

DIOGO MENDES DE PAIVA

**CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO CARVÃO VEGETAL
OXIDADO E SUA INFLUÊNCIA NAS PERDAS E SUPRIMENTO DE
NITROGÊNIO EM MISTURA COM UREIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P144c
2014 Paiva, Diogo Mendes de, 1983-
Características físico-químicas do carvão vegetal
oxidado e sua influência nas perdas e suprimento de
nitrogênio em mistura com ureia / Diogo Mendes de Paiva. -
Viçosa, MG, 2014.
x, 69f. : il. ; 29 cm.

Orientador : Reinaldo Bertola Cantarutti.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Carvão vegetal. 2. Fertilidade do solo. 3. Fertilizantes
nitrogenados. 4. Volatilização de amônia. 5. Fertilizante de
eficiência melhorada. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Solos. Programa de Pós-graduação em
Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.422

DIOGO MENDES DE PAIVA

**CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO CARVÃO VEGETAL
OXIDADO E SUA INFLUÊNCIA NAS PERDAS E SUPRIMENTO DE
NITROGÊNIO EM MISTURA COM UREIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

APROVADA: 28 de abril de 2014.

Prof. Efraim Lázaro Reis

Pesq. Etelvino Henrique Novotny

Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes

Prof. Edson Marcio Mattiello
(Coorientador)

Prof. Reinaldo Bertola Cantarutti
(Orientador)

Dedico aos meus pais Dulcinéa e Darlizeti
e a minha esposa Thaís.

AGRADECIMENTOS

À Deus;

Aos meus pais Dulcinéa e Darlize por viabilizarem desde o início minhas oportunidades;

Às minhas irmãs Débora e Danusa pelo carinho;

À minha esposa Thais pela confiança, compreensão e paciência;

À oportunidade de estudar no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa;

Ao meu orientador professor Reinaldo Bertola Cantarutti pelo profissionalismo e amizade;

Aos professores do Departamento de Solos pela dedicação no trabalho para minha formação acadêmica e profissional;

A todos os funcionários do Departamento de Solos pelo empenho do dia a dia do trabalho;

Ao colega Gelton Guimarães pelo apoio indispensável ao trabalho;

À todos os colegas do Departamento de Solos pelas amizades;

Ao professor Richard Landers do Instituto de Física “Gleb Wangaqhin” da UNICAMP pelo apoio na obtenção dos espectros XPS;

Ao diretor comercial da Galvani Fertilizantes Jailton Andrade pela compreensão durante minha conclusão do doutorado;

A todos os meus amigos pelo incentivo e apoio ao longo do caminho.

BIOGRAFIA

Diogo Mendes de Paiva, filho de Dulcinéa Borges Mendes Paiva e Darlizeti de Paiva, natural de São João da Mata - MG, nasceu no dia 20 de agosto de 1983.

Entre 1999 e 2001 estudou na Escola Agrotécnica Federal de Machado - MG, onde cursou o ensino médio e o curso de Técnico em Agropecuária.

Em 2002 iniciou o curso de graduação em Agronomia pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, recebendo o título de Engenheiro Agrônomo em fevereiro de 2007.

Em abril de 2009 concluiu o curso de mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa - MG.

Foi professor substituto entre agosto e dezembro de 2009 no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais para o curso de Técnico em Agropecuária.

Em março de 2010 iniciou o curso de doutorado em Solos e Nutrição de Plantas pela Universidade Federal de Viçosa – MG.

Em junho de 2012 assumiu a função de assessor agrônomo na Galvani Fertilizantes em Luís Eduardo Magalhães Magalhães – BA.

Defendeu sua tese de doutorado em abril de 2014.

CONTEÚDO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
Referências bibliográficas.....	2
Capítulo 1 – Características físico-químicas do carvão oxidado com diferentes tempo de reação e concentrações do ácido nítrico	3
Resumo	3
Materiais e Métodos.....	5
Carvão vegetal oxidado (CVox)	5
Ácidos húmicos.....	6
Composição elementar.....	7
Caracterização potenciométrica	7
Caracterização por espectroscopia	8
Resultados e Discussão	9
Composição elementar.....	9
Potenciometria	14
Caracterização por espectroscopia	19
Conclusões	28
Referências bibliográficas.....	29
Capítulo 2 - Adsorção de NH ₃ , influência na volatilização e no suprimento de N da ureia pelo carvão vegetal oxidado	33
Resumo	33
Introdução	35
Material e Métodos	36
Carvão vegetal oxidado (CVox)	36
Ácidos húmicos.....	37
Adsorção de NH ₃	37
Volatilização de NH ₃ da ureia com CVox	38
Suprimento de N pela mistura ureia CVox ou ureia AH _{CV}	39

Resultados e Discussão	41
Adsorção de NH ₃	41
Volatilização de NH ₃	44
Suprimento de N pela mistura ureia CVox ou ureia AH _{CV}	45
Conclusões	49
Referências bibliográficas.....	50
CONCLUSÕES GERAIS	52
APÊNDICE.....	53

RESUMO

PAIVA, Diogo Mendes de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2014. **Características físico-químicas do carvão vegetal oxidado e seu efeito nas perdas e suprimento de nitrogênio em mistura com ureia.** Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti. Coorientador: Edson Marcio Mattiello.

A dinâmica da ureia no solo resulta na produção de NH_3 , que quando aplicada superficialmente tem favorecida sua perda para a atmosfera. Este fato tem sido muito explorado no intuito de reduzir tais perdas e consequentemente aumentar a eficiência agrônômica e econômica da ureia. A utilização de carvão oxidado com HNO_3 ou da fração solúvel em meio alcalino deste composto junto com ureia propiciou redução em torno de 47 % nas perdas de N. Este trabalho teve como objetivo caracterizar diferentes compostos obtidos a partir da oxidação de carvão vegetal com HNO_3 (CVox), avaliar sua capacidade de adsorver NH_3 , de reduzir a volatilização de NH_3 e de suprir N a plantas de milho quando misturados à ureia. Para isto, carvão vegetal foi submetido à oxidação com diferentes concentrações de HNO_3 e tempo de reação. Também foi obtida a fração solúvel em meio alcalino (ácido húmico (AH_{CV})) após oxidação do carvão vegetal com HNO_3 . Os compostos obtidos foram caracterizados quanto sua composição elementar, pH, ponto isoelétrico, acidez total (titulação potenciométrica), pK_a , espectro no infravermelho e espectro XPS. Foi quantificada a capacidade de adsorção de NH_3 de todos os compostos a partir de sua incubação em ambiente saturado com NH_3 . Realizaram-se dois experimentos em laboratório para determinar a volatilização de NH_3 da ureia com os compostos. Foi avaliado em casa de vegetação, cultivando-se milho, a capacidade de suprir N de misturas de ureia com o AH_{CV} , com dois carvões oxidados com HNO_3 em diferentes concentrações e tempo de reação, mais o NH_4NO_3 e a ureia pura aplicando-se dose equivalente a 0, 90, 180 e 270 mg dm^{-3} de N de cada fonte. Determinou-se a produção de massa de matéria seca, conteúdo de N e taxa de recuperação de N pelas plantas de milho. Os resultados indicaram que as propriedades dos CVox são em função somente da concentração de HNO_3 e que para obter um composto com a maior oxidação, quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos, menor pH e com rendimento em torno de 70 % é necessário a utilização de HNO_3 a 5,9 mol L^{-1} . Os valores de pK_a indicaram grupamentos funcionais dissociáveis em ampla faixa de pH. Os CVox obtidos a partir da reação com HNO_3 em maiores concentrações apresentam quantidade similar de grupos carboxílicos e fenólicos comparado ao AH_{CV} . A capacidade de adsorção de NH_3 dos CVox pode ser elevada em

até 9 vezes comparada com o carvão vegetal, enquanto para o AH_{CV} é de 5,7 vezes. Os resultados evidenciaram que a capacidade de adsorver NH_3 dos CVox apresenta maior correlação com a maior quantidade de grupamentos carboxílicos e menor pH. Verificou-se a redução de até 18 % na volatilização de NH_3 das misturas de ureia com CVox na proporção de $0,50 \text{ g g}^{-1}$. O AH_{CV} não foi eficiente em reduzir a volatilização de NH_3 , do mesmo modo que não apresentou maior eficiência em suprir N às plantas de milho quando mistura à ureia. Os CVox misturados a ureia apresentaram maior taxa de recuperação de N pelas plantas de milho. Conclui-se que a obtenção de CVox utilizando HNO_3 na concentração de $5,9 \text{ mol L}^{-1}$ propiciará um produto com propriedades físico-químicas que proporcione boa capacidade de adsorver NH_3 , de reduzir as perdas por volatilização de NH_3 e de aumentar a taxa de recuperação de N quando misturados a ureia na proporção de $0,50 \text{ g g}^{-1}$.

ABSTRACT

PAIVA, Diogo Mendes de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2014. **Physical chemistry characteristics of oxidized charcoal and its effect on nitrogen supply and loss in mixture with urea.** Adviser: Reinaldo Bertola Cantarutti. Co-adviser: Edson Marcio Mattiello.

The dynamics of urea in the soil results in production of NH_3 , which when applied superficially has favored their loss to atmosphere. This fact has been exploited in order to reduce losses and consequently increase the efficacy and cost of urea. The use of coal oxidized with HNO_3 or the fraction soluble in alkaline along with urea reduction allowed around 47% of losses of N. This work had as objective to characterize different compounds obtained from oxidation of charcoal with HNO_3 (CVox), to evaluate their ability to adsorb NH_3 , to reduce the volatilization of NH_3 and supply N the corn plants when mixed with urea. For this, charcoal was subjected to oxidation with different concentrations of HNO_3 and reaction time. Was also obtained the fraction soluble in alkaline (humic acid (AH_{CV})) after oxidation of charcoal with HNO_3 . The compounds obtained were characterized as their elemental composition, pH, total acidity, isoelectric point (potentiometric titration), pKa, infrared spectrum and XPS spectrum. Was quantified the NH_3 adsorption capacity of all compounds from its incubation in an environment saturated with NH_3 . Two experiments were conducted in the laboratory to determine the volatilization of NH_3 from urea with the compounds. Was evaluated in a greenhouse, cultivating corn, the ability to supply N of mixtures of urea with the AH_{CV} , with two oxidized coals with HNO_3 in different concentrations and reaction time, plus the NH_4NO_3 and pure urea applying dose equivalent to 0, 90, 180 and 270 mg dm^{-3} N for each source. It was determined the mass production of dry matter, content of N and N recovery rate by corn plants. The results indicated that properties of CVox are in function only the concentration of HNO_3 and that for a compound with the highest oxidation, amount of carboxylic and phenolic groups, lower pH and with yields around 70% is necessary the use of HNO_3 to 5.9 mol L^{-1} . The pKa values indicated are dissociated functional groups in a wide pH range. The CVox obtained from reaction with HNO_3 in higher concentrations have similar amount of carboxylic and phenolic groups compared to AH_{CV} . The ability of adsorption of NH_3 from CVox can be raised by up to 9 times compared with charcoal, while the AHCV is 5.7 times. The results showed that ability to adsorb NH_3 from CVox presents greater correlation with the largest amount of carboxylic groups and lower pH. There has been a reduction of up to

18 % on volatilization of NH_3 from urea and CVox mixtures in ratio of 0.50 g g^{-1} . The AH_{CV} was not effective in reducing the volatilization of NH_3 , likewise not presented greater efficiency in supply N to plants of corn when the mixing urea. The CVox mixed with urea presented a higher recovery rate N the corn plants. It is concluded that obtaining CVox using HNO_3 on concentration of 5.9 mol L^{-1} will provide a product with physical chemistry properties that provide good ability to adsorb NH_3 , to reduce losses by volatilization of NH_3 and to increase the recovery rate of N when urea mixed in the ratio of 0.50 g g^{-1} .

INTRODUÇÃO GERAL

A ureia é o principal fertilizante nitrogenado, sendo responsável por 55 % de todo nitrogênio consumido na agricultura brasileira no ano de 2013 (ANDA, 2014). O seu alto teor de N (46 %) faz com que seu custo por unidade de N, para o transporte e para a aplicação seja menor. Além disso, a menor quantidade do fertilizante para atender as demandas de N torna a operação da adubação nitrogenada mais prática.

A dinâmica da ureia no solo envolve a ação da enzima urease que promove a sua hidrólise produzindo NH_3 e CO_2 . A conversão da NH_3 a NH_4^+ consome H^+ , determinando a elevação do pH no ambiente ao redor das partículas do fertilizante (Rodrigues & Kiehl, 1986; Kissel et al., 1988; Ouyang et al., 1998). A elevação do pH por sua vez favorece a volatilização da NH_3 , além de propiciar maior atividade da urease, cuja atividade máxima ocorre em pH entre 7 e 8 (Krajewska, 2009). Esse processo é o responsável pela elevada volatilização de NH_3 a partir da ureia.

Devido a isso, esforços têm sido dispensados em pesquisas para reduzir as perdas de N da ureia, visto que podem chegar a até 78 % do aplicado (Lara Cabezas et al., 1997). Pode-se reduzir estas perdas inibindo-se a atividade da urease, ou por mecanismos que acidifiquem o ambiente próximo aos grãos do fertilizante, o que além de reduzir a atividade da enzima proporcionaria maior potencial para formação do NH_4^+ . Neste sentido, Guimarães (2011) e Paiva (2012) granulando ou revestindo a ureia com o produto da oxidação de carvão vegetal com HNO_3 , com características químicas semelhantes a ácidos húmicos, constataram redução em torno de 47 % na volatilização de NH_3 . Esse efeito foi atribuído a capacidade acidificante, decorrente da desprotonação de grupos funcionais com pKa variando entre 4 e 10. Além disso, Guimarães (2011) observou que somente a oxidação do carvão vegetal com HNO_3 é necessária para condicionar esse potencial ao produto.

Na oxidação do carvão vegetal tem sido empregado HNO_3 4,5 mol L^{-1} com tempo de reação de 4 h com aquecimento até ebulição e sob refluxo. Esse procedimento além de laborioso é oneroso em razão do elevado consumo de HNO_3 . Assim, este trabalho teve como objetivo verificar a influência da concentração do HNO_3 e do tempo de reação, nas características físico-químicas e funcionais do carvão oxidado misturado à ureia.

Referências bibliográficas

ANDA, (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS). Setor de Fertilizantes. Anuário Estatístico 2014. São Paulo, ANDA, 2014. 178p.

GUIMARÃES, G.G.F. Substâncias húmicas como aditivos para o controle da volatilização de amônia proveniente da ureia. 2011. 40 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2011

KISSEL, D.E.; CABRERA, M.L.; FERGUNSON, R.B. Reactions of ammonia and urea hydrolysis products with soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 52:1793-1796, 1988.

KRAJEWSKA, B. Ureases I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 59: 9-21, 2009.

LARA-CABEZAS, W.A.R; KORNDORFER, G.H.; MOTTA, S.A. Volatilização de nitrogênio da amônia na cultura de milho: I. Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. R. Bras. Ci. Solo, 21: 481-487, 1997.

OUYANG, D.; MACKENZIE, A.F.; FAN, M. Phytotoxicity of banded urea amended with triple superphosphate and potassium chloride. Agronomy Journal, 90: 734-739, 1998.

PAIVA, D.M.; CANTARUTTI, R.B.; GUIMARÃES, G.G.F. & SILVA, I.R. Urea coated with oxidized charcoal reduces ammonia volatilization. R. Bras. Ci. Solo, 36:1221-1229, 2010.

RODRIGUES, M.B.; KIEHL, J.C. Volatilização de amônia após o emprego de ureia em diferentes doses e modos de aplicação. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.10, p.37-43, 1986

Capítulo 1 – Características físico-químicas do carvão oxidado com diferentes tempo de reação e concentrações do ácido nítrico

Resumo

O tratamento de carvão vegetal com HNO_3 é uma maneira de obter um material com estrutura mais hidrofílica e com aumento relativo de grupamentos funcionais, que faz com que se comporte como ácido e base e tenha capacidade de troca iônica. Da mesma maneira que ácidos húmicos, estes compostos possuem potencial para serem utilizados como adsorventes de metais, moléculas orgânicas, ou de serem utilizados como condicionadores de solo e estimulantes vegetais. O objetivo deste trabalho foi caracterizar diferentes carvões oxidados produzidos a partir da reação com HNO_3 em diferentes concentrações e tempo de reação. Para isto, carvão vegetal foi submetido à oxidação com diferentes concentrações de HNO_3 e tempo de reação, de acordo com a matriz experimental composto central de Box ($2^k + 2k + 1$). Também foi obtida a fração solúvel em meio alcalino (ácido húmico (AH_{CV})) a partir de carvão oxidado com HNO_3 . Os compostos obtidos, mais um ácido húmico padrão (AH_{IHSS}) foram caracterizados quanto sua composição elementar, pH, ponto isoelétrico, acidez total, pK_a , espectro no infravermelho e espectro XPS. Os resultados indicaram que as propriedades dos CVox são em função somente da concentração de HNO_3 . Os valores de pK_a indicaram grupamentos funcionais dissociáveis em ampla faixa de pH. Os CVox obtidos a partir da reação com HNO_3 em maiores concentrações apresentam quantidade similar de grupos carboxílicos e fenólicos comparado ao AH_{CV} . A presença de grupamentos funcionais foi confirmada nos espectros de infravermelho e XPS.

Termos de Indexação: Ácido húmico, carvão vegetal, carbono.

Introdução

O tratamento de carvão vegetal (CV) com HNO_3 é uma das maneiras de promover a modificação química do carvão, para obter uma estrutura superficial mais hidrofílica e com maior composição relativa de grupos funcionais contendo oxigênio. Com isto, é possível produzir um material que se comporta como base ou ácido e que possui propriedades de troca iônica, potencializando seu uso como adsorvente de metais pesados, moléculas orgânicas e gases (Díaz-Terán et al., 2001; Nouri e Haghseresht; 2004; Liu et al., 2007; Shafeeyan et al., 2010; Troca-Torrado et al., 2011). O HNO_3 é um oxidante bastante empregado para aumentar a quantidade de O fixado na superfície do carvão ativado (Moreno-Castilla et al., 2000; Chen e Wu, 2004; Liu et al., 2007; Troca-Torrado et al., 2011). Este oxidante aumenta significativamente a quantidade de grupos tais como, carboxílicos, lactonas e fenólicos (Figueiredo et al., 1999; Shafeeyan et al., 2010) e, ainda, grupos contendo nitrogênio (Pels et al., 1995; Abe et al., 2000).

Além da oxidação do CV com HNO_3 ser utilizada para sintetizar compostos semelhantes a ácidos húmicos com propriedades adsorventes (Trompowsky et al., 2005; Pimenta et al., 2009), ela foi utilizada para compreender a origem de ácidos húmicos no solo (Kumada, 1983; Haumaier e Zech, 1995; Novotny et al., 2009). As semelhanças entre ácidos húmicos sintetizados a partir de CV oxidado com HNO_3 e aqueles extraídos da Terra Preta de Índio; solo antrópico da Amazônia, foram verificadas pela elevada aromaticidade e pela quantidade de grupos funcionais, principalmente, carboxílicos (Novotny et al., 2009). Kumada (1983) e Haumaier e Zech (1995) também reportam a possibilidade de formação de ácidos húmicos no solo a partir da queima dos resíduos das plantas. A reação do CV com HNO_3 produzem compostos semelhantes a ácidos húmicos de solo por simular a oxidação dos resíduos orgânicos, gerando os compostos diferentes quanto ao peso molecular e solubilidade diferencial em ácido ou base e com potencial de troca iônica. Em razão da sua capacidade adsorvente de metais e compostos orgânicos é que são disponibilizados no mercado vários produtos à base de ácidos húmicos como condicionadores de solo e estimulantes vegetais.

Aproveitando destas características, Paiva et al., (2012) sintetizaram ácidos húmicos a partir de CV em reação por 4 h com HNO_3 $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ e separando-os de acordo com a metodologia da Sociedade Internacional de Substancias Húmicas (Swift, 1996). Estes autores constataram que a ureia revestida com este material, que foi por eles denominado de carvão vegetal oxidado (CVox), reduziu em aproximadamente 50 % a volatilização de NH_3 em relação à ureia não revestida. Guimarães (2011)

constatou redução de 40 % na volatilização utilizando CVox obtido de acordo com Paiva et al. (2012) ou sem a separação dos ácidos húmicos, isto é: utilizando diretamente o produto resultante da oxidação do CV, que equivaleriam ao conjunto de substâncias húmicas. Tanto Guimarães (2011) como Paiva et al. (2012) atribuem a redução da volatilização de NH_3 a acidez potencial gerada por grupos fenólicos e carboxílicos mediante a elevação do pH decorrente da hidrólise da ureia. Guimarães (2011) constatou ainda, que a supressão do processo de depuração dos ácidos húmicos proporcionou maior rendimento do CVox.

Diante de tais resultados o processo de obtenção do CVox pode ser simplificado, no entanto prevalece a utilização de HNO_3 com elevada concentração: $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ e o tempo de reação de 4 horas. De acordo com Boehm (2002) este binômio determina o poder oxidante do HNO_3 , que é máximo com o ácido aquecido até a ebulição. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da concentração do HNO_3 e do tempo de reação nas características físico-químicas do carvão vegetal oxidado.

Materiais e Métodos

Carvão vegetal oxidado (CVox)

O carvão vegetal (CV) foi obtido a partir de blocos de madeira de *E. grandis* carbonizados em forno de laboratório a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura foi atingida em quatro horas e mantida por mais quatro horas, totalizando oito horas de carbonização. A temperatura foi monitorada por meio de termostato enrolado na madeira. O carvão foi triturado em moinho ultra centrífugo até granulométrica menor que $149 \mu\text{m}$ e foi seco a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

Nove CVox foram obtidos por meio da oxidação com HNO_3 nas concentrações de 0,5, 1,7, 4,5 7,3 e $8,5 \text{ mol L}^{-1}$, e nos tempo de reação 0,5, 1,5, 4,0, 6,5 e 7,5 h combinados de acordo com a matriz experimental composto central de Box ($2^k + 2k + 1$) (Quadro 1). O ponto central da matriz foi definido pela concentração de $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ e tempo de reação de 4 h, que foram utilizados por Paiva et al. (2012), com duas repetições.

