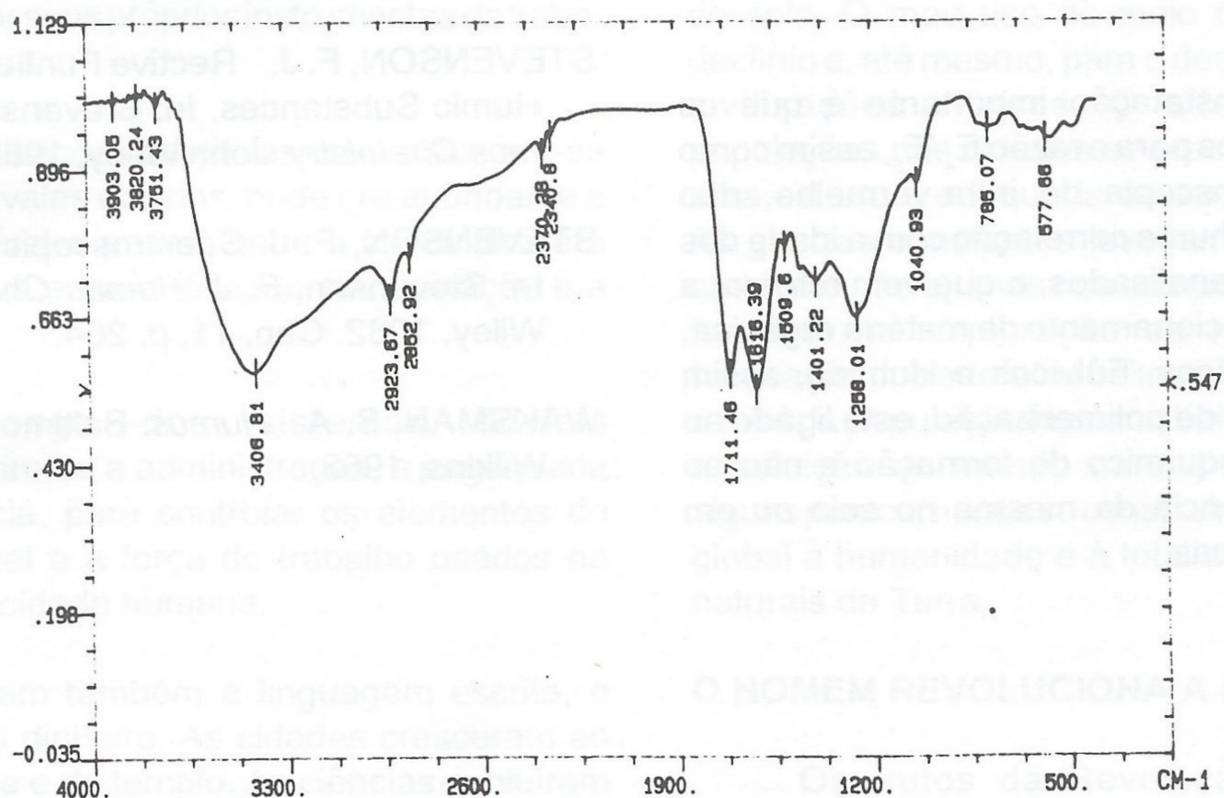


Figura 05 - Espectro de I.V. do Ácido Húmico extraído de 2,5 a 4,0 m

CONCLUSÃO

As idades obtidas, empregando-se o radiocarbono natural, para as duas amostras de ácido húmico de turfa, estão de acordo com os valores encontrados na literatura, que classifica tais sedimentos orgânicos como pertencentes ao Período Quaternário, cujo início remonta a 10.000 anos.

Pela análise do espectro de Infra-Vermelho nota-se que os grupos funcionais, em ambas as amostras de Ácido Húmico analisadas, são os mesmos, não havendo com isso influência do tempo de residência do material no meio.

Obtiveram-se resultados satisfatórios para a razão E_4/E_6 , 3,5561 para Ácidos Húmicos extraídos de 0,0 a 2,0m e 3,339 para os Ácidos Húmicos extraídos de 2,5 a 4,0m. Tais valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

Analisando-se a metodologia empregada no processo de extração e purificação de Ácidos Húmicos das amostras de turfa, notou-se que a mesma foi eficiente, a julgar pelos baixos teores em cinzas alcançados no produto final. Numa análise posterior das cinzas verificou-se a predominância dos ions Al^{+3} e Fe^{+3} , que certamente estavam complexados com os Ácidos Húmicos extraídos.

Outra constatação importante é que os resultados obtidos para a razão E_4/E_6 , assim como para a espectroscopia de infra-vermelho, não apresentam nenhuma correlação com a idade dos ácidos húmicos analisados, o que vem reforçar a idéia de que o fracionamento da matéria orgânica, em Ácidos Húmicos, Fúlvicos e Humina, assim como o seu grau de polimerização, está ligado ao ambiente geobioquímico de formação e não ao tempo de residência da mesma no solo ou em áreas hidromórficas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BORGGARD, O. K. *Acta Chemistry Scand.*, 28 (1): 121, (1974).
- CALDERONI, G. & SCHNITZER, M. *Geochemistry - Cosmochemistry*. Acta 48 2045, (1984).
- CRAIG, H. Carbon-13 In: Plants and The Relationships Between Carbon-13 and Carbon-14 Variations in Nature. *Journal of Geology*, Chicago, 62, 115-149, (1954).
- DUBACH, P. & METHA, N. C. *Soil and Fertilizers XXVI* (5) 293, (1963).
- ENGEVIX. *Estudo de Fontes Alternativas de Energia para o Estado de São Paulo*. São Paulo, 245, 1981 (Relatório).
- GAMBLE, D. S. *Canadian Journal of Chemistry*, 48 : 2662, (1974).
- PAGE, H. J. *Journal of Agriculture science*, 20, 455 (1930).
- SANTOS, A. R. *Caracterização Físico-Química e Idade dos Ácidos Húmicos Extraídos de Turfa das margens do Rio Mogi Guaçu - São Paulo - Brasil*). Dissertação de Mestrado - DFQM/IFQSC - USP, 1990.
- STEVENSON, F. J. Rective Funtional Groups of Humic Substances. In: Stevenson; F. J. *Humus Chemistry*. John Wiley, 1982. p. 221-230.
- STEVENSON, F. J. Spectroscopic Approaches. In: Stevenson, F. J. *Humus Chemistry*. John Wiley, 1982. Cap. 11, p. 264.
- WAKSMAN, S. A. *Humus*. Baltimore, Willians & Wilkins, 1963.