

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis**

**Elisiane Dantas Rocha**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS PRODUTOS A PARTIR DE  
GLICERINA PARA USO NA AGRICULTURA**

**Diamantina - MG  
2016**



**Elisiane Dantas Rocha**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS PRODUTOS A PARTIR DE  
GLICERINA PARA USO NA AGRICULTURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Juan Pedro Bretas Roa

**Diamantina– MG  
2016**

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

R672s

Rocha, Elisiane Dantas

Síntese e caracterização de novos produtos a partir de glicerina para uso na agricultura / Elisiane Dantas Rocha. – Diamantina, 2016.  
74 p. : il.

Orientador: Juan Pedro Bretas Roa

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis), Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2015.

1. Ácido húmico. 2. Glicerina bruta. 3. Coproduto do biodiesel.  
4. fertilizante. I. Título. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

**CDD 631.8**

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Elisiane Dantas Rocha**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS PRODUTOS A PARTIR DE  
GLICERINA PARA USO NA AGRICULTURA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Juan Pedro Bretas Roa

Data de aprovação: 13 / 05 / 2016

---

Prof. Dr. David Lee Nelson  
Professor Visitante - UFVJM

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Graziotti  
Faculdade de Ciências Agrárias – UFVJM

---

Prof. Dr. Paulo Marinho Oliveira  
Membro externo - IFNMG

---

Prof. Dr. Juan Pedro Bretas Roa  
Instituto de Ciência e Tecnologia - UFVJM

**Diamantina**



## RESUMO

A glicerina bruta, obtida de forma direta no processo de produção de biodiesel, é um insumo abundante e, devido a impurezas, ainda é pouco atrativa para ser trabalhada como precursor em escala industrial. Apesar da sua aplicação agrícola, na fertilização do solo ainda ter recebido pouca atenção, a glicerina bruta tem potencial de utilização na agricultura, sendo que a associação com outros tipos de materiais pode ampliar sua utilização no mercado. O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar novos produtos a partir de glicerina e ácido húmico, para uso na agricultura. Os produtos sintetizados a partir de reação de esterificação entre glicerina purificada ou bruta, proveniente do processo de produção de biodiesel metílico de óleo de amêndoa de macaúba, utilizando hidróxido de potássio como catalisador, e ácido húmico foram obtidos na forma de pó, de coloração preta. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar, análise de fluorescência de raios-X, titulação potenciométrica e análise térmica. A modificação estrutural do ácido húmico por glicerina purificada (AH\_GP) e glicerina bruta (AH\_GB) originou produtos com características específicas, devido ao tempo de reação e os diferentes tipos de glicerina utilizados como matéria-prima. Os produtos mostraram modificações de grupos carboxílicos em grupos éster devido à síntese de esterificação, que proporcionou uma forma de modular a quantidade de grupos funcionais presentes na estrutura. A utilização de glicerina bruta no processo promoveu a formação de diferentes tipos de ésteres, dependendo do tempo de reação. Com um tempo de reação curto, ocorreu a formação de ésteres de glicerol e ésteres metílicos, devido à presença de metanol residual do processo de produção de biodiesel. Quando o tempo de reação foi aumentado, os ésteres metílicos foram convertidos em ésteres de glicerol, por transesterificação, o que foi confirmado por FTIR e análise elementar. Os produtos sintetizados apresentaram ganho de estabilidade térmica, o que indicou maior capacidade para reter água comparado ao ácido húmico comercial. Dos resultados obtidos pela análise de fluorescência de raios-X, notou-se que os novos produtos contêm enxofre e potássio. Avaliou-se a capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal por amostras dos produtos. Os resultados referentes à adsorção de  $\text{NH}_4^+$  foram submetidos ao teste t de Student com nível de confiança de 90%. Os produtos sintetizados têm capacidade de adsorver nitrogênio em altas proporções mesmo com a mudança na estrutura química dos produtos que, após modificação tiveram diminuição na quantidade absoluta de sítios ativos fortemente ácidos.