Quadro 1. Concentração de HNO₃ e tempo de reação com os respectivos níveis da matriz experimental composto central de Box ($2^k + 2k + 1$) utilizados para obter diferentes carvões vegetais oxidados (CVox), tendo como ponto central HNO₃ 4,5 mol L⁻¹ e 4 h de reação

HNO ₃	Tempo	Nível	Nível	CVox
mol L ⁻¹	h			
1,7	1,5	-1	-1	1
1,7	6,5	-1	1	2
7,3	1,5	1	-1	3
7,3	6,5	1	1	4
0,5	4	-1,41	0	5
8,5	4	1,41	0	6
4,5	0,5	0	-1,41	7
4,5	7,5	0	1,41	8
4,5 ¹	4 ¹	0	0	9

¹ Concentração do HNO₃ e tempo reação, correspondente ao ponto central da matriz experimental

Para a produção dos CVox 50 g do CV e 1 L de HNO₃ com as respectivas concentrações foram misturados, aquecidos até a ebulição e mantidos sob refluxo com os respectivos tempos de reação. Ao final de cada tempo as misturas foram mantidas em repouso por 12 h na temperatura ambiente. Em seguida foi filtrada em papel de filtro lento sob vácuo e o material retido foi transferido para sacolas de papel celofane e submetidas à diálise em água destilada. A água foi trocada duas vezes ao dia, até que não ocorresse aumento na condutividade maior que 1 µS uma hora após a troca (Benites et al., 2005). Após a diálise cada CVox foi secado a 60 °C, pesado e triturado para obter granulometria menor que 149 µm e conservadas em dessecador.

Ácidos húmicos

Ácidos húmicos foram sintetizados a partir do CV (AH_{cv}) de acordo com procedimento utilizado por Trompowsky et al. (2005) e Paiva, et al. (2012). Ressalta-se que Paiva et al. (2012) denominou esse produto de CVox (charcoal oxidized). Para tanto a mistura de 50 g do CV com 1 L de HNO₃ 4,50 mol L⁻¹ foi aquecida até a ebulição e mantida sob refluxo por 4 h. Logo após a mistura foi mantida em repouso na temperatura ambiente por 12 h. A mistura foi filtrada a vácuo e o material retido foi submetido ao procedimento de extração de ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas

da Sociedade Internacional de Substancias Húmicas, conforme Swift (1996). Para isso, no material retido no filtro foi adicionado solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ até atingir pH 12,0 e deixado em repouso por 12 h. Em seguida o pH da mistura ajustado para próximo de 2,0 com H₂SO₄ e mantido na temperatura ambiente por 12 h foi centrifugado (3.345 g por 30 min), descartando-se o sobrenadante. O material decantado foi ressolubilizado em 500 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e mantido em repouso por 4 h. Em continuidade foi novamente acidificado para pH 2,0. Após um repouso de 12 h a mistura foi centrifugada (3.345 g por 30 min). O sobrenadante foi descartado e o material decantado (AH_{cv}) foi transferido para sacolas de papel celofane e submetidas à diálise com água destilada, como foi descrito anteriormente. O AH_{cv} foi seco a 60 °C, triturado em até granulometria menor que 149 µm e conservada em dessecador.

Ácidos húmicos identificado como 1S102H da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) foi utilizado como referencia (AH_{IHSS}).

Composição elementar

Os teores de C, H e N foram determinados por combustão em um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Analyser) e o oxigênio foi determinado pela diferença entre a massa inicial e os teores de C, H e N. As razões atômicas C/N, H/C e O/C foram determinadas. A composição elementar do AH_{IHSS} foi obtida diretamente na website da IHSS (2013a).

Caracterização potenciométrica

O ponto isoelétrico dos CVox e do AH_{cv} foi determinado pela titulação mássica (Noh e Schwarz, 1989). O pH da mistura de 25 mL de solução de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ com 0,1, 0,5, 1, 2, 5, 10 e 15 % m/v de cada CVox ou do AH_{cv} foi ajustada para 3, 5 e 11. Os tubos foram tampados e aquecidos a 25 °C por 96 h em banho termostatizado. Após este tempo determinou-se o pH. Também foi determinado o pH em suspensões com água na proporção 1:10.

Para a quantificação da acidez total que caracteriza a capacidade de troca catiônica potencial (CTC), realizou-se a titulação potenciométrica ácido-base para quantificar grupos funcionais carboxílicos e fenólicos de acordo com Inbar et al. (1990). Amostras de 100 mg de cada CVox, do CV e AH_{cv} foram dispersas em 5 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,1 mol L⁻¹. Elevou-se o volume para 24 mL com a solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e, mantendo-se a mistura sob agitação adicionou-se HCl 1 mol L⁻¹ até obter pH próximo a 2,0. Utilizando-se um sistema de titulação potenciométrica, em interface

a um computador com software para controle e aquisição de dados, desenvolvido em visual basic (Reis, et al., 2010) titulou-se a mistura com alíquotas de 0,1 mL NaOH 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,1 mol L⁻¹ até atingir pH 12 na solução titulante. O teor dos grupos funcionais carboxílicos foi estimado pelo volume do titulante necessário para elevar o pH de 3,0 até 8,0 e os fenólicos foi estimado por meio do volume necessário para elevar o pH 8,0 até 10, assumindo que nesta faixa de pH dissociam-se 50 % dos grupos fenólicos (Bowles et al., 1989). A acidez total foi calculada pela soma dos teores de grupos carboxílicos e fenólicos (Inbar et al., 1990). Os valores de pKa dos grupos funcionais foram estimados por meio de regressão multiparamétrica que descreve a titulação potenciométrica de uma mistura de um ácido forte com n ácidos fracos com uma base forte (Reis et al., 2010).

Caracterização por espectroscopia

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN 660-IR com acessório GradiATR que permite leituras em reflectância atenuada, operando em um intervalo de comprimento de onda de 4.000 a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ operacionalizado com o software GRAMS Analyst 1000.

A espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) foi realizada em um analisador esférico VSW HA-100 utilizando ânodo de alumínio (Al K α , hv = 1486.6 eV). A energia incidente constante de passagem foi de 44 eV, em modo de transmissão fixo que fornece uma largura da linha de 1,6 eV de Au 4f 7/2. A pressão empregada durante a análise foi inferior a 2 \times 10⁻⁸ mbar. Para correções das energias de ligação, a linha C 1s, de energia de ligação de 284.6 eV, foi utilizada como referência.

A interpretação qualitativa dos espectros foi realizada de acordo com os picos de maior intensidade relacionando-os às energias características das ligações químicas em que o C, O e N estão participando (Quadro 2), tendo como referência, base de dados referentes às energias de ligação relativa a todos os elementos.

Quadro 2. Energia de ligação (eV) dos picos de absorção para o C1s, O1s e N1s observados nos espectros XPS, associados aos diferentes ambientes químicos que são atribuídos

Energia de ligação eV	Grupos em superfície	Atribuição*
C 1s		
284,6	C	Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. C grafitico
288,7-289,2	COO	Ácidos Carboxílicos
286,2-286,9	C-O-	Grupos Fenólicos, álcool, éter
O 1s		
532,7-533,9	-O-CAr	O ligado a C aromático (fenol, éter, lactonas)
531,5-532,1	C=O	Ácidos Carboxílicos, aldeídos
527,8-531,0	Óxidos, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	Óxidos metálicos
N 1s		
398,0-401,2	C-N-C	N pirrol, piridonas ou aminas
402,1;404,2; 405,1-406,0	-NO ₂ C-N+O-C	Grupos NO ₂ / Funções nitrogênio oxidadas

* Abe, et. al (2000); Shafeeyan, et. al (2010); Terzyk, et. al (2003).

Os espectros de alta resolução para C 1s, O 1s e N 1s foram ajustados de acordo com as energias características correspondentes aos diferentes grupos funcionais. A exatidão do método de ajuste foi estimada pelo cálculo do parâmetro chi-quadrado (χ^2) que deve ser zero para um ajuste de 100 %.

Os dados de composição elementar e de caracterização potenciométrica foram submetidos a análise de variância. Foram ajustadas equações de regressões de acordo com o modelo completo: $Y = a + b t + b_1 t^2 + b_2 H + b_3 H^2 + b_4 tH$, onde H é a concentração de HNO₃ em mol L⁻¹ e t é o tempo de reação em horas. Os efeitos desses fatores foram avaliados pela significância dos coeficientes da regressão ao nível de 10 % de probabilidade, considerando-se o resíduo da análise de variância. Os coeficientes não significativos foram excluídos da equação de regressão final. O coeficiente relativo ao componente linear do modelo não significativo foi mantido quando o coeficiente do componente quadrático ou a interação foram significativos.

Resultados e Discussão

Composição elementar

O tratamento do CV com HNO₃ levou a redução no teor de C dos CVox, ao passo que aumentou a quantidade de O comparado ao CV (Quadro 3), evidenciando o

efeito da oxidação do HNO_3 que viabiliza a formação de grupos funcionais. Com exceção dos CVox 1 e 5, levando em consideração o intervalo de confiança (95 %), os demais CVox apresentaram teor de C equivalentes ao AH_{IHSS} . O teor de O dos CVox foram equivalentes ou maiores ao AH_{IHSS} , com exceção do CVox5.

O AH_{CV} apresentou menor teor de C e maior teor de O que os CVox e que o AH_{IHSS} (Quadro 3), indicando possível maior formação de grupamentos funcionais oxigenados devido a seleção de compostos solúveis em meio alcalino.

Quadro 3. Teores de C, H, N e O dos nove carvões oxidados (CVox) obtidos de acordo com a concentração de ácido nítrico e tempo de reação, do ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV}), do carvão de eucalipto (CV) utilizado como matéria prima e do ácido húmico de solo padrão (AH_{IHSS})

CVox	HNO_3 mol L ⁻¹	Tempo h	C	H	N %	O	C/N	H/C molar	O/C
1	1,7	1,5	61,87	3,13	2,60	32,40	27,75	0,60	0,39
2	1,7	6,5	59,79	3,00	2,75	34,46	25,35	0,60	0,43
3	7,3	1,5	55,81	3,01	3,23	37,95	20,15	0,64	0,51
4	7,3	6,5	55,90	3,05	3,18	37,87	20,50	0,65	0,51
5	0,5	4,0	65,88	3,15	2,84	28,13	27,05	0,57	0,32
6	8,5	4,0	54,70	2,96	3,39	38,95	18,82	0,64	0,53
7	4,5	0,5	58,60	3,08	3,69	34,63	18,52	0,63	0,44
8	4,5	7,5	56,17	3,03	3,28	37,52	19,97	0,64	0,50
9	4,5	4,0	56,39	3,01	3,79	36,81	17,35	0,64	0,49
Média			58,35	3,05	3,19	35,41	21,72	0,62	0,46
Intervalo de Conf. (95 %)			±1,76	±0,03	±0,20	±1,67	±1,90	±0,01	±0,03
AH_{CV}	4,5	4,0	52,80	3,19	2,91	41,62	21,16	0,72	0,59
CV			78,42	3,71	0,05	17,82	1829,04	0,56	0,17
AH_{IHSS}			58,13	3,68	4,14	34,08	16,37	0,75	0,44

¹Informação extraída da website da Internacional Humic Substance Society, IHSS (2013).

Enquanto os teores de H pouco se alteraram, houve incremento no teor de N no AH_{CV} e nos CVox, sendo maior para estes, que chegou a até 88 vezes comparado ao CV (Quadro 3). Este resultado indica que houve a incorporação de N na estrutura carbonácea com a possível formação de grupamentos funcionais nitrogenados.

Apesar do grande incremento, os teores de N ainda foram menores que o teor apresentado para o AH_{IHSS} , o que resultou também na maior relação C/N para os $CVox$ e AH_{CV} . Estes resultados são provavelmente devidos à natureza dos compostos que formam os AH de solo (resíduos vegetais e animais) ricos em N, enquanto que o N dos compostos obtidos a partir do carvão vegetal é dependente de sua fixação a partir do HNO_3 .

Houve incremento na relação H/C e O/C dos $CVox$ e AH_{CV} em comparação ao CV, que se aproximaram daqueles observados para o AH_{IHSS} . Para uma melhor abordagem dos dados, as relação H/C e O/C estão apresentadas através do diagrama de van Krevelen (Figura 1).

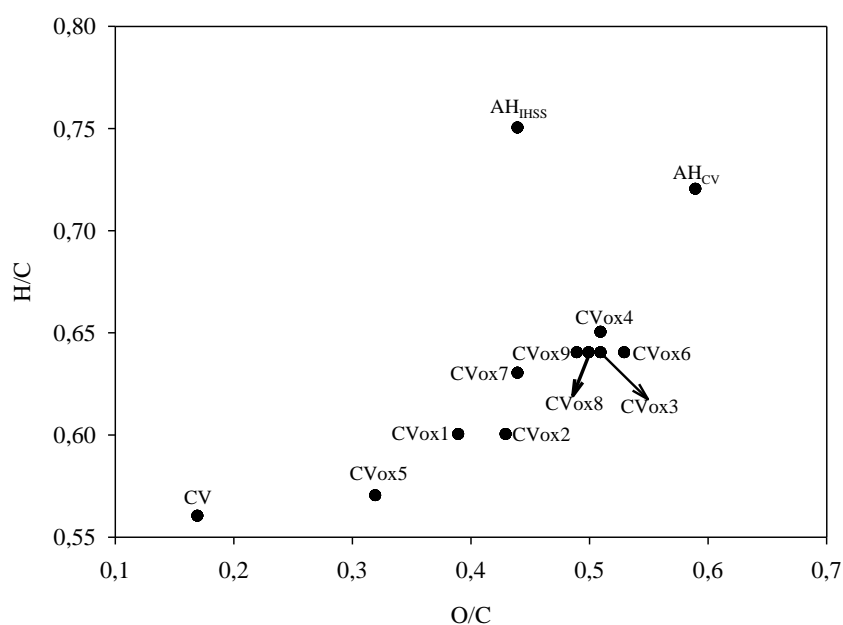


Figura 1. Diagrama de van Krevelen obtido a partir da composição elementar dos nove carvões oxidados ($CVox$) obtidos de acordo com a concentração de ácido nítrico e tempo de reação, do ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV}), do carvão de eucalipto (CV) utilizado como matéria prima e do ácido húmico de solo padrão (AH_{IHSS})

O diagrama de Van Krevelen pode ser utilizado para inferir sobre as mudanças na estrutura química de materiais carbonáceos (Canellas e Santos, 2005; Stevenson, 1994). As menores relações O/C e H/C para o CV sugere um material mais aromático, provavelmente devido à desidratação, descarboxilação e condensação ocorrida durante a pirólise da madeira. Para a maioria dos $CVox$, para o AH_{IHSS} e para o AH_{CV} observou-se aumento nas relações O/C e H/C. Isto indica o efeito da oxidação sobre a

superfície carbonácea, mas também de uma possível metilação, que seria precursor para formação de grupos carboxílicos na estrutura aromática.

Pode-se separar no gráfico da figura 1, excluindo o CV, três grupos, um composto pelos AH_{IHSS} e AH_{CV} , outro pelos CV_{ox1} , CV_{ox2} e CV_{ox5} , e o último pelos demais CV_{ox} . As maiores relações O/C e H/C determinadas para os AH_{IHSS} e AH_{CV} indicam maior presença de grupos funcionais, o que possivelmente facilitou que a estrutura basicamente constituída de anéis aromáticos pode ser solúvel em meio alcalino, sendo a maneira como foram obtidos esses compostos.

As menores relações O/C e H/C dos CV_{ox1} , CV_{ox2} e CV_{ox5} coincidem como sendo aqueles que foram os obtidos com as menores concentrações de HNO_3 para oxidação do CV. Assim, estes resultados sugerem que a utilização de HNO_3 em maior concentração é mais eficiente na oxidação do CV e que pode gerar maior quantidade de grupos funcionais.

Este resultado foi observado por meio da significância dos coeficientes da regressão, onde se identificou que somente a concentração do HNO_3 influenciou significativamente na composição elementar dos CV_{ox} (Quadro 4).

O teor de C destes compostos é reduzido com o aumento da concentração de HNO_3 , atingindo o teor mínimo na concentração de $7,21 \text{ mol L}^{-1}$, dentro dos limites avaliados no trabalho.

Os teores de O e N, no entanto, aumentaram até as concentrações de $7,67$ e $5,52 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , respectivamente. Por meio dos coeficientes lineares (Quadro 4) observa-se que o acréscimo nos teores de O foram mais intensos do que os de N.

Seguindo as tendências observadas para os teores de C, H, O e N, as relações atômicas C/N e O/C também têm suas respostas influenciadas de modo significativo somente pela concentração de HNO_3 (Quadro 4).

Quadro 4 . Equações de regressões que caracterizam a variação nos teores de C, H, O e N, nas relações atômicas C/N, H/C e O/C e o rendimento de CVox de acordo com a concentração (mol L^{-1}) de HNO_3 (H) e o tempo (h) de reação

Elemento, Relação	Equação de regressão	R ²
Atômica ou Rendimento		
C (%)	$\hat{y} = 67,30 - 3,03^{***}\text{H} - 0,27 \text{ t} + 0,21^{**}\text{H}^2$	0,94
H (%)	$\hat{y} = \bar{y} = 3,05$	
O (%)	$\hat{y} = 27,11 + 2,61^{**}\text{H} + 0,304 \text{ t} - 0,170^{*}\text{H}^2$	0,91
N (%)	$\hat{y} = 2,42 + 0,44^{*}\text{H} - 0,024 \text{ t} - 0,040^{*}\text{H}^2$	0,62
C/N	$\hat{y} = 30,80 - 4,11^{**}\text{H} - 0,001 \text{ t} + 0,34^{*}\text{H}^2$	0,81
H/C	$\hat{y} = 0,55 + 0,03^{***}\text{H} + 0,001 \text{ t} - 0,002^{**}\text{H}^2$	0,96
O/C	$\hat{y} = 0,29 + 0,05^{**}\text{H} + 0,006 \text{ t} - 0,003^{*}\text{H}^2$	0,94
Rendimento (%)	$\hat{y} = 98,80 - 1,94^{**}\text{H} - 0,85^{\circ}\text{t} - 0,46^{***}\text{H}^2 + 0,08^{\circ}\text{t}^2 - 0,41^{***}\text{H} \cdot \text{t}$	0,99

[°], ^{*}, ^{**}, ^{***} significativo a 10, 5, 1 e a 0,1 %, respectivamente.

A não interferência significativa do tempo de reação na composição elementar dos CVox, indica que o tempo de 0,5 h de reação HNO_3 em ebulição é suficiente para promover as alterações esperadas, o que favorece, com economia de energia, o processo de obtenção do CVox.

A redução nos teores de C com o aumento da concentração de O e N é interessante, pois indica que a oxidação da estrutura carbonácea possibilitou a formação de grupos funcionais contendo O e N. No entanto, a perda de C determina a redução no rendimento final do CVox, que foi significativamente influenciado pela concentração do HNO_3 , o tempo de reação, assim como pela interação entre eles (Quadro 4).

Este fato sugere que para a obtenção dos CVox é mais interessante trabalhar com uma concentração maior do ácido e com o menor tempo possível. Como já discutido acima, este tempo pode ser de no máximo 0,5 h. Isto proporcionaria as transformações químicas desejadas com um bom rendimento de CVox.

Considerando que não houve influência do tempo de reação na composição elementar do CVox e tomando-se o tempo de 0,5 h e a concentração estimada de $7,68 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 para o máximo enriquecimento de O, estima-se um rendimento de 55 % com relação a massa de carvão vegetal inicial. Para obter-se o rendimento de

70 % dever-se-ia trabalhar com concentração de até $5,9 \text{ mol L}^{-1}$ com o tempo de 0,5 h, que proporcionaria um CVox com 37 % de O, que é equivalente aos teores do AH_{CV} e AH_{IHSS} (Quadro 3).

Potenciometria

O pH em água do CV foi 5,86 enquanto que o do AH_{CV} foi 3,56 e dos CVox variaram entre 2,73 a 3,25 (Quadro 5). Os pontos isoelétricos indicam que os compostos obtidos possuem equilíbrio entre cargas positivas e negativas em pH entre 1,57 e 2,08, enquanto que para o carvão vegetal o PI foi 6,06, sendo maior do que o seu pH em água (Quadro 5). Tanto o pH como o PI do AH_{CV} foram semelhantes aos dos carvões oxidados, indicando que a separação do material solúvel em meio alcalino não contribuiu para alterações específicas nestas características potenciométricas.

As diferenças observadas para o pH em água e para o ponto isoelétrico entre o CV e os CVox e AH_{CV} indicam a modificação feita na superfície carbonácea a partir da oxidação com HNO_3 . Os baixos valores de pH deve-se aos grupos funcionais formados e intensamente protonados. Enquanto o PI do CV é maior que o seu pH, os PI de CVox e AH_{CV} são menores do que os seus respectivos pH, o que sugere a formação de grupos funcionais com baixo potencial de dissociação, funcionando como ácidos fracos. Nesse aspecto o CVox tem características semelhantes ao AH_{CV} porque apresentam o mesmo PI, apesar do AH_{CV} apresentar o pH ligeiramente superior.

Quadro 5. Valores de pH em água (pH-H₂O), ponto isoelétricos (PI), teores grupos carboxílicos, fenólicos e acidez total dos carvões oxidados (CVox) obtidos de acordo concentração de ácido nítrico e tempo de reação, do ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{cv}) e do carvão de eucalipto (CV) e do ácido húmico de solo (AH_{IHSS})

CVox	HNO ₃ mol L ⁻¹	Tempo h	pH-H ₂ O	PI ¹	Carboxílico ²	Fenólico ² mmol _c kg ⁻¹	Acidez total ³
1	1,7	1,5	2,97	1,68	1.671	1.157	2.828
2	1,7	6,5	2,91	1,66	2.216	1.266	3.482
3	7,3	1,5	2,81	1,57	2.970	1.516	4.486
4	7,3	6,5	2,73	1,59	3.381	1.148	4.529
5	0,5	4,0	3,25	2,08	1.263	884,0	2.147
6	8,5	4,0	2,84	1,62	3.616	1.269	4.885
7	4,5	0,5	2,88	1,67	2.081	1.387	3.468
8	4,5	7,5	2,82	1,62	3.435	1.400	4.835
9	4,5	4,0	2,79	1,64	3.134	1.407	4.541
Média			2,89	1,68	2.641	1271	3911
Intervalo de Confiança (95 %)			±0,12	±0,10	±586	±131	±671
AH _{cv}			3,56	1,64	3.214	1.008	4.222
CV			5,86	6,06	-	-	-
AH _{IHSS} ⁴			-	-	4.813	1.087	5.900

¹ PI determinado por titulação mássica (Noh & Schwars, 1989)

² Estimados por titulação potenciométrica, a partir dos volumes do titulante para elevar o pH de 3 a 8 (carboxílico) e 8 a 10 (fenólicos)

³ Somatório dos teores grupos carboxílico e fenólicos.

⁴ Acido húmico 1S102H da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (International..., 2013b)

O pH do CVox foi determinado apenas pela concentração de HNO₃, como demonstrado pela equação de regressão ajustada:

$$\hat{y} = 3,29 - 0,158**H - 0,011 t + 0,013*H^2 \quad R^2 \text{ 0,88,}$$

em que os coeficientes de regressão atribuídos ao efeito da concentração do ácido foram significativos à uma probabilidade menor que 5 %. O menor pH foi estimado para a concentração de 6,1 mol L⁻¹. O ponto isoelétrico, no entanto, não foi influenciado significativamente pela concentração do HNO₃, nem pelo tempo de reação, correspondendo ao valor médio de 1,68, embora tenha se observado valores extremos de 1,57 e 2,08 para as concentrações 7,2 e 0,5 mol L⁻¹, respectivamente.

Essa concentração de $6,1 \text{ mol L}^{-1}$ é próxima aos $5,9 \text{ mol L}^{-1}$ estimada para um rendimento de 70 % de CVox e o máximo incremento de O. Essa equivalência nas concentrações de HNO_3 confirma que o incremento de O está relacionado à formação de grupos funcionais e que estes são responsáveis pelo caráter ácido dos compostos.

O baixo ponto isoelétrico é interessante porque assim a dissociação dos grupos funcionais ocorrerá desde valores de pH baixos contribuindo para a acidificação do meio, que interferirá na atividade da urease de modo a reduzi-la, e na retenção de cátions, possibilitando a retenção do NH_4^+ e diminuindo as chances de desprotonar e formar NH_3 , auxiliando a atingir os objetivos deste trabalho.

O CV apresentou curva de titulação semelhante à de um ácido forte enquanto que as curvas dos CVox e do AH_{CV} indicam um maior poder de tamponamento (Figura 2).

O AH_{CV} apresentou acidez total 25,4 vezes em relação ao CV enquanto que os CVox entre 12,9 e 29,4 vezes (Quadro 5). Guimarães (2011) e Paiva (2012) também observaram valores próximos aos determinados neste trabalho, sendo $4.750 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e $4.400 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, respectivamente. Para os CVox os grupos carboxílicos representaram de 59 % a 74 % da acidez total e para o AH_{CV} 76 % (Quadro 5). Com exceção do CVox 5, os demais apresentaram maior teor para grupos fenólicos do que o AH_{CV} .

Comparado ao AH_{IHSS} os CVox e o AH_{CV} apresentaram menor acidez total, principalmente pela diferença na quantidade de grupamentos carboxílicos inferiores para os compostos obtidos. Proporcionalmente os CVox apresentam 33 % de sua acidez total devido a grupamentos fenólicos, o AH_{CV} apresenta 24 % e o AH_{IHSS} apresenta 19 %. Este resultado é reflexo das características do material que dá origem aos compostos, como o CV é rico em estruturas aromáticas, é mais fácil a formação de grupamentos fenólicos comparado aos diversos compostos que dão origem ao ácidos húmicos de solo, geralmente de estruturas mais alifáticas.

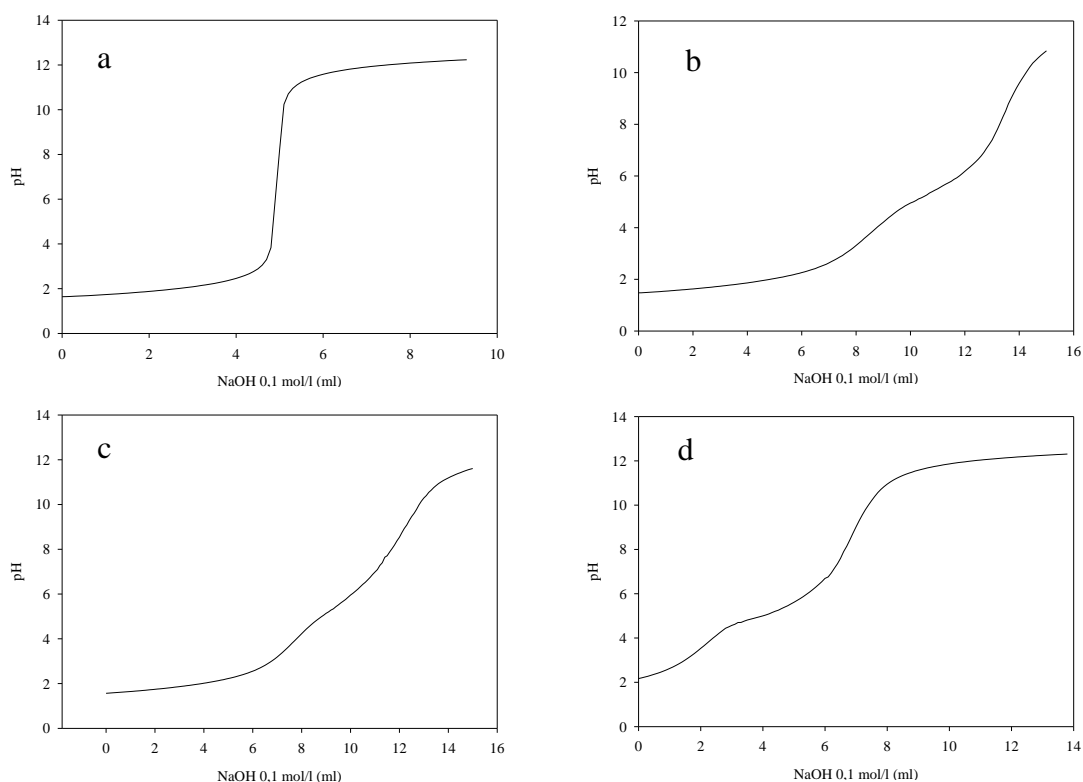


Figura 2. Variação do pH das suspensões do carvão de eucalipto utilizado como matéria prima (a), dos carvões oxidados 6 (b) e 9 (c) obtidos de acordo com a concentração de ácido nítrico e tempo de reação e do ácido húmico obtido do carvão vegetal (d) de acordo com o volume de NaOH 0,1 mol L⁻¹, caracterizando as curvas de titulação.

O maior teor de grupos fenólicos nos CVox (exceto CVox 5) do que o do AH_{CV} provavelmente é devido a sua maior aromaticidade de suas cadeias, o que é suportado pelas menores relações O/C e H/C (Quadro 3). Com isso, foram gerados mais anéis aromáticos ligados a hidroxilas.

Aliado aos resultados da quantificação dos grupos funcionais e a composição elementar dos compostos, observa-se que o CVox apresenta maior semelhança com o CV e que o AH_{CV} se aproxima das características apresentadas pelo AH_{IHSS}. No entanto, a oxidação com HNO₃ é suficiente para condicionar uma acidez total aproximada ou superior a do AH_{CV}, que é depurado a partir do carvão oxidado.

O teor de grupos carboxílicos dos CVox aumentou linearmente com a concentração de HNO₃, enquanto os teores de grupos fenólicos apresentaram comportamento de forma quadrática (Quadro 6). Diante da prevalência dos grupos carboxílicos a acidez total também aumentou linearmente (Quadro 6). Novamente o tempo de reação mostrou-se irrelevante.

Quadro 6. Equações de regressões múltiplas ajustadas para os teores de C, H, O e N, e para as relações C/N, H/C e O/C de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

Teor de grupos funcionais	Equação de regressão	R ²
Carboxílicos	$\hat{y} = 1531,4 + 257,4 * H$	0,70
Fenólicos	$\hat{y} = 901,3 + 212,4 * H - 12,2 t - 19,7 * H^2$	0,74
Carboxílicos + Fenólicos	$\hat{y} = 2658,2 + 292,4 * H$	0,68

*significativo a 5 %.

Para o CV não foi estimado valores de pKa, enquanto que para os CVox foram estimados de três a seis valores de pKa, variando entre 3,21 a 10,89 (Quadro 7).

Os dois ou três primeiros pKa são atribuídos aos grupos carboxílicos, que se caracterizam por pKa menor ou igual a 7,0. Grupos fenólicos possuem pKa típicos maiores que 7,0, região onde foi determinado três ou duas classes dependendo do compostos avaliado (Quadro 7).

É interessante verificar que houve ampla variação nos valores de pKa de todos os CVox, o que é importante para a funcionalidade como tamponante da acidez e geração de cargas elétricas negativas até pH próximo a 10,0.

Visto que a composição elementar de O dos CVox também é influenciada somente pela concentração de HNO₃, era de se esperar que as quantificações dos grupamentos funcionais também o fossem. Portanto, a otimização do processo pode ser feita a partir da concentração de HNO₃ que proporciona um rendimento viável de CVox 6 com o maior teor de O em sua estrutura.

Quadro 7. Valores dos pKas obtidos através da curva de titulação potenciométrica dos carvões oxidados (CVox) obtidos de acordo concentração de ácido nítrico e tempo de reação e do ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV})

CVox	HNO ₃ mol L ⁻¹	Tempo h	pKa1	pKa2	pKa3	pKa4	pKa5	pKa6
1	1,7	1,5	4,33	5,77	7,31	8,75	10,47	-
2	1,7	6,5	3,86	5,44	6,98	8,75	10,89	-
3	7,3	1,5	3,86	5,32	6,91	8,57	10,40	-
4	7,3	6,5	4,72	6,53	9,6	-	-	-
5	0,5	4,0	4,30	5,99	7,94	10,09	-	-
6	8,5	4,0	3,69	5,27	6,54	7,85	9,22	10,54
7	4,5	0,5	3,59	5,12	6,48	8,23	10,07	10,20
8	4,5	7,5	3,54	5,29	6,80	8,62	10,35	-
9	4,5	4,0	3,52	5,16	6,56	8,10	9,31	10,57
AH _{CV}	4,5	4,0	3,21	4,98	6,65	8,35	9,93	-

Caracterização por espectroscopia

De maneira geral, nos espectros de infravermelho observou-se uma região de absorção entre 3600 e 3000 cm⁻¹, principalmente quando comparado ao CV, como evidenciam os exemplos apresentados na figura 3. Esta região é característica de estiramentos de ligações O-H, relacionados a grupos álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, estiramento de ligações N-H, referente a ligações de grupos amins e estiramento de ligações C-H relacionados a grupos alcanos, alenos e de grupos aromáticos.

O carvão vegetal apresenta estrutura com alto teor de cadeia aromática de C, além de cadeias com ligações simples e duplas. A modificação promovida pelo HNO₃ no carvão vegetal não elimina esta estrutura, e, conseqüentemente, os espectros dos CVox e do AH_{CV} também irão detectar estas cadeias de ligações. No entanto, como observa-se uma maior intensidade de absorvância nas bandas dos espectros do CVox e AH_{CV} em relação ao do CV, há a indicação que houve a formação grupos fenólicos, carboxílicos e álcoois nestes compostos. Como estes são os principais grupos encontrados tanto no CV como no CV_{ox} e AH_{CV}, o espectro nos sugere a presença de cada um deles, onde a sobreposição das bandas impossibilita a identificação individualizada, ou até mesmo a presença de somente um desse grupos. O

AH_{IHSS} também apresenta uma banda larga na região de 3600 a 3000 cm⁻¹, indicando a presença desses mesmos grupos.

O grupo OH de alcoóis ou de fenóis pode ser confirmado pela presença da banda de estiramento de C-O em torno de 1.225 cm⁻¹, que é pouco pronunciada para o CV, mas mais intensa para os CV_{ox} obtidos com maiores concentrações de HNO₃ e, também, constatada para o AH_{CV} e para o AH_{IHSS}.

Um pico de absorção em 1.700 cm⁻¹, atribuída ao estiramento de C=O de ácidos carboxílicos, foi observada para todos os CV_{ox} assim como para o AH_{CV} e o AH_{IHSS}. Este pico foi evidente para o AH_{CV} e para o AH_{IHSS}, enquanto que para os CV_{ox} a intensidade foi mais pronunciada para os CV_{ox} obtidos com HNO₃ de maior concentração. Isto indica que o aumento da concentração do HNO₃, além de aumentar a quantidade de O fixado no CV_{ox} (Quadro 3) e aumentar sua acidez total (Quadro 5), também propiciou a formação de grupos carboxílicos.

A banda em 1.330 cm⁻¹, identificada em todos os espectros, exceto para o CV e o CV_{ox5}, produzido com a menor concentração de HNO₃, refere-se a ligações C-O de ácidos carboxílicos, alcoóis e éteres. Esta observação confirma a formação de grupos carboxílicos, uma vez que no CV e no CV_{ox} obtido com a menor concentração de HNO₃ a banda não está presente.

A banda em 1.600 cm⁻¹ que foi identificada em todos os espectros se deve a ligações C=C de compostos benzênicos, mas também se refere à deformação angular na ligação N-H de amins e amidas. Como estes dois grupos possuem uma banda harmônica larga e de baixa intensidade em 3.200 cm⁻¹, e os espectros apresentam uma banda larga compreendendo esta região, não pode-se afirmar que tratam-se destes grupos. No entanto, o aumento no teor de N nos CV_{ox} e AH_{CV} (Quadro 3), sugere a formação de grupamentos nitrogenados, que podem ser as amins e amidas. Outra evidência da formação de grupos funcionais contendo N é a banda em 1530 cm⁻¹, que é característica da ligação NH de amida alifática saturada, e também atribuída a estiramentos assimétricos de grupamentos NO₂ em compostos alifáticos, observada nos espectros dos CV_{ox}, mas não no espectro do CV. Essa banda também não é observada nos espectros do AH_{CV} e no AH_{IHSS}. A persistência desses grupos funcionais pode ter sido comprometida no processo de separação desses compostos pela solubilização alcalina, concordando com o menor teor de N no AH_{CV} em relação aos CV_{ox}. O N no AH_{CV} pode estar relacionado a outros grupos não identificado nos espectros.

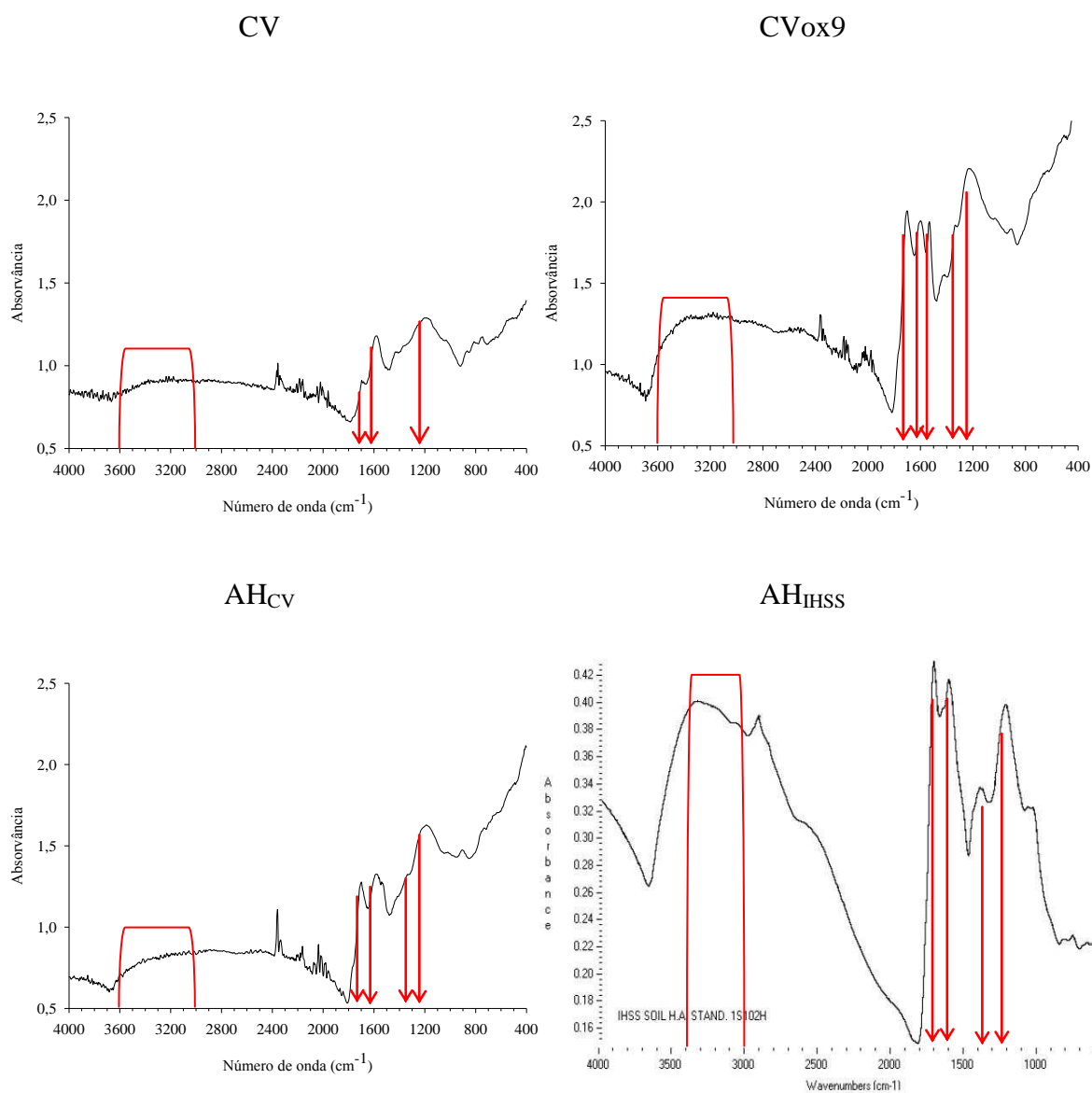


Figura 3. Espectros de absorvância infravermelho do carvão de eucalipto (CV), do carvão oxidado com HNO₃ 4,5 mol L⁻¹ e 4 h de reação (CVox9), do ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{cv}), e do ácido húmico de solo padrão (AH_{IHSS}). As setas e os colchetes indicam os números de ondas observados e associados aos grupos de ligações químicas

Diante à complexidade na estrutura do carvão vegetal e dos produtos obtidos a partir de seus espectros de infravermelho não são suficientes para esclarecer de forma precisa a composição e grupos em razão da sobreposição de bandas relacionadas a diferentes ligações químicas. No entanto, os resultados observados concordam com os apresentados anteriormente, confirmando que há formação de grupos funcionais na superfície carbonácea com o aumento da concentração de HNO₃.

A partir dos espectros obtidos pela técnica de espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS), como exemplificados para os CV, CVox9, AH_{cv} e AH_{IHSS} (Figura 4),

identificaram-se os picos de maior intensidade, relacionando-os às energias características das ligações químicas em que o C, O e N participam.

As nomenclaturas C1s, O1s e N1s são em função de que os elétrons ejetados e identificados na análise, bem como relacionados com as energias de ligações que os diferentes ambientes químicos que os átomos estão, são aqueles dos orbitais mais internos.

Foram identificados picos característicos de grupos carboxílicos, fenólicos e éter na estrutura superficial dos compostos avaliados (Quadro 8). Em termos relativos identificou-se maior proporção de C pertencente a cadeias aromáticas ou alifáticas, o que é coerente, pois essa é a principal estrutura do material carbonáceo. Para os CVox entre 9 a 13 % do C identificado dizem respeito a grupos carboxílicos, enquanto que para o AH_{CV} e para o AH_{IHSS} está proporção é de 14 e 15 % respectivamente, e para o CV é de 5 %.

A proporção relativa de C associado à grupos fenólicos ou éter no CVox variou entre 13 e 24 %, para o AH_{CV} e AH_{IHSS} foram de 16 e 26 % respectivamente, enquanto que no CV foi de 15 %. Como a faixa de energia para identificação destes dois grupos é a mesma, não é possível concluir com precisão a formação de um ou de outro, principalmente considerando que alguns dos CV_{ox} e o AH_{CV} que apresentaram proporção próxima a do CV.

Como o grupo funcional éter é comum na estrutura do CV, e considerando que as avaliações potenciométricas indicaram aumento da quantidade de grupos fenólicos, sustenta-se a hipótese de que partes da estrutura formada por éter terem sido convertidas em grupos fenólicos.