Palavras-chave: Ácido húmico, glicerina bruta, coproduto do biodiesel, fertilizante



## ABSTRACT

The crude glycerin obtained directly in the biodiesel production process, is an abundant raw material, and due to impurities, it is still unattractive to be worked as a precursor on an industrial scale. Despite its agricultural application, soil fertilization still has received little attention, crude glycerin has a potential for use in agriculture and the association with other types of materials can expand its use in the market. This study aimed to synthesize and characterize new products from glycerin and humic acid for use in agriculture. The products synthesized via esterification reaction between purified or crude glycerin, obtained from the production of methyl biodiesel from macauba almond oil, using potassium hydroxide as a catalyst, and humic acid were obtained as a powder of black color. The products were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), elemental analysis, fluorescence X-ray analysis, thermal analysis and potentiometric titration. The structural modification of humic acid by purified glycerin (AH\_GP) and crude glycerin (AH\_GB) originated products with specific characteristics that varied with the reaction time and the types of glycerin used as a raw material. Transformation carboxylic groups into ester groups was observed, which provided a way to modulate the number of functional groups present in the structure. The use of crude glycerin in the process promoted the formation of different types of esters depending on the reaction time. With a short reaction time, occurred the formation of glycerol esters and methyl esters that resulted from the presence of residual methanol from the biodiesel production process. When the reaction time was increased, the methyl esters were converted to glycerol esters by transesterification, which was confirmed by elemental analysis and FTIR. The products synthesized had greater thermal stability than humic acid, which indicated a higher water-holding capacity than that to commercial humic acid. Results obtained by fluorescence X-ray analysis, it has noticed that the new products contain sulfur and potassium. It was evaluated the ability of ammonium ion by adsorption product samples. The results of the adsorption of  $\text{NH}_4^+$  were submitted to the Student t test with a confidence level of 90. The synthesized products have a capacity adsorb nitrogen at high rates even with the change in their chemical structures that resulted in a reduction in the absolute quantity of strongly acid active sites after modification.

Key-words: Humic acid, crude glycerin, biodiesel coproduct, fertilizer



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - (a) Estrutura do ácido húmico (b) Estrutura simbólica do ácido húmico .....	18
Figura 2 - Esquema do complexo húmico-metal-fosfato .....	21
Figura 3 - Estrutura do glicerol .....	23
Figura 4 - Óleo de amêndoa de macaúba .....	31
Figura 5 - Destilação do metanol presente na glicerina bruta .....	32
Figura 6 - FTIR do óleo de amêndoa de macaúba.....	37
Figura 7 - FTIR do biodiesel metílico de macaúba .....	38
Figura 8 - Glicerina bruta .....	38
Figura 9 - FTIR da glicerina bruta.....	39
Figura 10 - FTIR da glicerina pura.....	40
Figura 11 - Curvas TG/DTG da glicerina bruta .....	41
Figura 12 - Curvas TG/DTG da glicerina pura.....	41
Figura 13 - Solução do ácido húmico em diferentes pH .....	42
Figura 14 - Espectro de FTIR do ácido húmico .....	42
Figura 15 - Curvas TG/DTG do AH.....	44
Figura 16 - Materiais produzidos em pó.....	46
Figura 17 - Fotografia dos materiais produzidos em solução aquosa de diferentes pH (A) AH_GP30; (B) AH_GB30; (C) AH_GP120; (D) AH_GB120 .....	47
Figura 18 - Espectro FTIR dos produtos .....	48
Figura 19 - Esquema de reação de esterificação.....	49
Figura 20 - Curvas de titulação potenciométrica do (a) AH, AH_GP30 e AH_GP120 e (b) AH, AH_GB30 e AH_GB120.....	53
Figura 21 - Curva TG do AH e dos produtos desenvolvidos a partir de glicerina e ácido húmico .....	56



## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100) no Brasil - 2005-2014.....	24
Gráfico 2 - Quantidade de sítios ativos em diferentes valores de $pK_a$ .....	45
Gráfico 3 - Razões atômicas H/C e O/C.....	51
Gráfico 4 - Adsorção de $NH_4^+$ pelos produtos .....	58



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Busca de patentes .....	22
Tabela 2 - Relação dos produtos sintetizados.....	33
Tabela 3 - Teores de CHNO e razões atômicas H/C, O/C, C/N para o AH .....	43
Tabela 4 - Teores de K, P, S, Ca e Fe.....	44
Tabela 5 - Teores de CHNO e razões H/C e O/C.....	50
Tabela 6 - Teores de K, P, S, Ca e Fe.....	52
Tabela 7 - Quantidade de grupos ácidos em intervalos de pK <sub>a</sub> .....	54
Tabela 8 - Temperatura <i>onset</i> nos diferentes estágios de degradação térmica.....	57
Tabela 9 - Média da quantidade adsorvida de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> nos produtos.....	58
Tabela 10 - Comparação entre as médias dos grupos I a X.....	60





## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>1 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>17</b>
a. <b>Ácido húmico .....</b>	<b>18</b>
b. <b>Utilização de ácido húmico na agricultura.....</b>	<b>20</b>
c. <b>Glicerina .....</b>	<b>23</b>
d. <b>Técnicas de caracterização .....</b>	<b>25</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>29</b>
2.1 <b>Objetivo geral.....</b>	<b>29</b>
2.2 <b>Objetivos específicos .....</b>	<b>29</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
3.1 <b>Processo de produção de biodiesel metílico de óleo de amêndoa de macaúba ...</b>	<b>31</b>
3.2 <b>Síntese de novos produtos a partir de glicerina e ácido húmico.....</b>	<b>32</b>
3.3 <b>Caracterização físico-química dos produtos .....</b>	<b>33</b>
3.3.1 <b>Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (FTIR) .....</b>	<b>33</b>
3.3.2 <b>Análise elementar .....</b>	<b>33</b>
3.3.3 <b>Análise de fluorescência de raios-X .....</b>	<b>34</b>
3.3.4 <b>Titulação potenciométrica .....</b>	<b>34</b>
3.3.5 <b>Análise térmica .....</b>	<b>34</b>
3.3.6 <b>Ensaio de adsorção de nitrogênio amoniacal.....</b>	<b>35</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
4.1 <b>Produção do biodiesel de amêndoa de macaúba.....</b>	<b>37</b>
4.2 <b>Caracterização da glicerina bruta e do ácido húmico .....</b>	<b>39</b>
4.3 <b>Síntese de novos produtos a partir de ácido húmico e glicerina.....</b>	<b>46</b>
4.4 <b>Caracterização dos novos produtos sintetizados a partir de ácido húmico e glicerina.....</b>	<b>47</b>
4.5 <b>Avaliação da capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) .....</b>	<b>57</b>

**5 CONCLUSÃO..... 61**

**REFERÊNCIAS ..... 63**

## APRESENTAÇÃO

A glicerina purificada é um produto de alto valor tecnológico-industrial e com diversos usos na indústria de cosméticos, na indústria química, na composição de tintas e vernizes e na indústria farmacêutica, na composição de cápsulas, xaropes e pomadas (JUNGERMANN, SONNTAG, 1991; MOTA, SILVA, GONÇALVES, 2009; DONADIO, 2011; BEATRIZ, ARAÚJO, LIMA, 2011; APOLINÁRIO, PEREIRA, FERREIRA, 2012; QUISPE, CORONADO, CARVALHO JR., 2013). A produção de biodiesel de diferentes fontes implicou em aumento significativo na disponibilidade de glicerina no mercado, especialmente no mercado brasileiro, que entre os anos de 2006 e 2014, teve sua produção aumentada de  $9 \cdot 10^3 \text{ m}^3$  para  $312 \cdot 10^3 \text{ m}^3$  (ANP, 2015). Devido ao contínuo aumento da produção de biodiesel, a glicerina bruta, obtida de forma direta no processo de produção, apresenta-se como um insumo abundante, o que afeta o mercado; devido a impurezas esta ainda é pouco atrativa para ser trabalhada como insumo em escala industrial.

A oferta excessiva de glicerina bruta no Brasil originou uma enorme oscilação do seu preço de mercado. A Granol, maior produtora de biodiesel do país, obteve um preço médio de R\$ 39,00 por tonelada de glicerina bruta, em 2009. Em 2010, esse valor subiu para R\$ 131,00 e, em 2011 o preço da glicerina bruta foi em média de R\$ 300,00 por tonelada. Mas as cotações para a glicerina bruta entraram em queda a partir de outubro de 2013 e se mantiveram em baixa até janeiro de 2015, quando iniciaram um processo de recuperação. Em 2016, as cotações realizadas no estado de São Paulo indicaram um preço médio de R\$ 250,00 por tonelada de glicerina bruta. Comparativamente, a cotação média de glicerina loira, parcialmente tratada para remoção de impurezas, que tem maior valor agregado, foi de R\$ 700,00 por tonelada no mesmo ano (BIODIESELBR, 2012; INFORMEAGRO, 2015; BIOMERCADO, 2016; GRANOL, 2016).