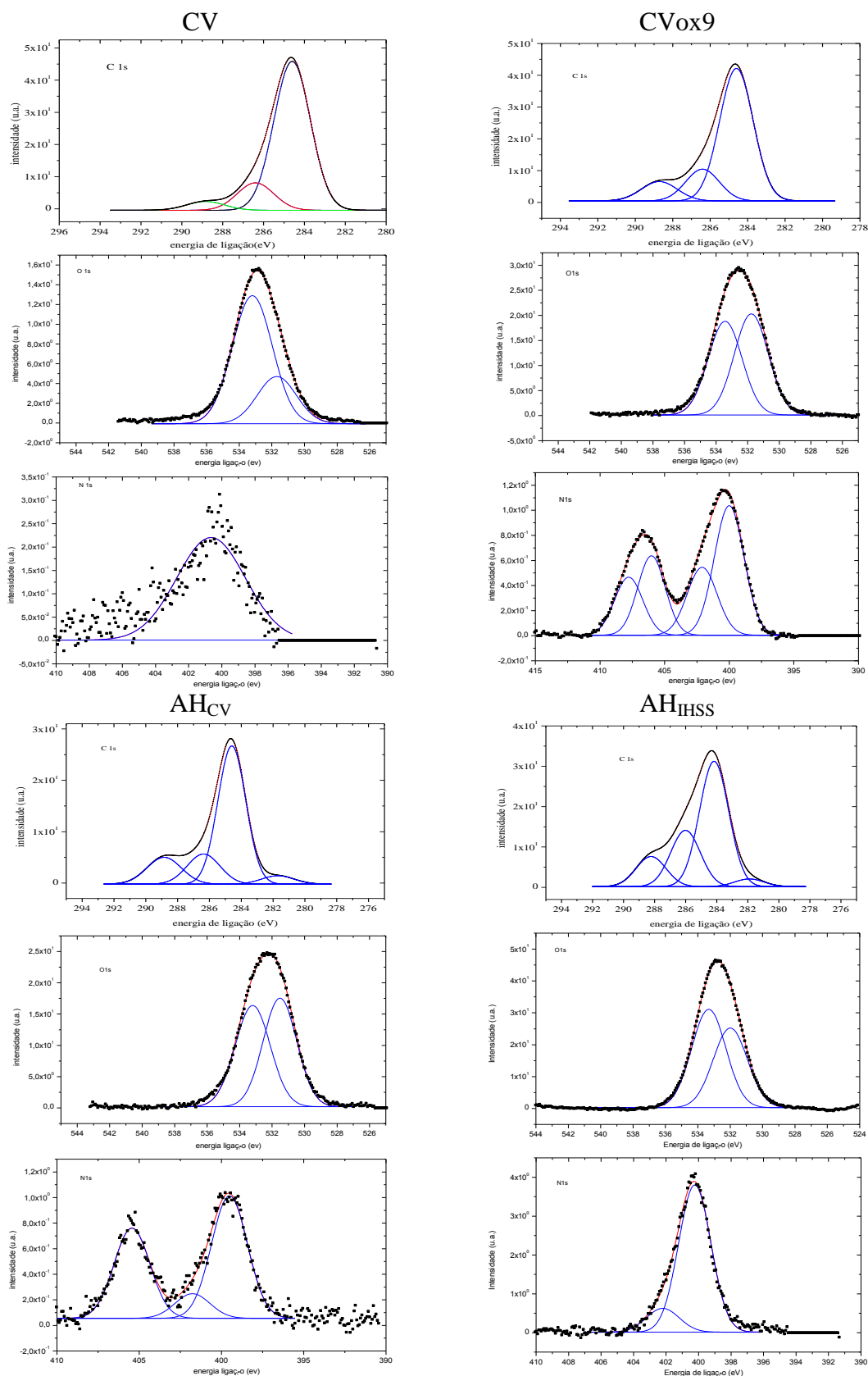


Figura 4. Espectros XPS para o C1s, O1s e N1s do carvão de eucalipto (CV), do carvão oxidado com HNO₃ 4,5 mol L⁻¹ e 4h de reação (CVox9), do ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV}), utilizado como matéria prima e do ácido húmico de solo padrão (AH_{IHSS}).

Quadro 8. Proporção relativa das espécies químicas superficiais de C identificadas pelo espectro XPS do C 1s nos CVox de acordo com a concentração de HNO₃ e o tempo de reação, no ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV}), do carvão de eucalipto (CV) e no ácido húmico de solo (AH_{IHSS})

CVox	HNO ₃ mol L ⁻¹	Tempo h	C aromático ou alifático	Grupos Carboxílicos %	Grupos Fenólicos ou éter
1	1,7	1,5	76	9	15
2	1,7	6,5	54	10	24
3	7,3	1,5	68	13	16
4	7,3	6,5	66	10	13
5	0,5	4	68	10	19
6	8,5	4	70	14	13
7	4,5	0,5	73	10	17
8	4,5	7,5	63	13	24
9	4,5	4	71	13	16
AH			69	15	16
CV			80	5	15
AH _{IHSS} ¹			60	14	26

¹Ácido húmico 1S102H da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (International..., 2013b)

Comparativamente ao AH_{IHSS}, há semelhança dos CVox e dos AH_{CV} quanto a proporção de C de cadeia aromática mais alifático grupos carboxílicos, mas apresentam teor menor de grupamentos fenólicos mais éter. Provavelmente, pelo fato de o AH_{IHSS} ser um composto mais oxidado em que favoreceu a formação de grupos fenólicos.

Avaliou-se a influência da concentração do HNO₃ e do tempo de reação nas proporções relativas de ocorrência do C estimadas pelos espectros XPS do C 1s, a partir da equação de regressão de acordo com modelo preconizado pela matriz experimental.

A equação ajustada para o C aromático mais alifático indica que tanto o aumento na concentração do HNO₃ como o aumento no tempo de reação (Quadro 9) contribui para diminuir sua proporção na estrutura dos CVox.

A formação de grupos fenólicos mais éter também foi dependente da concentração de HNO₃ e do tempo de reação (Quadro 9). No entanto, a formação de grupos carboxílicos apresentou resposta linear positiva apenas ao aumento da concentração de HNO₃ (Quadro 9), desse modo, para obtenção de um material mais

reativo, a concentração de HNO₃ é mais importante do que o tempo, visto que os grupos carboxílicos são em maior proporção que os grupos fenólicos (titulação).

Quadro 9. Equações de regressões múltiplas ajustadas para a proporção relativa de C aromático mais C alifático, grupos fenólicos mais éteres e grupos carboxílicos de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

Tipo ligação do C	Equação de regressão	R ²
C aromático mais alifático	$\hat{y} = 79,7 - 0,46*H - 2,02*t - 0,23*H^2 - 0,39*t^2 + 0,71*H.t$	0,93
C grupos fenólicos mais éter	$\hat{y} = 12,2 + 1,53*H + 0,55*t - 0,07*H^2 + 0,27*t^2 - 0,43*H.t$	0,95
C grupos carboxílicos	$\hat{y} = 9,37 + 0,43*H$	0,42

°, *, **, *** significativo a 10, 5, 1 e a 0,1 %, respectivamente.

As estruturas descritas com base nos espectros do C 1s são confirmadas com os espectros obtidos para o O 1s (Quadro 10), com a identificação de picos relacionados a ligações C=O, que podem ser de ácidos carboxílicos, e de picos relacionados a ligação de O a C aromático (CAr) de fenóis ou éter. Ocorreu menor quantidade de O-CAr tanto no CVox como no AH_{CV} em relação ao CV, que pode ser indicação que há redução da quantidade de grupos éter com a formação de grupos carboxílicos após a oxidação com HNO₃.

Os resultados a partir dos espectros para o O 1s indicam maior semelhança entre os CVox, AH_{CV} e AH_{IHSS}, diferente do observado para o espectro do C 1s que evidenciou maior proporção de grupamentos fenólicos mais éter para o AH_{IHSS}.

Em alguns tratamentos foi observado pico relacionado a óxidos metálicos (Fe₂O₃, Al₂O₃). Como estes óxidos são insolúveis em ácidos, poderiam aparecer na superfície dos compostos originado a partir da estrutura interna do carvão.

Quadro 10. Proporção relativa das espécies químicas superficiais de O identificadas pelo espectro XPS do O 1s nos CVox de acordo com a concentração de HNO₃ e o tempo de reação, no ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV}), do carvão de eucalipto (CV) e no ácido húmico de solo (AH_{IHSS})

CVox	HNO ₃ mol L ⁻¹	Tempo h	O ligado a C aromático	C=O %	Óxidos metálicos
1	1,7	1,5	55	43	2
2	1,7	6,5	39	49	12
3	7,3	1,5	49	51	0
4	7,3	6,5	48	49	3
5	0,5	4	37	60	3
6	8,5	4	48	43	9
7	4,5	0,5	48	52	0
8	4,5	7,5	50	50	0
9	4,5	4	50	50	0
AH			49	51	0
CV			74	26	0
AH _{IHSS} ¹			45	55	0

¹ Acido húmico 1S102H da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (International..., 2013)

Não foi ajustado modelos para as quantidades relativas de O identificadas pelos espectros XPS dos CVox em função da concentração de HNO₃ e tempo de reação. A análise XPS para o O foi menos conclusiva que para o C, uma vez que a identificação dos tipos de ligações podem relacionar-se a mais de um grupo funcional, como por exemplo, C=O para carboxílicos ou aldeídos.

Os espectros para o N 1s revelou apenas dois picos de absorção, relacionados a ligações tipo C-N-C, podendo atribuí-la a inserção de N em uma estrutura de C aromática (pirrol ou piridona), com a formação de aminas (Quadro 11). O espectro de infravermelho evidenciando bandas relacionadas a aminas e as evidências do espectro XPS contribuem para reforçar a presença deste grupo na estrutura dos compostos.

Outro pico observado refere-se de forma genérica a funções nitrogenadas oxidadas, também observadas no espectro infravermelho. Certamente essas observações referem-se à nitrocompostos caracterizados pela ligação -NO₂. Como não foi identificado nenhum tipo de ligação contendo N no CV, fica evidente a inserção de N nos CVox e no AH_{CV}.

O AH_{IHSS} apresentou maior proporção de N relacionadas a ligações C-N-C e menor proporção de grupos NO₂. Como já discutido na composição elementar destes compostos a natureza de formação dos AH de solo e turfa, ricos em compostos de N, contribui mais para a formação de grupos nitrogenados. Apesar de haver a inserção de N na estrutura carbonácea, comparando com os AH naturais, a presença de N no CVox e no AH_{CV} é menos eficiente.

Quadro 11. Proporção relativa das espécies químicas superficiais de N identificadas pelo espectro XPS do N 1s nos CVox de acordo com a concentração de HNO₃ e o tempo de reação, no ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV}), do carvão de eucalipto (CV) e no ácido húmico de solo (AH_{IHSS})

CVox	HNO ₃ mol L ⁻¹	Tempo h	N pirrol ou piridonas ou aminas	Grupos NO ₂ / Funções nitrogênio oxidadas %
1	1,7	1,5	65	35
2	1,7	6,5	59	41
3	7,3	1,5	49	51
4	7,3	6,5	51	49
5	0,5	4	69	31
6	8,5	4	51	49
7	4,5	0,5	79	21
8	4,5	7,5	59	41
9	4,5	4	68	32
AH			52	38
CV			-	-
AH _{IHSS} ¹			86	14

¹ Acido húmico 1S102H da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (International..., 2013b)

Não foi ajustado modelos para as quantidades relativas de N identificadas pelos espectros XPS dos CVox em função da concentração de HNO₃ e tempo de reação. No entanto, o importante é que o espectro XPS evidencia que houve inserção de N na estrutura carbonácea, podendo contribuir para a formação de grupos funcionais, e que as diferentes formas inseridas não dependem da concentração do HNO₃ e seu tempo de reação com o CV.

Conclusões

O rendimento de produção e as características físico-químicas do carvão oxidado não são influenciados pelo tempo de reação, mas sim pela concentração do HNO_3 .

A oxidação do carvão de eucalipto com HNO_3 $5,9 \text{ mol L}^{-1}$ em ebulição durante 0,5 h proporciona o maior rendimento da produção do CVox e a otimização das suas características físico-químicas que favorecem a sua acidez total e capacidade de adsorção iônica.

Nestas condições de produção o CVox apresentará quatro valores de pKa variando entre 4,3 e 10,0.

O processo de depuração dos ácidos húmicos, em meio alcalino, a partir do CVox é desnecessário porque eles se equivalem quanto à acidez total, a prevalência de grupos funcionais e valores de pKa.

O carvão vegetal oxidado e os ácidos húmicos depurados a partir dele são semelhantes aos ácidos húmicos extraídos de solo no que diz respeito à composição química e a estrutura química. No entanto, a denominação de ácidos húmicos para os compostos obtidos a partir do carvão vegetal é indevida em razão do processo artificial de sua obtenção.

Referências bibliográficas

ABE, M. KAWASHIMA, K. KOZAWA, K. SAKAI, H.; KANEKO, K. Amination of Activated Carbon and Adsorption Characteristics of Its Aminated Surface. *Langmuir*, v. 16, n. 11, p. 5059-5063, 2000.

BENITES, V. DE SÁ MENDONÇA, E. SCHAEFER, C. E. G. R. et al. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma*, v. 127, n. 1-2, p. 104-113, 2005.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002.

BOWLES, E. C.; ANTWEILER, R. C. & MACCARTHY, P. Acid-base titration and hydrolysis of Suwannee River fulvic acid. In: AVERETT, R.C., ed. *Humic substances in the Suwannee River, Geórgia, Interactions, properties, and proposed structures*. Denver, CO, U.S. Geological Survey, 1989, p. 205-230.

CANELAS, L.P.; SANTOS, G.A. *Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. 309 pg. Campos dos Goytacazes, RJ. 2005.

CHEN, J. P.; WU. Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. *Langmuir*, v. 20, n. 6, p. 2233-2242, 2004.

DÍAZ-TERÁN, J. NEVSKAIA, D. M. LÓPEZ-PEINADO, A. J.; JEREZ, A. Porosity and adsorption properties of an activated charcoal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 187-188, p. 167-175, 2001.

FIGUEIREDO, J. L. PEREIRA, M. F. R. FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, 1999.

GUIMARÃES, G.G.F. *Substâncias húmicas como aditivos para o controle da volatilização de amônia proveniente da ureia*. 2011. 40 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2011

HAUMAIER, L., ZECH, W. Black carbon – possible source of highly aromatic components of soil humic acids. *Organic Geochemistry* 23:191–196, 1995.

IHSS. Elemental Compositions and Stable Isotopic Ratios of IHSS Samples. International Humic Substances Society, 2013. Disponível em: <http://www.humicsubstances.org/elements.html>. Acesso em 08 set. 2013.

INBAR, Y.; CHEN, Y.; & HADAR, Y. Humic Substances formed during the composting of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:1316-1323, 1990.

KUMADA, K. Carbonaceous materials as a possible source of soil humus. *Soil Science and Plant Nutrition* 29 (3), 383–386. 1983.

LIU, S. X. CHEN, X. CHEN, X. Y. LIU, Z. F.; WANG, H. L. Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 1, p. 315-319, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, 2000.

NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 130, n. 1, p. 157-164, 1989.

NOURI, S.; HAGHSERESHT, F. Adsorption of p-Nitrophenol in Untreated and Treated Activated Carbon. *Adsorption*, v. 10, n. 1, p. 79-86, 2004.

NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; AZEVEDO, E.R.; SOUZA, A.A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C.M.; MANGRICH, A.S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilization of charcoal for soil amendment. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.20, n.6, p. 1003-1010. 2009.

PAIVA, D.M.; CANTARUTTI, R.B.; GUIMARÃES, G.G.F. & SILVA, I.R. Urea coated with oxidized charcoal reduces ammonia volatilization. *R. Bras. Ci. Solo*, 36:1221-1229, 2010.

PELS, J. R. KAPTEIJN, F. MOULIJN, J. A. ZHU, Q.; THOMAS, K. M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*, v. 33, n. 11, p. 1641-1653, 1995.

PIMENTA, A.S.; SANTANA, J.A.S.; ANJOS, R.M.; BENITES, V.M. & ARAÚJO, S.O. Caracterização de ácidos húmicos produzidos a partir de carvão vegetal de duas espécies florestais do semi-árido: Jurema Preta (*Mimosa tenuiflora*) e Pereiro (*Aspidosperma pyrifolium*). *Revista Verde*, 4:01-11, 2009.

REIS, C.D.G.; FONSECA, R.A.D.F.; REIS, E.L.; REIS, C.; BRIGHENTI, C.R.G & MATIAS, A.A. Programa de ajuste multiparamétrico de curvas de titulação potenciométricas de ácidos húmicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:569-573, 2010.

SHAFEEYAN, M. S. DAUD, W. M. A. W. HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, n. 2, p. 143-151, 2010.

STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, Inc. 2th Edition. 496 p. 1996.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: Sparks, D.L., ed. *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, 1996. p. 1018-1020.

TERZYK, A.P., RYCHLICKI, G., BINIAK, S., LUKASZEWICZ, J.P. New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH. *Colloid and Interface Science*. v.257, p.13, 2003.

TROCA-TORRADO, C. ALEXANDRE-FRANCO, M. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. ALFARO-DOMÍNGUEZ, M.; GÓMEZ-SERRANO, V. Development of adsorbents

from used tire rubber: Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 2, p. 206-212, 2011.

TROMPOWSKY, P. M. BENITES, V. DE M. MADARI, B. E. et al. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. *Organic Geochemistry*, v. 36, n. 11, p. 1480-1489, 2005.

Capítulo 2 - Adsorção de NH_3 , influência na volatilização e no suprimento de N da ureia pelo carvão vegetal oxidado

Resumo

A utilização de carvão oxidado com HNO_3 ou da fração solúvel em meio alcalino deste composto junto com ureia tem sido avaliado quanto sua capacidade de reduzir a volatilização de NH_3 da ureia e aumentar sua eficiência agrônômica. Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorver NH_3 dos compostos obtidos a partir da oxidação de carvão vegetal com HNO_3 , de reduzir a volatilização de NH_3 e suprir N a plantas de milho quando misturados à ureia. Para isto, carvão vegetal foi submetido à oxidação com diferentes concentrações de HNO_3 e tempo de reação, de acordo com a matriz experimental composto central de Box ($2^k + 2k + 1$) tendo como ponto central HNO_3 4,5 mol/L e 4 horas de reação, totalizando nove compostos denominados de CVox 1, CVox 2, CVox 3, CVox 4, CVox 5, CVox 6, CVox 7, CVox 8 e CVox 9. Também foi obtida a fração solúvel em meio alcalino (ácido húmico (AH_{CV})) a partir do produto produzido com os parâmetros do ponto central da matriz experimental descrita. Foi quantificada a capacidade de adsorção de NH_3 de todos os compostos a partir de sua incubação em ambiente saturado com NH_3 . Realizaram-se dois experimentos em laboratório para determinar a volatilização de NH_3 da ureia com os compostos. No primeiro avaliou-se a ureia misturada com 0,20 g g^{-1} de cada compostos e no segundo avaliou-se a mistura de ureia com cada composto na proporção de 0,50 g g^{-1} . Foram ajustadas equações de regressão múltiplas em função da concentração de HNO_3 e tempo de reação para as respostas obtidas com a caracterização do material, da adsorção de NH_3 e da volatilização de NH_3 da ureia. Foi avaliado em casa de vegetação, cultivando-se milho, a capacidade de suprir N de misturas de ureia com o AH, CVox 6 e CVox 9 na proporção e 0,50 g g^{-1} mais o NH_4NO_3 e a ureia aplicando-se dose equivalente a 0, 90, 180 e 270 mg dm^{-3} de N de cada fonte. Determinou-se a produção de massa de matéria seca, conteúdo de N e taxa de recuperação de N pelas plantas de milho. Foram ajustadas curvas de regressão em função da dose de N para cada fonte utilizada. A capacidade de adsorção de NH_3 dos CVox pode ser elevada em até 9 vezes comparada com o carvão vegetal, enquanto para o AH_{CV} é de 5,7 vezes. Os resultados evidenciaram que a capacidade de adsorver NH_3 dos CVox estão relacionadas ao teor de grupos funcionais, pH e ponto isoelétrico. Verificou-se a redução de até 23 % na volatilização de NH_3 das misturas de ureia com CVox na proporção de 0,50 g g^{-1} e que

estes resultados também estão relacionados com o teor de grupos funcionais, pH e ponto isoelétrico, bem como a capacidade de adsorver NH_3 . O AH_{CV} não foi eficiente em reduzir a volatilização de NH_3 , do mesmo modo que não apresentou maior eficiência em suprir N às plantas de milho quando mistura à ureia. O CVox6 e CVox9 misturados a ureia apresentaram maior taxa de recuperação de N pelas plantas de milho, sendo o CVox9 mais eficiente que o CVox6. Conclui-se que a obtenção de CVox utilizando HNO_3 na concentração de $5,9 \text{ mol L}^{-1}$ propiciará um produto com propriedades físico-químicas que proporcione boa capacidade de adsorver NH_3 , de reduzir as perdas por volatilização de NH_3 e de aumentar a taxa de recuperação de N quando misturados a ureia na proporção de $0,50 \text{ g g}^{-1}$.

Termos de Indexação: Fertilizantes, volatilização de NH_3 , eficiência agrônômica

Introdução

Nos últimos anos intensificaram-se os debates em questões relacionadas com fertilizantes, tais como: a sustentabilidade das reservas minerais e da indústria, a dependência externa brasileira e a eficiência na adubação das culturas.

Muitos esforços têm sido investidos na pesquisa de fertilizantes mais eficientes, particularmente a ureia. Em razão da sua importância como principal fertilizante nitrogenado, as pesquisas têm o intuito de reduzir as perdas por volatilização de NH_3 , o que é o principal limitante à eficiência desta fonte. Neste sentido, Guimarães (2011) e Paiva et al., (2012) verificaram que a adição de compostos derivados da oxidação do carvão vegetal com HNO_3 , com características semelhantes à de ácidos húmicos, reduziram a volatilização de amônia da ureia de 44 a 50 %. Os resultados foram atribuídos ao caráter ácido e tamponante destes compostos, o que além de reduzir a atividade da urease, favorece a formação do NH_4^+ e a sua adsorção.

O carvão vegetal apresenta, naturalmente, capacidade adsorvente, esta característica pode ser aumentada submetendo o carvão a processos químicos que resultam em aumento na sua superfície específica, no volume de poros e na formação de grupos funcionais que se comportam como ácidos ou bases (Díaz-Terán et al., 2001; Nouri e Haghseresht; 2004; Liu et al., 2007; Shafeeyan et al., 2010; Troca-Torrado et al., 2011). Um destes processos é a oxidação do carvão com ácido nítrico (Moreno-Castilla et al., 2000; Chen e Wu, 2004; Liu et al., 2007; Troca-Torrado et al., 2011). Esta oxidação tem sido eficaz para aumentar a quantidade de grupos funcionais tais como: carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos (Figueiredo et al., 1999; Chen e Wu, 2004; Shafeeyan et al., 2010). No primeiro capítulo constatou-se que a concentrações de HNO_3 , variando entre 0,5 e 8,5 mol L^{-1} , foi mais importante do que o tempo de reação (0,5 a 4 h) para promover alterações nas características físico-químicas favoráveis à capacidade de adsorção. Além disso, concluiu-se que tanto o carvão oxidado como as substâncias equivalentes a ácidos húmicos depuradas a partir dele têm características físico-químicas semelhantes. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar carvões oxidados obtidos com diferentes concentrações de HNO_3 e tempo de reação, na adsorção de NH_3 , na redução da volatilização de NH_3 quando misturado à ureia, bem como desta mistura em fornecer N para plantas de milho.

Material e Métodos

Carvão vegetal oxidado (CVox)

O carvão vegetal (CV) foi obtido a partir de blocos de madeira de *E. grandis* carbonizados em forno de laboratório a 350 °C. Esta temperatura foi atingida em quatro horas e mantida por mais quatro horas, totalizando oito horas de carbonização. A temperatura foi monitorada por meio de termostato enrolado na madeira. O carvão foi triturado em moinho ultra centrífugo até textura menor que 149 µm e foi seco a 105 °C por 12 h.

Nove CVox foram obtidos por meio da oxidação com HNO₃ nas concentrações de 0,5, 1,7, 4,5, 7,3 e 8,5 mol L⁻¹, e os tempo de reação 0,5, 1,5, 4,0, 6,5 e 7,5 h combinados de acordo com a matriz experimental composto central de Box ($2^k + 2k + 1$) (Quadro 1). O ponto central da matriz foi definido pela concentração de 4,5 mol L⁻¹ e tempo de reação de 4 h (Paiva et al., 2012), com duas repetições.

Quadro 1. Concentração de HNO₃ e tempo de reação com os respectivos níveis da matriz experimental composto central de Box ($2^k + 2k + 1$) utilizados para obter diferentes carvões vegetais oxidados (CVox), tendo como ponto central HNO₃ 4,5 mol L⁻¹ e 4 h de reação

HNO ₃	Tempo	Nível	Nível	CVox
mol L ⁻¹	h			
1,7	1,5	-1	-1	1
1,7	6,5	-1	1	2
7,3	1,5	1	-1	3
7,3	6,5	1	1	4
0,5	4	-1,41	0	5
8,5	4	1,41	0	6
4,5	0,5	0	-1,41	7
4,5	7,5	0	1,41	8
4,5 ¹	4 ¹	0	0	9

¹ Concentração do HNO₃ e tempo reação, correspondente ao ponto central da matriz experimental

Para a produção dos CVox, 50 g do CV e 1 L de HNO₃ com as respectivas concentrações foram misturados, aquecidos até a ebulição e mantidos sob refluxo com os respectivos tempos de reação. Ao final de cada tempo as misturas foram mantidas em

repouso por 12 h na temperatura ambiente. Em seguida foi filtrada em papel de filtro lento sob vácuo e o material retido foi transferido para sacolas de papel celofane e submetidas à diálise em água destilada. A água foi trocada duas vezes ao dia, até que não ocorresse aumento na condutividade maior que 1 μS uma hora após a troca (Benites et al., 2005). Após a diálise cada CVox foi transferido para recipiente de vidro, secados em estufa a 60 °C, pesados, triturados para obter granulometria menor que 0,149 mm e foram conservadas em dessecador.

Ácidos húmicos

Ácidos húmicos foram sintetizados a partir do CV (AH_{cv}) de acordo com procedimento utilizado por Trompowsky et al. (2005) e Paiva, et al. (2012). Ressalta-se que Paiva et al. (2012) denominou esse produto de CVox (charcoal oxidized). Para tanto a mistura de 50 g do CV com 1 L de HNO_3 4,50 mol L^{-1} foi aquecida até a ebulição e mantida sob refluxo por 4 h. Logo após a mistura foi mantida em repouso na temperatura ambiente por 12 h. A mistura foi filtrada a vácuo e o material retido foi submetido ao procedimento de extração de ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas da Sociedade Internacional de Substancias Húmicas, conforme Swift (1996). Para isso, o material retido no filtro foi adicionado a solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} até atingir pH 12,0 e deixado em repouso por 12 h. Em seguida o pH da mistura foi ajustado para próximo de 2,0 com H_2SO_4 e mantido na temperatura ambiente por 12 h e depois foi centrifugado (3.345 g por 30 min), descartando-se o sobrenadante. O material decantado foi ressolubilizado em 500 mL de NaOH 1,0 mol L^{-1} e mantido em repouso por 4 h. Em continuidade foi novamente acidificado para pH 2,0. Após um repouso de 12 h a mistura foi centrifugada (3.345 g por 30 min). O sobrenadante foi descartado e o material decantado (AH_{cv}) foi transferido para sacolas de papel celofane e submetidas à diálise com água destilada, como foi descrito anteriormente. O AH_{cv} foi seco a 60 °C, triturado até granulometria menor que 0,149 mm e conservada em dessecador.

Adsorção de NH_3

A capacidade de adsorção de NH_3 pelos CVox e AH_{cv} foi avaliada em câmaras com elevada concentração de NH_3 (Figura 1). As câmaras foram constituídas de frascos de vidro de 300 cm^3 com um suporte no interior para sustentar as placas de petri com amostras de um grama para cada um dos nove CVox e o AH_{cv} . No fundo das câmaras colocaram-se 10 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,3 mol L^{-1} . Após serem hermeticamente fechadas, injetaram-se nas câmaras 10 mL de NaOH 0,67 mol L^{-1} por meio do orifício vedado

com borracha. Com a alcalinização proporcionou-se elevada concentração de NH_3 no ambiente.

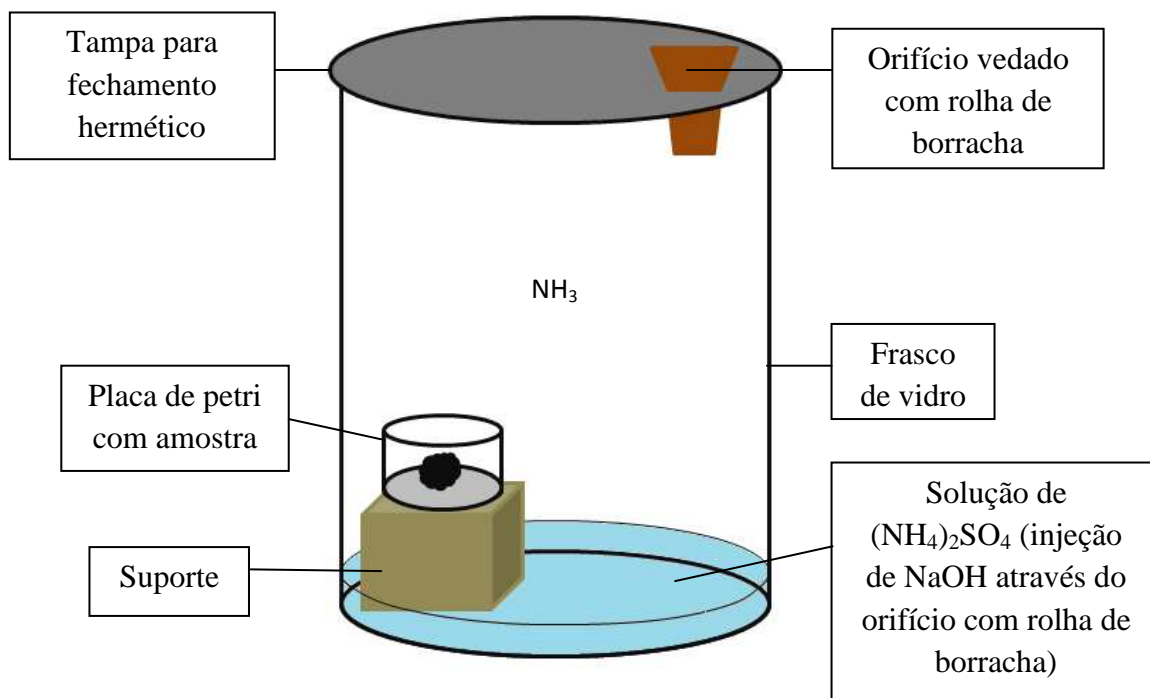


Figura 1. Representação esquemática da câmara utilizada para avaliar a adsorção de NH_3 pelos CVox e AH_{cv} .

As amostras permaneceram na câmara por sete dias em ambiente com temperatura controlada a $25\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). Após este período, foi adicionado em cada câmara 10 mL de H_2SO_4 $0,3\text{ mol L}^{-1}$ e após 2 h as câmaras foram abertas. As placas de petri com as amostras foram transferidas para estufas a $30\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h . O teor de N foi determinado em um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Analyser). O N-NH_3 adsorvido foi estimado pela diferença entre os teores de N após e antes da incubação.

Volatilização de NH_3 da ureia com CVox

Foram preparadas misturas de ureia com textura menor que $149\text{ }\mu\text{m}$ com os respectivos CVox (Quadro 1) e ainda com o AH_{cv} , nas proporções de $0,25$ ou $0,50\text{ g g}^{-1}$. As duas proporções de CVox na mistura foram utilizadas em dois experimentos independentes, nos quais os tratamentos corresponderam à estrutura da matriz experimental composto central de Box ($2^k + 2k + 1$) utilizada na obtenção dos

CVox (Quadro 1) acrescida de dois tratamentos adicionais: a mistura ureia com AH_{CV} (U-AH_{CV}) e ureia pura. Os tratamentos foram dispostos no delineamento em blocos casualizados, com três repetições.

Para quantificar a volatilização da NH₃ utilizou-se um sistema com fluxo contínuo de ar constituído por câmaras de incubação (recipientes de vidro de 0,34 dm³), conectadas a unidades coletoras da NH₃ (erlenmeyers com 60 mL de H₃BO₃ 200 g L⁻¹) e um compressor suprindo um fluxo de aproximadamente 300 cm³ min⁻¹ de ar isento de NH₃ e umedecido, para a renovação da atmosfera nas câmaras e o arraste da NH₃. Nas câmaras de incubação colocaram-se 0,1 dm³ de terra fina seca ao ar da camada de 0 a 10 cm de um Argissolo Vermelho-Amarelo coletado em uma área cultivado sob plantio direto, que apresentava pH-H₂O 5,58 (1:10) e 50 g kg⁻¹ de matéria orgânica (Walkley-Black). O solo foi umedecido até a capacidade de campo e três dias após foram aplicados a 200 mg dm⁻³ de N de acordo com mistura relativa a cada tratamento, além das câmaras apenas com solo. As câmaras foram fechadas, conectado às unidades coletoras de NH₃ e imediatamente estabelecido o fluxo de ar. Durante o período experimental a umidade do solo foi monitorada por meio da variação de peso das câmaras que foi recomposta injetando-se água através de um orifício lateral vedado com rolha de borracha. A temperatura ambiente foi de 25 ± 2 °C. Ao final de 240 h o fluxo de ar foi interrompido e as unidades coletoras de NH₃ foram removidas. A quantidade de NH₃ capturada foi determinada por titulação potenciométrica para pH 4,5 com solução de HCl 0,001 mol L⁻¹, utilizando titulador automático. As quantidades líquidas de NH₃ volatilizada, ou seja, advindas das diferentes misturas com ureia, foram estimadas subtraindo-se a quantidade de NH₃ do solo sem a adição de ureia.

Os dados foram submetidos à análise de variância e os efeitos dos tratamentos foram comparados por meio de regressão, a partir do modelo: $Y = a + b t + b_1 t^2 + b_2 H + b_3 H^2 + b_4 tH$, onde H é a concentração de HNO₃ (mol L⁻¹) e t é o tempo de reação em horas. Os coeficientes não significativos foram retirados a partir da interação, mantendo os demais se a interação foi significativa ou mantendo os coeficientes lineares se o quadrático for significativo. Os coeficientes das equações foram tratados com base no quadrado médio do resíduo das análises de variância até o nível de 10 % de probabilidade.

Suprimento de N pela mistura ureia CVox ou ureia AH_{CV}

Foi realizado um experimento em casa de vegetação utilizando-se as misturas de ureia com o CVox 6 (U-CVox6), CVox 9 (U-CVox9), e o AH_{CV} (U-AH_{CV}), Ureia e

NH₄NO₃ e quatro doses de N (0, 90, 180 e 270 mg dm⁻³). Assim os tratamentos decorreram da combinação fatorial ((5 x 4) - 4) + 1, em que o menos quatro indica que houve apenas uma unidade experimental com a dose zero por repetição e um tratamento adicional correspondente à aplicação de duas dose de 135 mg dm⁻³ de N na forma de ureia seguida da aplicação de água sobre o fertilizante. O experimento foi disposto em blocos ao acaso com quatro repetições.

Foi utilizada terra fina seca ao ar da camada de 0 a 20 cm de um Latossolo Vermelho-Amarelo com: pH em água 4,6 (relação 1:2,5), 2,3 e 21 mg dm⁻³ de P e K⁺, respectivamente (Mehlich 1), 0,17, 0,05 e 0,92 cmol_c dm⁻³ de Ca⁺², Mg⁺² e Al⁺³ (KCl 1 mol l⁻¹), respectivamente, 6,4 cmol_c dm⁻³ de H + Al (Acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ – pH 7,0), 21,5 g kg⁻¹ de matéria orgânica (Walkley-Black) e 9,0 mg L⁻¹ de P-remanescente. O solo foi previamente corrigido para neutralizar o Al³⁺ e elevar os teores de Ca²⁺ + Mg²⁺ até 2 cmol_c dm⁻³ com a aplicação de 2,0 g dm⁻³ da mistura CaCO₃ + MgCO₃ na proporção molar de 3:1. As unidades experimentais foram vasos plásticos com 2,5 dm³ do solo com cinco plantas de milho.

Antes da semeadura do milho aplicaram-se: 300 mg dm⁻³ de P, 150 mg dm⁻³ de K, 40 mg dm⁻³ de S, 0,81 mg dm⁻³ de B, 1,33 mg dm⁻³ de Cu, 1,55 mg dm⁻³ de Fe (Fe-EDTA), 3,66 mg dm⁻³ de Mn, 0,15 mg dm⁻³ de Mo, 4 mg dm⁻³ de Zn. As doses de N de acordo com o tratamento foram aplicadas aos 30 dias após emergência localizando o fertilizante sobre o solo na posição central da superfície do vaso. Para o tratamento adicional as doses foram aplicadas aos 30 e 45 dias após emergência.

Durante os primeiros sete dias após a adubação a água de irrigação foi aplicada por meio de tubetes perfurados lateralmente introduzidos no solo no centro do vaso, para evitar que a água solubilizasse o fertilizante e promovesse o arraste da ureia solubilizada. No tratamento adicional a água de irrigação foi aplicada sobre o solo com o propósito de favorecer a solubilização e arraste da ureia.

Após 60 dias de crescimento as plantas foram cortadas a um centímetro acima do solo. O material vegetal foi seco (65 °C por 72 h) pesado e moído para ser analisado quimicamente. Após a digestão sulfúrica determinou-se o teor de N por meio da destilação Kjeldahl (Bremner & Mulvaney, 1982). A partir da massa seca acumulada e do teor de N estimou-se o conteúdo de N acumulado nas plantas, e a partir desse estimou-se a taxa de recuperação aparente do N pela equação abaixo:

$$\text{Taxa de recuperação aparente} = \frac{N1 - N0}{\text{Dose de N}} \times 100,$$

onde N1 refere-se ao conteúdo de N nas plantas de milho em cada dose de N aplicada, e N0 ao conteúdo de N nas plantas de milho na dose zero de N.

Os dados foram submetidos à análise de variância e os efeitos dos tratamentos foram comparados por meio de regressão, sendo os coeficientes das equações analisados com base no quadrado médio do resíduo das análises de variância até o nível de 10 % de probabilidade.

Resultados e Discussão

Adsorção de NH₃

O CV adsorveu 6,17 mg g⁻¹ de N-NH₃, sendo bem menos eficiente na adsorção que os demais compostos avaliados, com exceção do CVox 5 que adsorveu quantidade de NH₃ equivalente ao CV (Quadro 2). O AH_{CV} adsorveu 5,7 vezes mais N-NH₃ do que o CV enquanto os CVox, com exceção do CVox5, apresentaram de 3 a 9 vezes mais adsorção.

Quadro 2. N-NH₃ adsorvido pelos carvões oxidados (CVox) produzidos de acordo com a concentração do HNO₃ e o tempo de reação, pelo ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV}) e pelo carvão de eucalipto (CV) e os contrastes médios entre a quantidade de N adsorvido nos tratamentos associados a significância estatística

CVox	HNO ₃	Tempo	N-NH ₃ adsorvido
	mol L ⁻¹	h	mg g ⁻¹
1	1,7	1,5	18,50
2	1,7	6,5	19,70
3	7,3	1,5	35,23
4	7,3	6,5	41,87
5	0,5	4,0	5,53
6	8,5	4,0	53,53
7	4,5	0,5	43,23
8	4,5	7,5	55,87
9	4,5	4,0	48,57
AH _{CV}			36,80
CV			6,17
Contrastes médios			
C1 = -CV vs (CVox1+CVox2+ ... +CVox9)			26,65*
C2 = -CV vs AH _{CV}			3,06*
C3 = -CVox vs AH _{CV}			-0,89 ^{ns}
C4 = -CVox5 vs (CVox1+CVox2+ ... +CVox9)			27,69*

*significativo a 5 %. ^{ns}não significativo.

A partir destes resultados (Quadro 2) fica evidente que tanto a obtenção de compostos semelhantes à AH a partir de CV, quanto somente a oxidação do CV com HNO₃ propicia a melhoria das propriedades adsorventes do carvão.

Considerando que a avaliação foi em um meio com alta concentração de NH₃, a adsorção pode ter ocorrido por dois processos: oclusão da NH₃ em poros dos compostos ou a protonação da NH₃ formando o íon NH₄⁺ seguido de sua adsorção ao complexo sortido decorrente dos grupos funcionais. A adsorção computada deve ser predominante atribuída a este processo, considerando que durante a secagem da amostra é possível que a NH₃ inclusa nos poros tenha sido removida. A elevada adsorção de NH₃ por

carvão constatada por Kaneko et al. (1992) também foi atribuída aos grupos funcionais gerados pela oxidação do carvão ativado.

A adsorção de N-NH₃ pelos CVox apresentou correlação com os teores de grupamentos carboxílicos e fenólicos e com as propriedades físico-químicas avaliadas no capítulo 1 (Quadro 3).

Quadro 3. Coeficiente de correlação linear da adsorção de N-NH₃ pelos CVox com algumas características dos CVox

Característica	Adsorção de N-NH ₃ (mg g ⁻¹)
Teor grupos carboxílicos (mmol _c kg ⁻¹)	0,88***
Teor grupos fenólicos (mmol _c kg ⁻¹)	0,68*
pH	-0,80***
Ponto Isoelétrico	-0,70*

* e ***: Significativo a 5 e 0,1 % de probabilidade, respectivamente.

A maior correlação observada foi com os grupos carboxílicos ($r = 0,88^{***}$), indicando que sua maior presença favorece a adsorção, que por vez indica ser mais importante que a presença dos grupos fenólicos, dado sua menor correlação ($r = 0,68^*$) e com menor significância.

O pH e o ponto isoelétrico também apresentaram correlação com a adsorção de N-NH₃ (- 0,80*** e - 0,70*, respectivamente), sendo que os menores valores favoreceu sua adsorção pelos CVox.

Deste modo, quanto maior o teor de grupamentos funcionais (carboxílicos e fenólicos) aliado a um baixo pH e ponto isoelétrico, maior será o potencial de adsorção do CVox. O baixo pH faz com que os grupos funcionais estejam protonados, e junto com um baixo ponto isoelétrico, indicando que podem ser desprotonados em um baixo valor de pH, favorecem a protonação da NH₃ em NH₄⁺ e sua retenção nas cargas geradas.

De acordo com os resultados apresentados no capítulo 1, a concentração de HNO₃ possui efeito positivo na diferenciação dessas características dos CVox. Quando se avalia a baixa capacidade de adsorção apresentada pelo CVox5, sendo próxima ao observada para o CV (Quadro 2), fica evidente a importância da modificação química da estrutura carbonácea com o HNO₃, uma vez que foi obtido pela oxidação com a menor concentração de HNO₃ (0,5 mol L⁻¹).

Portanto, conforme apresentado no capítulo 1, a concentração de HNO_3 de $5,9 \text{ mol L}^{-1}$, como adequada para a obtenção do CVox devido a obtenção das melhores características físico-químicas e com bom rendimento, propiciará boa capacidade de adsorção de N-NH_3 .

Volatilização de NH_3

Os resultados obtidos com a mistura de $0,25 \text{ g g}^{-1}$ dos CVox com a ureia não demonstraram efeito na redução da volatilização de NH_3 , visto que a análise de variância não foi significativa; portanto, a quantidade média volatilizada foi de $0,25 \text{ g g}^{-1}$ de N-NH_3 . O contraste médio entre a mistura U-AH_{CV} e ureia pura, também não foi significativo (- U-AH_{CV} vs ureia = $0,03 \text{ g g}^{-1}$), indicando que, assim como os CVox os AH_{CV} não influenciaram na volatilização de NH_3 .

No experimento em que se empregou a mistura de $0,50 \text{ g g}^{-1}$ dos CVox com ureia constatou-se redução de NH_3 , devido a significância na análise de variância ($p < 0,05$). Os resultados apresentaram correlação com o teor de grupos carboxílicos e fenólicos, pH, ponto isoelétrico e adsorção de NH_3 (Quadro 4). O potencial de redução observado para os CVox não foi verificado para a ureia misturada com AH_{CV}, pois o contraste com a ureia pura não foi significativo (- U-AH_{CV} vs ureia = $0,05 \text{ g g}^{-1}$).

Quadro 4. Coeficiente de correlação linear da volatilização de N-NH_3 da mistura de ureia com os CVox na proporção de $0,50 \text{ g g}^{-1}$ com algumas características dos CVox

Característica	Volatilização de N-NH_3 (g g^{-1})
Teor grupos carboxílicos ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	- 0,88***
Teor grupos fenólicos ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	- 0,71*
pH	0,84***
Ponto Isoelétrico	0,80***
Adsorção de NH_3 (mg g^{-1})	-0,85***

* e ***: Significativo a 5 e 0,1 % de probabilidade, respectivamente.

Quanto maior o teor de grupamentos carboxílicos e fenólicos dos CVox, menor foi a volatilização de NH_3 observada, sendo que os grupos carboxílicos exercem maior influência para o resultado, visto que apresentou maior correlação e maior significância (- 0,88***) contra o apresentado para os grupos fenólicos (- 0,71*).

Observou-se correlação positiva e significativa entre as perdas por volatilização de NH_3 e o pH e ponto isoelétrico (0,84*** e 0,80***, respectivamente), ou seja, quanto

maior os pH e ponto isoelétrico maiores foram as perdas de NH_3 . Este resultado é coerente com o processo que envolve as perdas de N por volatilização, pois para reduzir as perdas é necessário um ambiente com baixo pH e que haja uma fonte de H^+ , no caso os grupos funcionais, que desprotonem em um baixo valor de pH para que seja possível a formação de NH_4^+ a partir da NH_3 .

Estes resultados concordam com o observado para a adsorção de NH_3 (Quadro 2), inclusive houve correlação negativa com os resultados de volatilização (- 0,85***), pois para haver menor perda de NH_3 a adsorção deve ser maior.

Apesar da significância, a redução nas perdas não foram da mesma magnitude observada por Guimarães (2011). As perdas de N para a ureia foram de $0,26 \text{ g g}^{-1}$, enquanto que para a mistura de ureia com o CVox 6, sendo o que apresentou os menores pH e ponto isoelétrico com os maiores teor de grupos carboxílicos e acidez total, as perdas forma de $0,20 \text{ g g}^{-1}$, resultando em uma redução de 23 % na volatilização de NH_3 .

A redução na volatilização observada é menor do que os 44 % obtidos por Guimarães (2011) utilizando ureia granulada com $0,25 \text{ g g}^{-1}$ de CVox produzido em condições semelhantes.

A forma de incorporação do CVox à ureia influência na sua eficiência em reduzir a volatilização de NH_3 , como constatou Guimarães (2011) comparando a ureia granulada com ureia revestida com CVox. Fica evidente a importância do maior contato da ureia com o CVox. No entanto a mistura com a ureia com textura menor que $149 \mu\text{m}$, utilizada neste experimento, mesmo que com maior proporção de CVox não proporcionou a mesma eficácia. A mistura com a ureia fundida a aproximadamente $133 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizada por Guimarães (2011) provavelmente proporcionou maior interação como CVox.

Suprimento de N pela mistura ureia CVox ou ureia AH_{CV}

O milho adubado com ureia apresentou menor taxa de acúmulo de matéria seca em função das doses de N, do que aquelas adubadas com os demais fertilizantes, conforme evidencia os coeficientes lineares e quadráticos das equações de regressão (Quadro 5). Os coeficientes lineares das equações para a U-CVox6, U-CVox9, e U- AH_{CV} são maiores ou próximos aqueles ajustados para a resposta ao NH_4NO_3 , indicando que as respostas das plantas de milho adubadas com ureia combinada com CVox ou AH_{CV} foram equivalentes à resposta ao NH_4NO_3 . Os coeficientes quadráticos evidenciam que o máximo acúmulo de matéria seca para a ureia acontece em doses

maiores que para os demais fertilizantes, sendo que para a UCVOx6 e UCVOx9 a dose para máxima produção de matéria seca é menor que a necessária para o NH_4NO_3 .

Quadro 5. Equações de regressão ajustadas para a produção de matéria seca de milho em função de doses de N aplicados como NH_4NO_3 , Ureia, Ureia misturada com carvões oxidados (UCVOx6, UCVOx9) ou ácidos húmicos derivado de CVox (UAH_{CV}) e dose de N para alcançar 90 % da produção máxima de matéria seca e 80 % da maior quantidade de N absorvida

Fertilizante	Equação	R ²	Dose de N para 90 % da produção máxima
	Matéria seca (g/vaso)		mg dm ⁻³
NH_4NO_3	$y = 21,67 + 0,252^{***} N - 0,00059^{***} N^2$	0,96	122,85
Ureia	$y = 21,91 + 0,180^{***} N - 0,00029^{***} N^2$	0,94	165,10
UCVOx6 ¹	$y = 21,20 + 0,273^{***} N - 0,00072^{***} N^2$	0,99	121,30
UCVOx9 ¹	$y = 20,63 + 0,292^{***} N - 0,00074^{***} N^2$	0,99	109,40
UAH _{CV}	$y = 20,15 + 0,252^{***} N - 0,00055^{***} D^2$	0,98	131,00
	N absorvido (mg/vaso)		
NH_4NO_3	$\hat{y} = 133 + 1,89^{***} N$	0,99	201,93
Ureia	$\hat{y} = 131 + 1,46^{***} N$	0,99	262,77
UCVOx6 ¹	$\hat{y} = 147 + 1,31^{***} N$	0,99	280,64
UCVOx9 ¹	$\hat{y} = 149 + 1,58^{***} N$	0,93	231,42
UAH _{CV}	$\hat{y} = 115 + 1,65^{***} N$	0,97	242,21

***Significativo a 0,1 % de probabilidade.

¹ Mistura de ureia com textura menor 149 μm com carvão oxidado CVox na proporção de 0,5 g g⁻¹.

A aplicação parcelada da ureia seguida da irrigação, para minimizar a volatilização de NH_3 , aparentemente não foi eficaz, porque não proporcionou acúmulo de matéria seca no milho estatisticamente diferente daquele alcançado com a aplicação da ureia em dose única e sem irrigação imediata, verificado pelo contrastaste entre eles.

Equivalendo-se as doses de N necessárias para alcançar 90 % da produção máxima estimada para o NH_4NO_3 , observou-se que para a ureia seria necessário uma

dose 34 % maior, enquanto que para U-CVox 6, U-CVox 9 as doses seriam 1 e 11 % menores, respectivamente, e para o U-AH_{CV} a dose seria 7 % maior (Quadro 5).

O N acumulado na parte área das plantas de milho aumentou linearmente com as doses de N para todos os fertilizantes (Quadro 5). O maior incremento no conteúdo de N acumulado foi verificado para o NH₄NO₃. A ureia e a U-CVox6 apresentaram as menores taxas de incremento no N acumulado na parte aérea do milho. A U-CVox9 e a U-AH_{CV} apresentaram taxas de incrementos menores que a do NH₄NO₃, mas 7 e 12 % maiores do que as estimadas para a ureia, respectivamente.

Menor eficiência para a ureia também é evidenciada na equivalência de doses de N para alcançar 80 % do conteúdo de N acumulado nas plantas de milho adubadas com NH₄NO₃ (Quadro 5), onde observa-se a necessidade de uma dose de N 30 % maior. Para a U-CVox 6 a dose necessária deveria ser 40 % maior e para a U-CVox9 e U-AH_{CV} estas doses seriam de 15 e 20 %, respectivamente, maiores do que a dose de N aplicada como NH₄NO₃.

A recuperação aparente de N pela parte aérea das plantas de milho ficou acima de 100 %, além da não contabilização das raízes, a possível mineralização da matéria orgânica do solo, aumentando o suprimento natural de N, pode ter contribuído para o resultado obtido (Quadro 6). Além disso, a coleta das plantas aos 60 dias após a emergência provavelmente contribuiu com a alta recuperação observada, pois grande parte do N pode ter sido acumulada sem contribuir para o acúmulo de matéria seca.

As altas taxas de recuperação aparente observada, no entanto, não comprometem a comparação entre os tratamentos, pois é evidente a diferença entre os valores obtidos (Quadro 6). A recuperação de N das plantas de milho adubadas com ureia e com o U-AH_{CV} foram aproximadamente 25 % menor do que o observado para as plantas de milho adubadas com NH₄NO₃. Essa proporção é próxima às perdas por volatilização de NH₃ determinadas para estas fontes, como foi apresentado anteriormente.

A taxa de recuperação de N das plantas de milho adubadas com U-CVox 9 foram maiores que as observadas para todas as doses de N das plantas de milho que receberam ureia, enquanto que quando o suprimento de N foi feito com a U-CVox 6 a taxa de recuperação foi maior somente para a menor dose (Quadro 6). A mistura da ureia com o CVox 9 conseguiu, também, propiciar recuperação de N pelas plantas de milho maior que para o NH₄NO₃ na dose intermediária. Portanto a U-CVox 6 e U-CVox 9 apresentaram melhora na eficiência em suprir N comparado com a ureia pura nas menores doses. A redução da taxa de recuperação de N para a ureia em doses maiores é mais provável porque além da redução da eficiência da produção da matéria

seca, é criado um ambiente mais saturado em NH_3 favorecendo sua perda para a atmosfera. Isto foi observado por Primavesi et. al (2004) onde a recuperação aparente do N, avaliando em capim coastcross, foi influenciada pelas fontes e doses de N, reduzindo em maior proporção para a ureia do que para o NH_4NO_3 .

Quadro 6. Recuperação aparente de N de acordo com as doses para o NH_4NO_3 , a Ureia, Ureia misturada com carvões oxidados (UCVox6, UCVox9) ou ácidos húmicos derivado de CVox (UAH_{CV}) e as respectivas equações ajustadas à esta variação

Fertilizante	Dose de N (mg dm^{-3})			Equação
	90	180	270	
	----- % -----			
NH_4NO_3	211	203	188	$\hat{y} = \bar{y} = 200,6$
Ureia	168	155	147	$\hat{y} = \bar{y} = 156,7$
U-CVox 6	193	151	133	$\hat{y} = 219 - 0,335*D$
U-CVox 9	198	209	152	$\hat{y} = 233 - 0,258*D$
U-AH _{CV}	125	182	157	$\hat{y} = \bar{y} = 154,8$

*significativo a 5 %.

O maior coeficiente linear observado para a U-CVox 6 (Quadro 6) sugere menor eficiência desta fonte comparado com a U-CVox 9. Este resultado indica que a utilização do CVox produzido a partir da oxidação do carvão vegetal com HNO_3 em concentração superior não proporciona maior eficiência no suprimento de N, concordando com a sugestão feita no capítulo 1, de que a otimização para produção de CVox pode ser feita com a concentração de $5,9 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com o observado no capítulo 1, apesar da obtenção de acidez total maior para os CVox produzidos a partir da oxidação de carvão com HNO_3 em maiores concentrações, a quantidade de grupos fenólicos nos CVox atinge o máximo estimado quando produzidos na concentração de HNO_3 a $5,4 \text{ mol L}^{-1}$. Deste modo, o CVox9 possui mais grupamentos fenólicos do que o CVox6, dado a maneira como foram obtidos (Quadro 1).

Grupamentos fenólicos possuem pKas em torno de 10, como a hidrólise da ureia eleva o pH próximo a este valor, há a dissociação destes grupos proporcionando a

protonação do NH_3 e retenção do NH_4^+ formado. Além disso, pode haver a formação de um ambiente que favorece a redução da intensidade da atividade da urease devido a redução do pH, este fato indica que pode haver um pequeno incremento na redução da volatilização de NH_3 quando houver mais grupamentos fenólicos no CVox.

A taxa de recuperação de N da U-AH_{CV} foi menor do que para a ureia pura, do mesmo modo que a produção de matéria seca e acúmulo de N das plantas de milho adubadas com esta fonte foram menores do que as observadas para a U-CVox 6 e U-CVox9. Estes resultados concordam com a não observação de redução de volatilização de NH_3 da ureia misturada com AH_{CV}, conseqüentemente não contribuindo para aumento da eficiência no suprimento de N. No entanto, Guimarães (2011) verificou que compostos semelhantes a este foram eficientes em reduzir as perdas de N da ureia. Como já discutido, o modo de incorporação do composto a ureia pode ter contribuído para este resultado.

Conclusões

O AH_{CV} e os CVox apresentam capacidade de adsorver NH_3 , sendo o principal mecanismo a sua protonação com formação de NH_4^+ e posterior retenção no complexo de troca. O CVox produzido a partir da oxidação do CV com HNO_3 na concentração de $6,2 \text{ mol L}^{-1}$ possui a máxima capacidade de adsorção de NH_3 .

É possível a redução da volatilização da NH_3 da ureia em mistura com CVox na proporção de $0,5 \text{ g g}^{-1}$, sendo que os CVox produzidos a partir da oxidação do CV com HNO_3 em maiores concentrações são mais eficientes, pois proporcionam maiores teores de grupos carboxílicos e fenólicos com menores valores de pH e ponto isoelétrico. O AH_{CV} não mostrou potencial na redução das perdas de N da ureia.

Os CVox 6 ou CVox 9 misturados a ureia foram mais eficiente em suprir N do que a ureia quando aplicados as menores doses de N, enquanto que a mistura com AH_{CV} não foi mais eficiente.

O CVox 9 foi mais eficiente do que o CVox 6 em mistura com ureia para suprir N às plantas de milho.

A concentração de $5,9 \text{ mol L}^{-1}$ para o HNO_3 é adequada para a produção de CVox, proporcionando alta retenção de NH_3 , redução nas perdas de N por volatilização e potencial em suprir N às plantas de milho maior do que a ureia pura.

Referências bibliográficas

BENITES, V. DE SÁ MENDONÇA, E. SCHAEFER, C. E. G. R. et al. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma*, v. 127, n. 1-2, p. 104-113, 2005.

CHEN, J. P.; WU. Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. *Langmuir*, v. 20, n. 6, p. 2233-2242, 2004.

DÍAZ-TERÁN, J. NEVSKAIA, D. M. LÓPEZ-PEINADO, A. J.; JEREZ, A. Porosity and adsorption properties of an activated charcoal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 187-188, p. 167-175, 2001.

FIGUEIREDO, J. L. PEREIRA, M. F. R. FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, 1999.

GUIMARÃES, G.G.F. Substâncias húmicas como aditivos para o controle da volatilização de amônia proveniente da ureia. 2011. 40 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2011

KANEKO, K. KATORI, T. SHIMIZU, K. SHINDO, N.; MAEDA, T. Changes in the molecular adsorption properties of pitch-based activated carbon fibres by air oxidation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 88, n. 9, p. 1305, 1992.

LIU, S. X. CHEN, X. CHEN, X. Y. LIU, Z. F.; WANG, H. L. Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 1, p. 315-319, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, 2000.

NOURI, S.; HAGHSERESHT, F. Adsorption of p-Nitrophenol in Untreated and Treated Activated Carbon. *Adsorption*, v. 10, n. 1, p. 79-86, 2004.

PAIVA, D.M.; CANTARUTTI, R.B.; GUIMARÃES, G.G.F. & SILVA, I.R. Urea coated with oxidized charcoal reduces ammonia volatilization. R. Bras. Ci. Solo, 36:1221-1229, 2012.

PRIMAVESI, A.C.; PRIMAVESI, O.; CORRÊA, L.A.; CANTARELLA, H.; SILVA, A.G.; FREITAS, A.R.; VIVALDI, L.J. Adubação nitrogenada em Capim-Coastcross: Efeitos na extração de nutrientes e recuperação aparente de nitrogênio. R. Bras. Zootec. 33:68-78, 2004.

SHAFEEYAN, M. S. DAUD, W. M. A. W. HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 89, n. 2, p. 143-151, 2010.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: Sparks, D.L., ed. Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, 1996. p. 1018-1020.

TROCA-TORRADO, C. ALEXANDRE-FRANCO, M. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. ALFARO-DOMÍNGUEZ, M.; GÓMEZ-SERRANO, V. Development of adsorbents from used tire rubber: Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. Fuel Processing Technology, v. 92, n. 2, p. 206-212, 2011.

TROMPOWSKY, P. M. BENITES, V. DE M. MADARI, B. E. et al. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. Organic Geochemistry, v. 36, n. 11, p. 1480-1489, 2005.

CONCLUSÕES GERAIS

O tempo de reação do carvão vegetal com HNO_3 não é importante para o rendimento e as características físico-químicas do carvão oxidado, somente a concentração do HNO_3 exerce influência sobre as modificações produzidas nos carvões vegetais oxidados.

A separação de ácidos húmicos, em meio alcalino, a partir do carvão vegetal oxidado é desnecessário.

Os carvões oxidados em contato com NH_3 podem promover a formação de NH_4^+ pela protonação do NH_3 e a retenção do íon em seu complexo de troca, caracterizando sua capacidade de adsorver NH_3 .

Os carvões oxidados misturados a ureia possuem capacidade de reduzir a volatilização de NH_3 do fertilizante, bem como em melhorar seu suprimento de N a plantas de milho.

A capacidade dos carvões oxidados de adsorver NH_3 , reduzir a as perdas e melhorar o suprimento de N quando misturados a ureia são em função da presença de grupamentos carboxílicos e fenólicos, baixo pH e ponto isoelétrico.

A otimização de obtenção das características de interesse dos carvões oxidados podem ser obtidos a partir da oxidação do carvão de eucalipto com HNO_3 $5,9 \text{ mol L}^{-1}$ em ebulição durante 0,5 h.

APÊNDICE

Quadro 1A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do teor de C de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	13,63*
Regressão	3	34,13***
Linear	2	20,69***
Quadrático	1	15,58***
Resíduo Reg.	6	1,12
Falta de ajuste	5	1,33 ^{ns}
Resíduo	1	0,11
Total	9	

°significativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 2A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do teor de H de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	0,0041 ^{ns}
Regressão	1	0,0144 ^{ns}
Linear	1	0,0144 ^{ns}
Resíduo Reg.	8	0,0023
Falta de ajuste	3	0,0019*
Resíduo	1	0,0003
Total	9	

°significativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 3A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do teor de N de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	0,205 ^{ns}
Regressão	3	0,34°
Linear	2	0,42°
Quadrático	1	0,57°
Resíduo Reg.	6	0,10
Falta de ajuste	5	0,12 ^{ns}
Resíduo	1	0,0072
Total	9	

°significativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 4A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do teor de O de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	12,096 ^o
Regressão	3	29,57 ^{***}
Linear	2	29,57 ^{***}
Quadrático	1	10,35 [*]
Resíduo Reg.	6	1,37
Falta de ajuste	5	1,61 ^{ns}
Resíduo	1	0,18
Total	9	

^osignificativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 5A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box da relação C/N de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	17,47 [*]
Regressão	3	37,75 [*]
Linear	2	34,79 [*]
Quadrático	1	40,73 [*]
Resíduo Reg.	6	4,44
Falta de ajuste	5	5,31 ^{ns}
Resíduo	1	0,084
Total	9	

^osignificativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 6A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do relação H/C de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	0,00076 ^{ns}
Regressão	3	0,002 ^{***}
Linear	2	0,001 ^{***}
Quadrático	1	0,001 ^{***}
Resíduo Reg.	6	0,00004
Falta de ajuste	5	0,000012 ^{ns}
Resíduo	1	0,0002
Total	9	

^osignificativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 7A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box da relação O/C de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	0,005 ^{ns}
Regressão	3	0,012 ^{**}
Linear	2	0,006 ^{**}
Quadrático	1	0,0039 [*]
Resíduo Reg.	6	0,0004
Falta de ajuste	5	0,0005 ^{ns}
Resíduo	1	0,0002
Total	9	

^osignificativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 8A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do rendimento em massa de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	161,3 ^{**}
Regressão	5	257,90 ^{***}
Linear	2	10,85 ^{***}
Quadrático	2	43,72 ^{***}
Interação	1	33,76 ^{***}
Resíduo Reg.	6	0,22
Falta de ajuste	5	0,3ns
Resíduo	1	0,003
Total	9	

^osignificativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 9A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do pH em água de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	0,025
Regressão	3	0,06 ^{***}
Linear	2	0,05 ^{***}
Quadrático	1	0,06 ^{***}
Resíduo Reg.	6	0,004
Falta de ajuste	5	0,005 ^{ns}
Resíduo	1	0,00005
Total	9	

^osignificativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 10A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do ponto isoeletrico de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	0,024 [°]
Regressão	1	0,09 [*]
Linear	1	0,09 [*]
Resíduo Reg.	8	0,013
Falta de ajuste	3	0,034 ^{***}
Resíduo	1	0,0002
Total	9	

[°]significativo a 10 %, ^{*}significativo a 5 %, ^{**}significativo a 1 %, ^{***}significativo a 0,1 %.

Quadro 11A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do teor grupos carboxílicos de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	0,75 ^{***}
Regressão	1	4,2 ^{***}
Linear	1	4,2 ^{***}
Resíduo Reg.	8	0,23
Falta de ajuste	3	0,7 ^{ns}
Resíduo	1	0,000002
Total	9	

[°]significativo a 10 %, ^{*}significativo a 5 %, ^{**}significativo a 1 %, ^{***}significativo a 0,1 %.

Quadro 12A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box do teor grupos fenólicos de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	0,04 ^{**}
Regressão	3	0,074 [*]
Linear	2	0,096 [*]
Quadrático	1	0,14 [*]
Resíduo Reg.	6	0,013
Falta de ajuste	5	0,015 ^{**}
Resíduo	1	0,000005
Total	9	

[°]significativo a 10 %, ^{*}significativo a 5 %, ^{**}significativo a 1 %, ^{***}significativo a 0,1 %.

Quadro 13A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box acidez total de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	8	0,99 ^{**}
Regressão	1	5,41 ^{**}
Linear	1	5,41 ^{**}
Resíduo Reg.	8	0,31
Falta de ajuste	3	0,40 ^{ns}
Resíduo	1	0,000005
Total	9	

°significativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 14A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box para a quantidade relativa de C relacionado a hidrocarbonetos determinados pelos espectros XPS de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

Fonte de Variação	GL	Quadrado Médio
TRATAMENTOS	8	42,8°
Regressão	5	63,63*
Linear	2	4,54 ^{ns}
Quadrático	2	15,00 ^{ns}
Interação	1	100,00*
Resíduo Reg.	4	6,19
Falta de Ajuste	3	8,08 ^{ns}
Resíduo	1	0,5
Total	9	

°significativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 15A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box para a quantidade relativa de C relacionado a grupos carboxílicos determinados pelos espectros XPS de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

Fonte de Variação	GL	Quadrado Médio
TRATAMENTOS	8	3,26 ^{ns}
Regressão	1	11,68*
Linear	1	11,68*
Resíduo Reg.	8	2,05
Falta de Ajuste	3	1,56 ^{ns}
Resíduo	1	2,0
Total	9	

°significativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 16A. Análise de variância pelo delineamento Central Composto de Box para a quantidade relativa de C relacionado a grupos fenólicos determinados pelos espectros XPS de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas

Fonte de Variação	GL	Quadrado Médio
TRATAMENTOS	8	17,23 ^{ns}
Regressão	5	26,45 ^{***}
Linear	2	3,34 ^{ns}
Quadrático	2	11,02 [*]
Interação	1	36,00 ^{***}
Resíduo Reg.	4	1,54
Falta de Ajuste	3	1,89 ^{ns}
Resíduo	1	0,50
Total	9	

^osignificativo a 10 %, ^{*}significativo a 5 %, ^{**}significativo a 1 %, ^{***}significativo a 0,1 %.

Quadro 17A. Análise de variância para a quantidade de N adsorvida nos carvões oxidados (CVox) obtidos de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas, do carvão vegetal (CV) e do ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV})

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	10	937,2 ^{***}
CV vs CVox 1+2+3+4+5+6+7+8+9	1	23,67 [*]
CV vs AH _{CV}	1	14,05 ^o
CVox vs AH _{CV}	1	0,03 ^{ns}
CVox 5 vs CVox 1+2+3+4+6+7+8+9	1	31,96 ^{**}
Resíduo	22	4,34
Total	32	

^osignificativo a 10 %, ^{*}significativo a 5 %, ^{**}significativo a 1 %, ^{***}significativo a 0,1 %.

Quadro 18A. Análise de variância para a volatilização de NH₃ da ureia, da ureia misturada na proporção de 0,25 g g⁻¹ com carvões oxidados (CVox) obtidos de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas e com ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV})

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	10	13,5 ^{ns}
U-AH _{CV} vs Ureia	1	4,9 ^{ns}
Resíduo	22	15,3
Total	32	

^osignificativo a 10 %, ^{*}significativo a 5 %, ^{**}significativo a 1 %, ^{***}significativo a 0,1 %.

Quadro 19A. Análise de variância para a volatilização de NH₃ da ureia, da ureia misturada na proporção de 0,50 g g⁻¹ com carvões oxidados (CVox) obtidos de acordo com a concentração de HNO₃ (H) e o tempo de reação (t) expresso em horas e com ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{CV})

FV	GL	QM
TRATAMENTOS	10	18,08*
U-AH _{CV} vs Ureia	1	14,73 ^{ns}
Resíduo	22	10,5
Total	32	

°significativo a 10 %, *significativo a 5 %.

Quadro 20A. Análise de variância da massa matéria seca de milho em função de doses de N aplicados via NH₄NO₃, Ureia, Ureia moída misturada com 0,5 g g⁻¹ de CVox6, Ureia moída misturada com 0,5 g g⁻¹ de CVox9 ou Ureia moída misturada com 0,5 g g⁻¹ de AH obtido do carvão vegetal

FV	GL	QM
BLOCO	3	5,57 ^{ns}
TRATAMENTOS	16	201,33***
Ureia parcelada vs NH ₄ NO ₃ d/ D270	1	3,66 ^{ns}
Ureia parcelada vs Ureia d/ D270	1	2,78 ^{ns}
Ureia parcelada vs Ureia + CVox6 d/ D270	1	77,44***
Ureia parcelada vs Ureia + CVox9 d/ D270	1	23,91 ^{ns}
Ureia parcelada vs Ureia + CS AH d/ D270	1	4,28 ^{ns}
Doses N d/NH ₄ NO ₃	3	613,56***
Regressão RQuad	2	221,60***
Resíduo Reg.	1	17,08
Doses P d/Ureia	3	616,87***
Regressão Linear	2	218,01***
Resíduo Reg.	1	26,70
Doses P d/Ureia + CVox6	3	522,67***
Regressão Linear	2	194,03
Resíduo Reg.	1	3,99
Doses P d/Ureia + CVox9	3	660,03***
Regressão Linear	2	247,43***
Resíduo Reg.	1	0,27
Doses P d/Ureia + CS AH	3	700,86***
Regressão Linear	2	259,22***
Resíduo Reg.	1	7,22
Resíduo	48	12,05
Total	67	

°significativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 21A. Análise de variância do conteúdo de N nas plantas de milho em função de doses de N aplicados via NH_4NO_3 , Ureia, Ureia moída misturada com $0,5 \text{ g g}^{-1}$ de CVox6, Ureia moída misturada com $0,5 \text{ g g}^{-1}$ de CVox9 ou Ureia moída misturada com $0,5 \text{ g g}^{-1}$ de AH obtido do carvão vegetal

FV	GL	QM
BLOCO	3	2341
TRATAMENTOS	16	72406***
Doses N d/ NH_4NO_3	3	193106***
Regressão Linear	1	144246***
Resíduo Reg.	2	283
Doses P d/Ureia	3	115860***
Regressão Linear	1	86587***
Resíduo Reg.	2	153
Doses P d/Ureia + CVox6	3	94933***
Regressão Linear	1	69101***
Resíduo Reg.	2	1047
Doses P d/Ureia + CVox9	3	144778***
Regressão Linear	1	101700***
Resíduo Reg.	2	3438
Doses P d/Ureia + CS AH	3	150619***
Regressão Linear	1	110528***
Resíduo Reg.	2	1216
Resíduo	48	2656
Total	67	

°significativo a 10 %, *significativo a 5 %, **significativo a 1 %, ***significativo a 0,1 %.

Quadro 22A. Análise de variância da taxa de recuperação de N pelas plantas de milho em função de doses de N aplicados via NH_4NO_3 , Ureia, Ureia moída misturada com $0,5 \text{ g g}^{-1}$ de CVox6, Ureia moída misturada com $0,5 \text{ g g}^{-1}$ de CVox9 ou Ureia moída misturada com $0,5 \text{ g g}^{-1}$ de AH obtido do carvão vegetal

FV	GL	QM
BLOCO	3	400,2
TRATAMENTOS	15	3149,8 ^{***}
Doses N d/ NH_4NO_3	2	530,4 ^{ns}
Regressão Linear	1	257,6 ^{ns}
Resíduo Reg.	1	7,48
Doses P d/Ureia	2	472 ^{ns}
Regressão Linear	1	223,3 ^{ns}
Resíduo Reg.	1	3,84
Doses P d/Ureia + CVox6	2	3822,4 [*]
Regressão Linear	1	1818 [*]
Resíduo Reg.	1	96,8
Doses P d/Ureia + CVox9	2	3681 ^{ns}
Regressão Linear	1	1081 [*]
Resíduo Reg.	1	759,4
Doses P d/Ureia + CS AH	2	3166 ^{ns}
Regressão Linear	1	499 ^{ns}
Resíduo Reg.	1	1088
Resíduo	45	843,5
Total	63	

^osignificativo a 10 %, ^{*}significativo a 5 %, ^{**}significativo a 1 %, ^{***}significativo a 0,1 %.

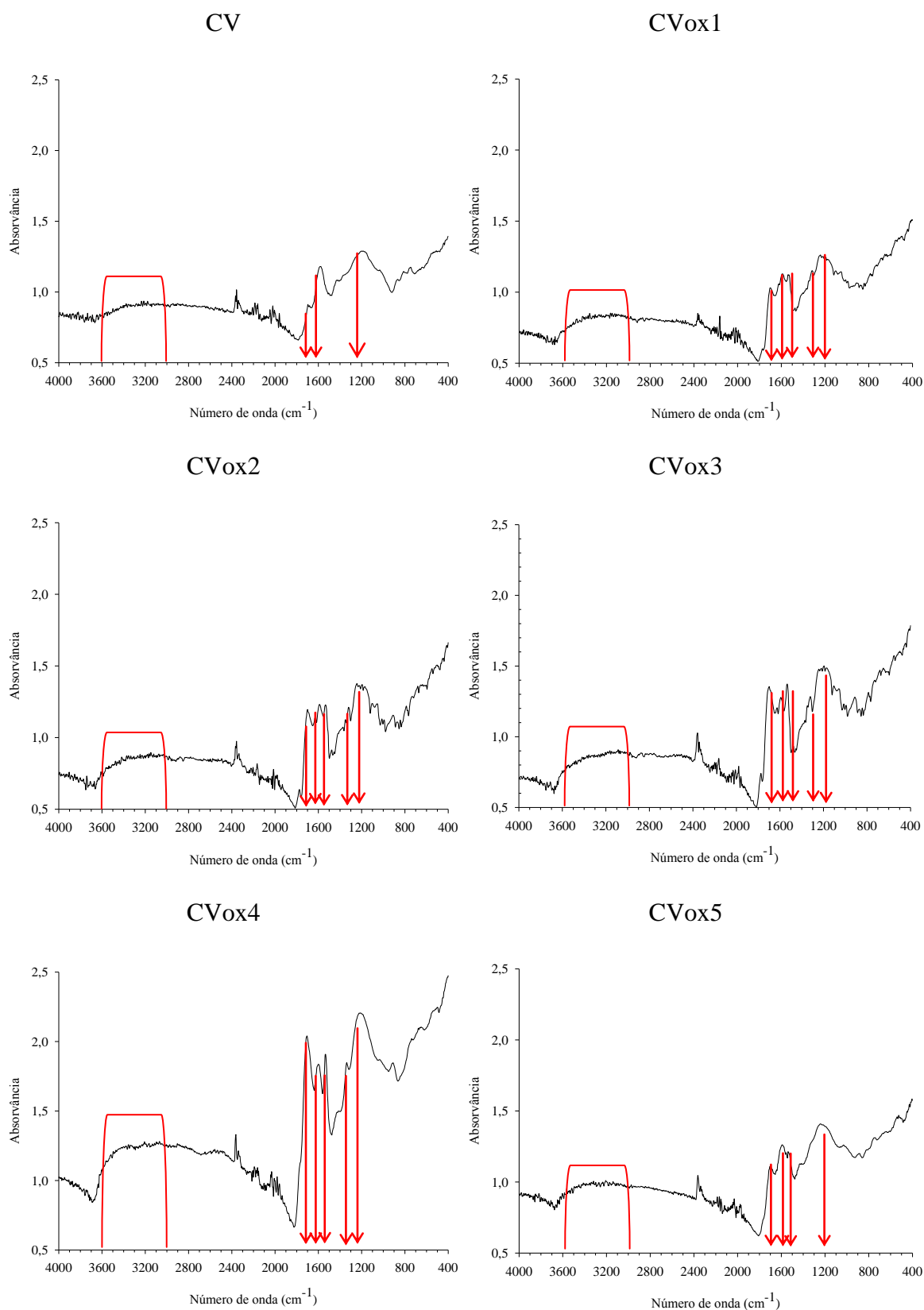


Figura 1A. Espectros de absorvância no infravermelho do carvão de eucalipto (CV), do carvão oxidado (CVox) obtido de acordo com a concentração de HNO_3 e tempo de reação, do ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{cv}), e do ácido húmico de solo padrão (AH_{IHSS}). As setas e os colchetes indicam os números de ondas observados e associados aos grupos tipos de ligações químicas. Continua...

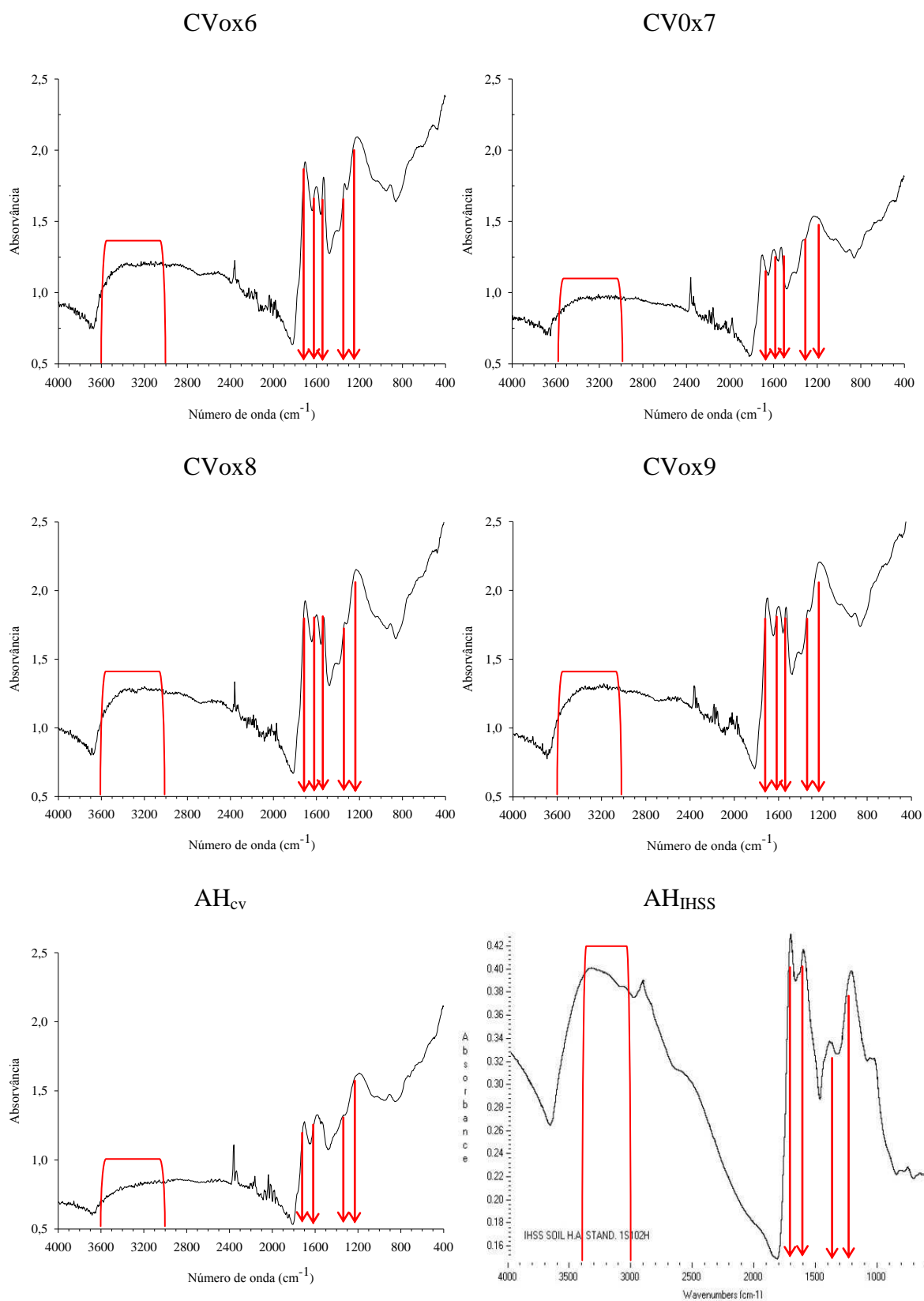


Figura 1A. Espectros de absorvância no infravermelho do carvão de eucalipto (CV), do carvão oxidado (CVox) obtido de acordo com a concentração de HNO_3 e tempo de reação, do ácido húmico obtido do carvão vegetal (AH_{cv}), e do ácido húmico de solo padrão (AH_{IHSS}). As setas e os colchetes indicam os números de ondas observados e associados aos grupos tipos de ligações químicas.

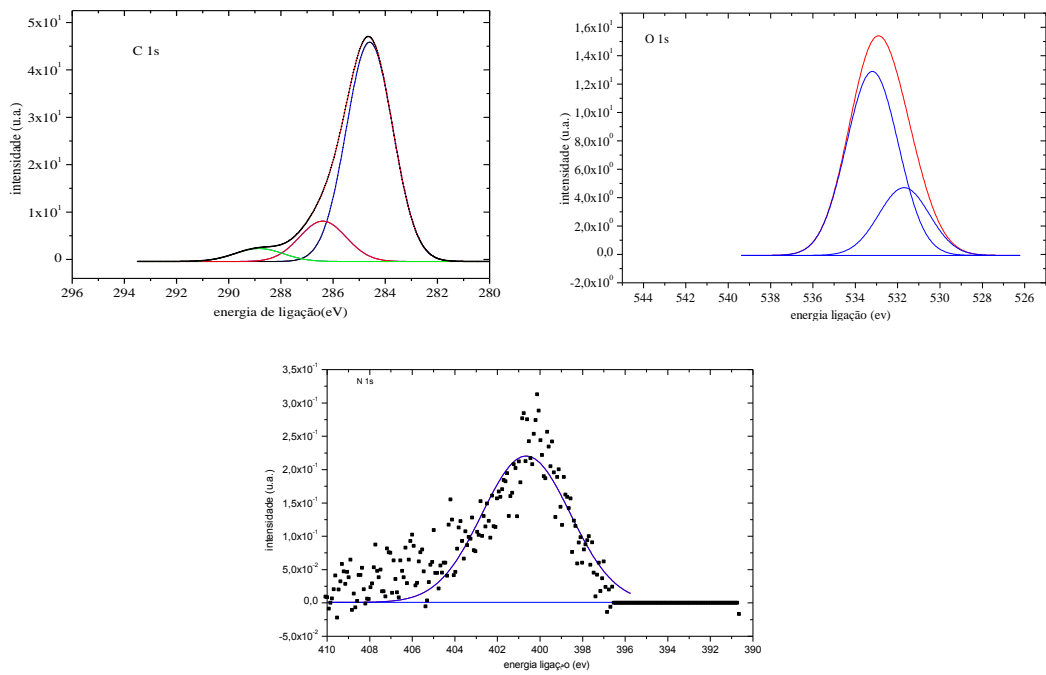


Figura 1. Espectros XPS do carvão vegetal para o C1s, O1s e N1s.

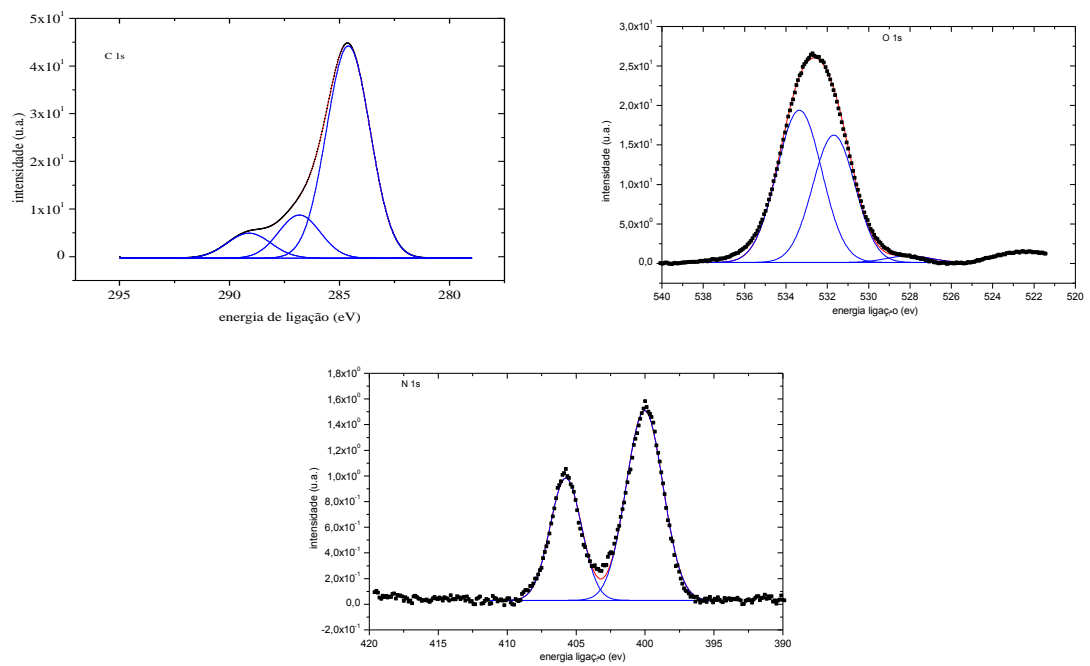


Figura 3A. Espectros XPS do CVox1 para o C1s, O1s e N1s.

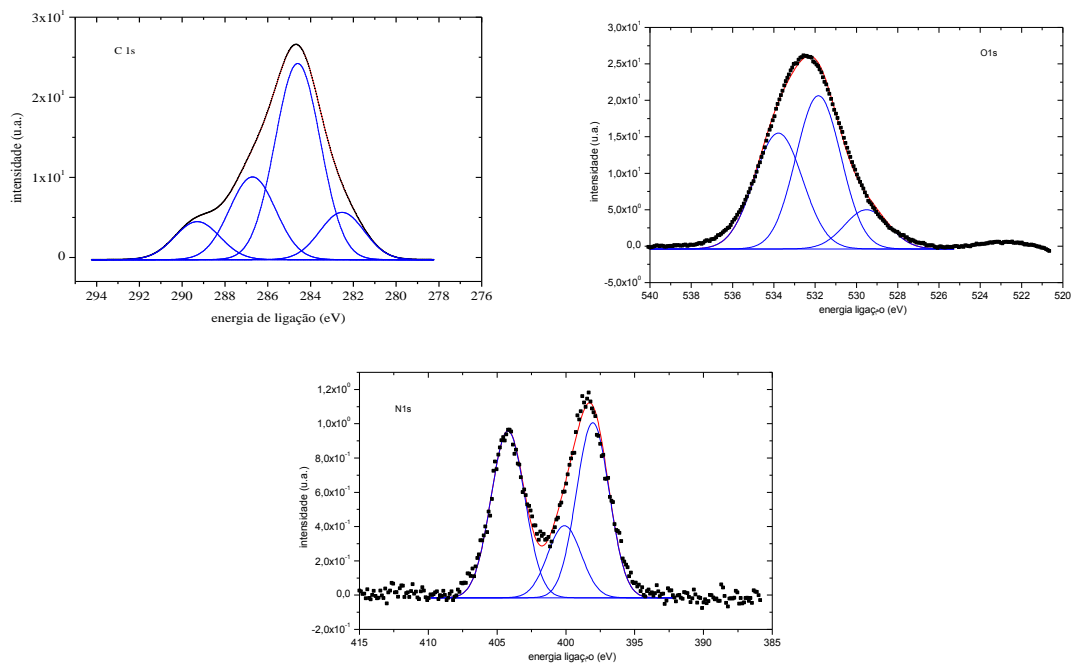


Figura 4A. Espectros XPS do CVox2 para o C1s, O1s e N1s.

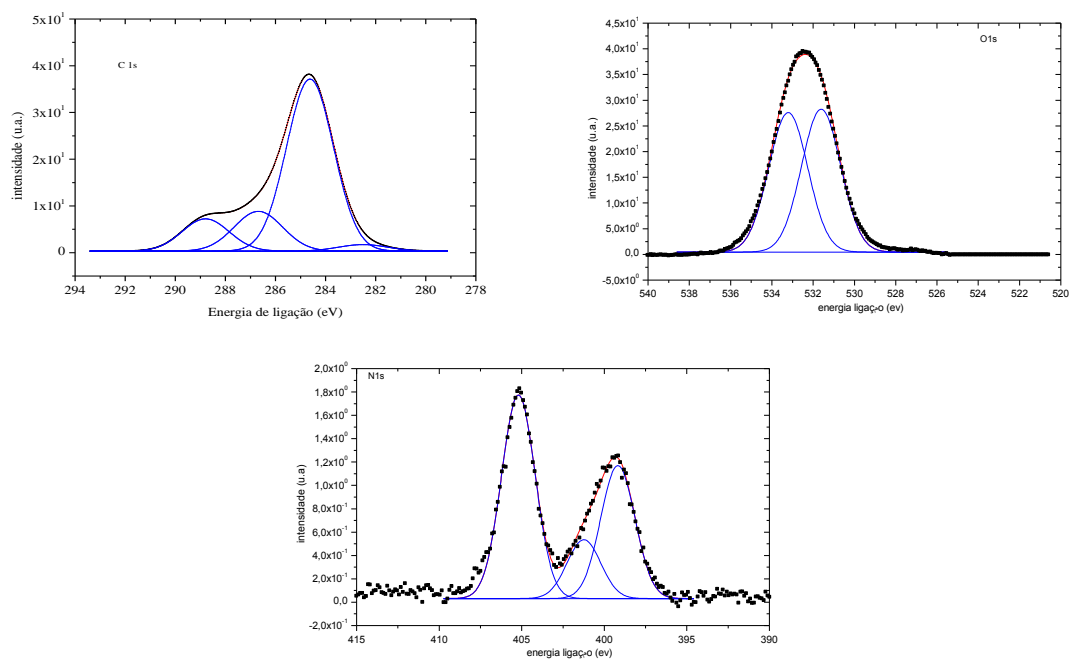


Figura 5A. Espectros XPS do CVox3 para o C1s, O1s e N1s.

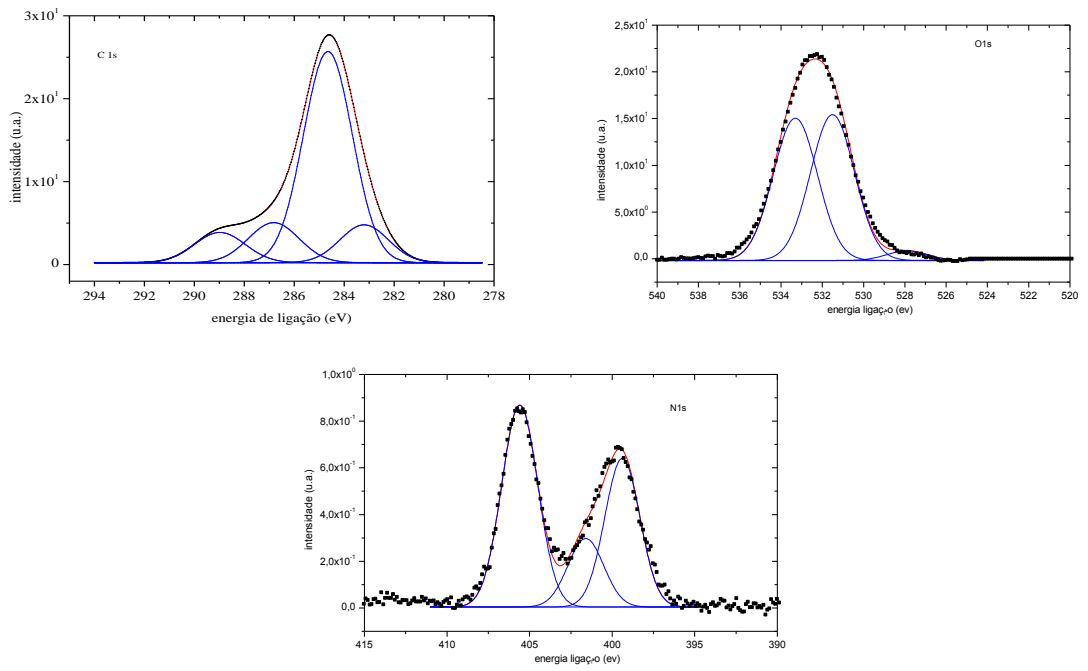


Figura 6A. Espectros XPS do CVox4 para o C1s, O1s e N1s.

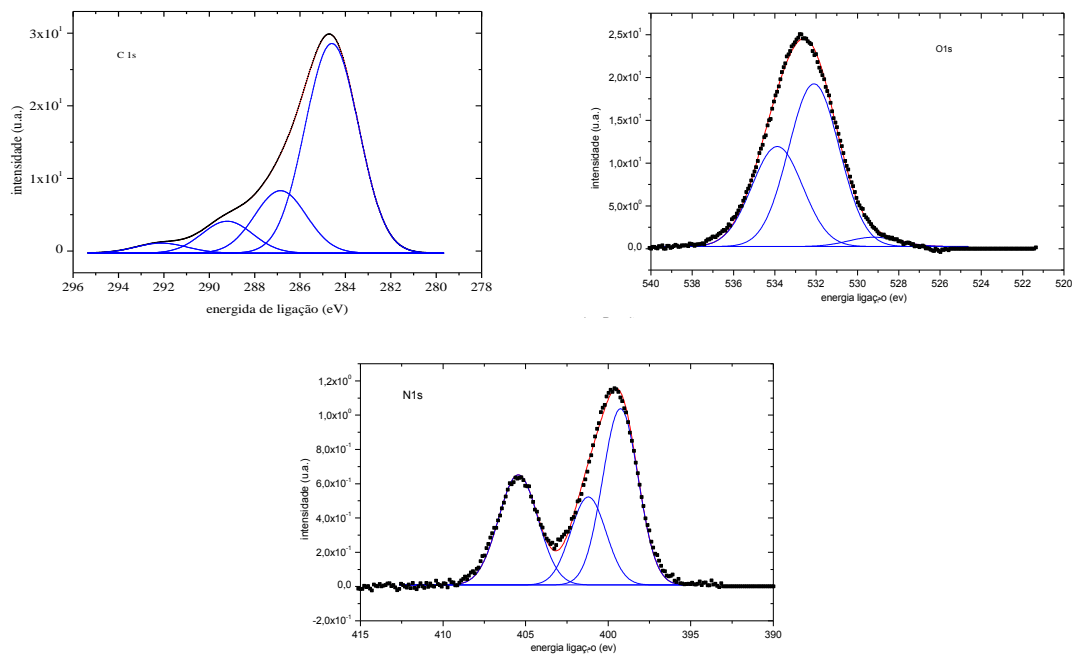


Figura 7A. Espectros XPS do CVox5 para o C1s, O1s e N1s.

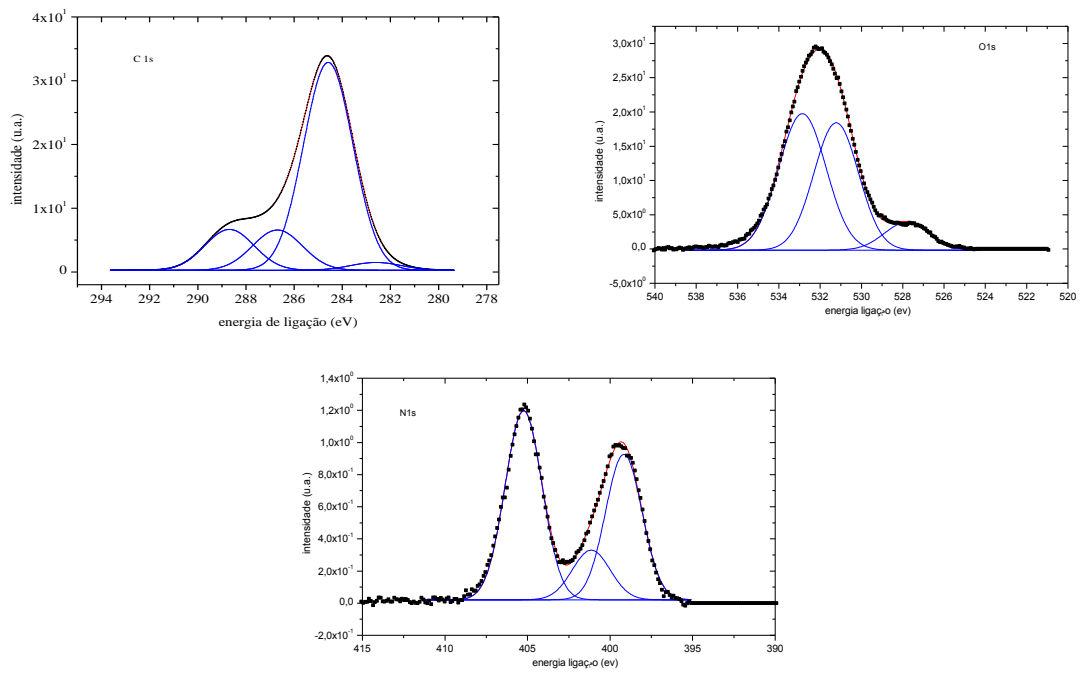


Figura 8A. Espectros XPS do CVox6 para o C1s, O1s e N1s.

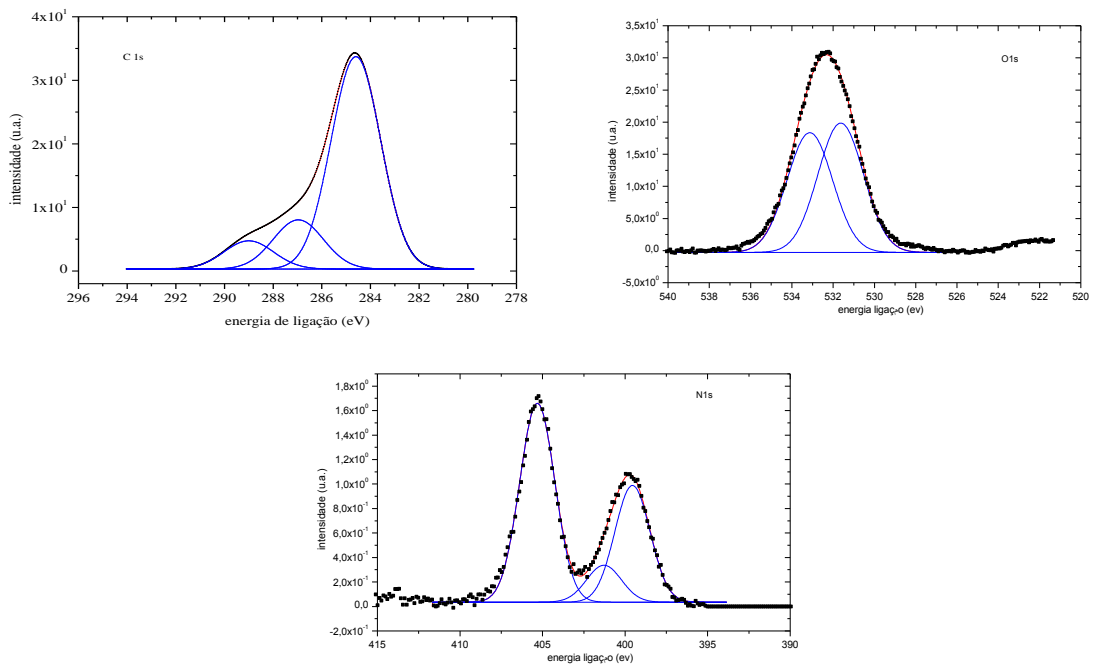


Figura 9A. Espectros XPS do CVox7 para o C1s, O1s e N1s.

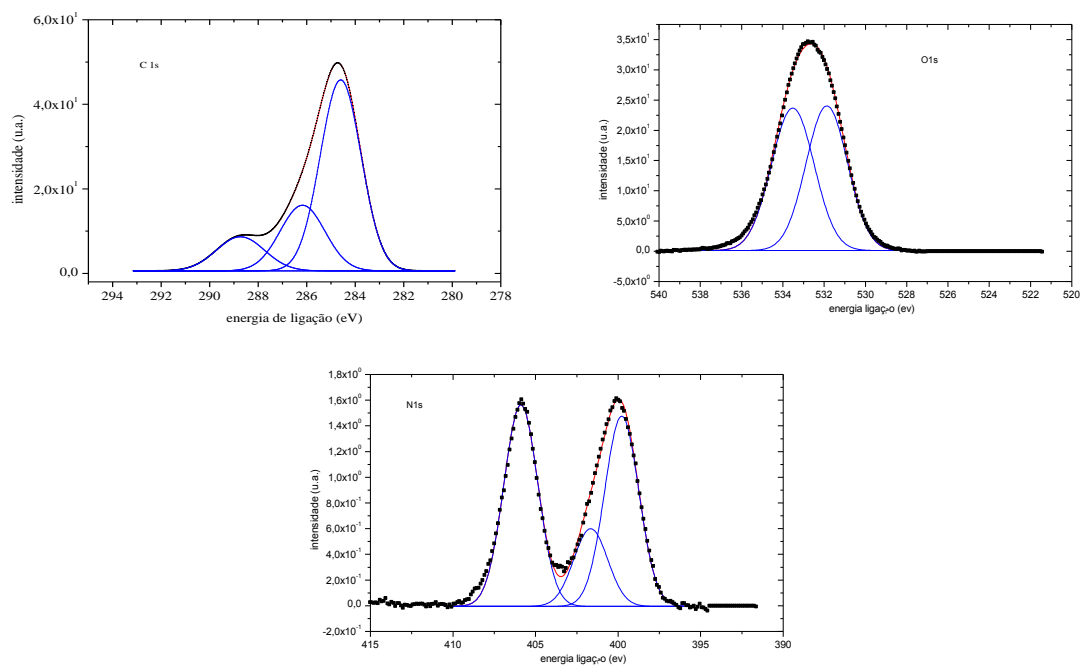


Figura 10A. Espectros XPS do CVox8 para o C1s, O1s e N1s

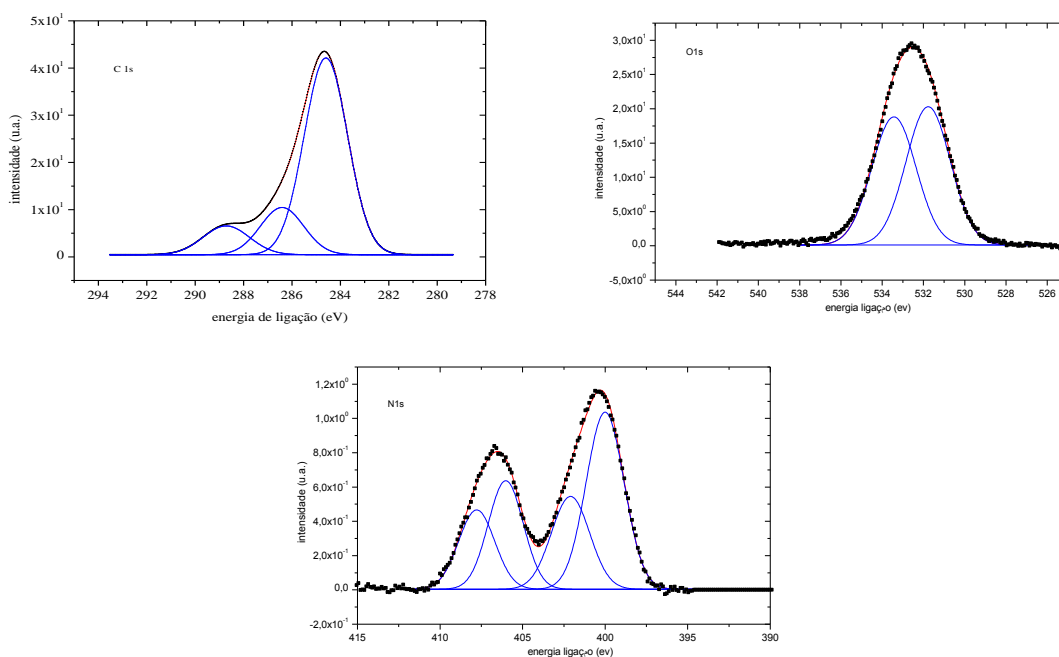


Figura 11A. Espectros XPS do CVox9 para o C1s, O1s e N1s.

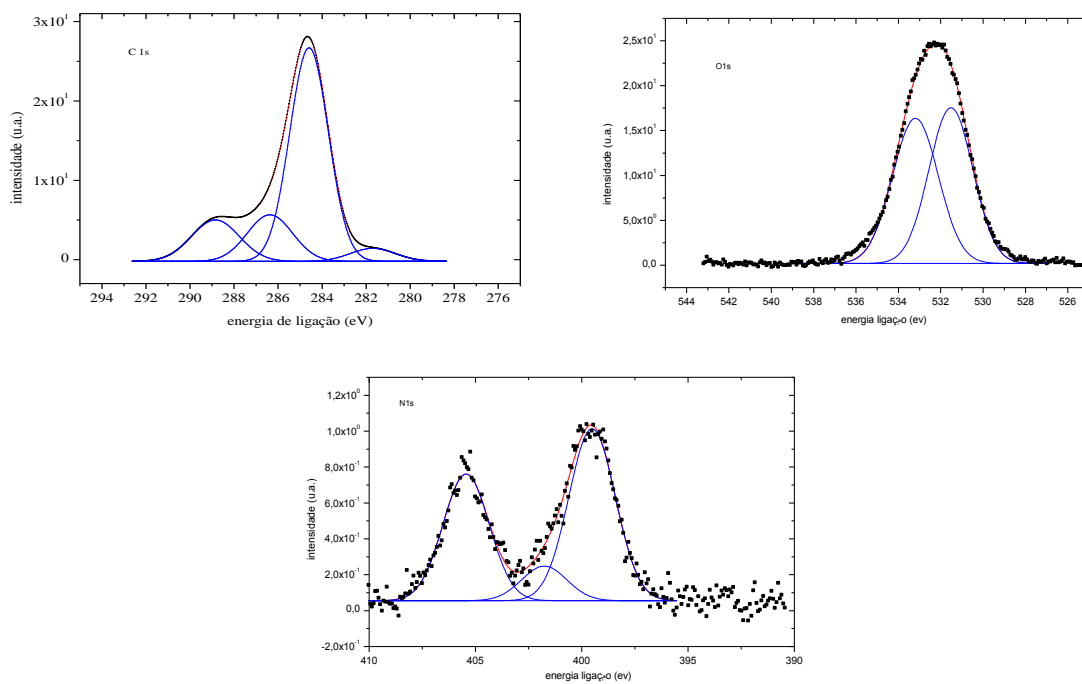


Figura 12A. Espectros XPS do ácido húmico obtido de carvão vegetal para o C1s, O1s e N1s.

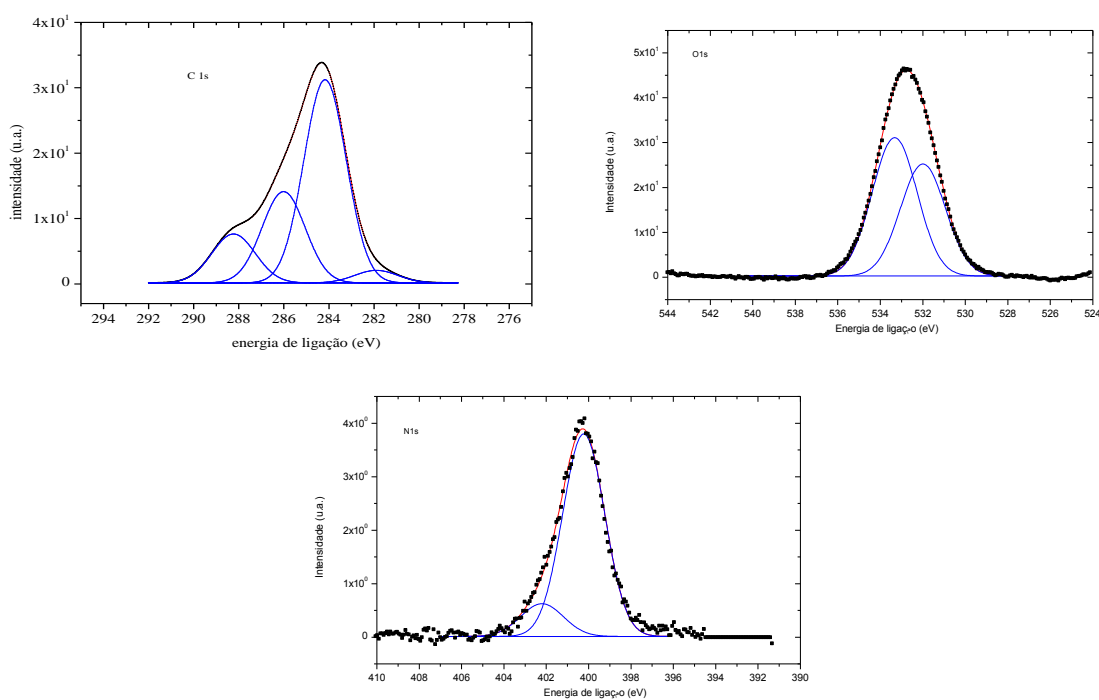


Figura 13A. Espectros XPS do AH padrão da IHSS (1S102H) para o C1s, O1s e N1s.