Com o baixo preço de mercado, é interessante para as usinas de biodiesel transformar a glicerina bruta em glicerina purificada, pelo maior preço de venda, mas o alto custo da implantação de plantas de refino de glicerina é inviável para os pequenos e médios produtores de biodiesel. Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias que usem a glicerina bruta como matéria-prima, com pouco, ou nenhum tratamento preliminar, é fundamental para que o excesso de glicerina não reduza a aplicação e a rentabilidade da produção de biodiesel (STELMACHOWSKI, 2011; BIODIESELBR, 2012).

O setor de cosméticos é o principal responsável pelo consumo de glicerina refinada, absorvendo cerca de 40% da glicerina comercializada. Contudo, a utilização direta

de glicerina bruta ainda apresenta pouco interesse no mercado, sendo que nenhum setor comercial, por enquanto, absorve o grande volume de glicerina bruta gerado. Observa-se em diversas áreas estudos voltados para o uso da glicerina bruta na síntese de precursores para produtos químicos (polímeros e ácidos orgânicos), na produção de hidrogênio e de aditivos para combustíveis automobilísticos, ou na área de nutrição animal, servindo como uma fonte alimentar energética para ruminantes (STELMACHOWSKI, 2011; BRAINER NETO, 2012; MENDES, ROA, 2015; LEONETI, ARAGÃO-LEONETI, OLIVEIRA, 2012; MEDEIROS *et al.*, 2010; QUISPE, CORONADO, CARVALHO JR., 2013).

A indústria agrícola é um mercado com grande potencial de utilização da glicerina bruta, por exemplo, sendo utilizada como fonte de nutrientes de forma isolada ou em associação com outros tipos de materiais que podem aumentar a sua utilização (SILVA *et al.*, 2015).

Os ácidos húmicos são macromoléculas naturais, de caráter predominantemente ácido, amplamente encontrado no solo, lama de rio, sedimentos marinhos, turfa, carvão e lignina. É barato e abundante (SCHULTEN, SCHNITZER, 1995; ARAUJO, 2004). Devido ao ácido húmico ser uma substância de grande disponibilidade, vários métodos utilizam-o como insumo para síntese de novos produtos ao longo dos anos. Entretanto, de forma pioneira, este trabalho apresenta a glicerina e o ácido húmico como insumos para a síntese de novos produtos ainda sem registros na literatura científica. Estes produtos apresentam características como uma ampla faixa de sítios ácidos presentes em sua estrutura e capacidade de adsorver cátions, sendo um produto interessante para uso na agricultura.

## 1 REFERENCIAL TEÓRICO

A matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos consiste em uma mistura de substâncias, em vários estágios de alteração e são resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade de síntese de microorganismos (ROCHA, ROSA, CARDOSO, 2009). O produto originado de todas essas transformações pode ser dividido em dois grandes grupos. O primeiro, denominado genericamente de substâncias não-húmicas, constituído por proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos graxos e outros compostos orgânicos de características físicas e químicas bem definidas. O segundo grupo, denominado substâncias húmicas (SH), origina-se da oxidação e subsequente polimerização da matéria orgânica (STEVENSON, 1996).

O início dos estudos das substâncias húmicas data de 1786, com Franz Karl Achard, mas ainda hoje muitos aspectos da área não foram consolidados, como por exemplo, a definição do que são substâncias húmicas (FIGUEIRA, 2014). Atualmente a definição mais aceita foi estabelecida por Stevenson (1996), que define SH como uma mistura complexa de substâncias orgânicas com natureza principalmente coloidal e com propriedades fracamente ácidas, de coloração variando de amarelo a preto, de peso molecular relativamente alto, formada por reações de síntese secundárias. As substâncias húmicas possuem quatro propriedades principais devido a sua estrutura (SPOSITO, 2008):

- Polifuncionalidade: grande número de grupos funcionais proporcionando amplo espectro de reatividade;
- Carga macromolecular negativa: permite maior reatividade com outras moléculas;
- Hidrofilicidade: tendência de formar fortes pontes de hidrogênio com a água;
- Maleabilidade estrutural: capacidade de associação intermolecular e mudança na conformação molecular, em função da mudança de pH, dos valores de redox, da concentração eletrolítica e da ligação com grupos funcionais.

As substâncias húmicas são importantes do ponto de vista ambiental, pois representam a principal forma de matéria orgânica distribuída no planeta Terra. São encontradas não apenas em solos e turfas, mas também em corpos d'água naturais, pântanos, sedimentos aquáticos e marinhos (ROCHA, ROSA, CARDOSO, 2009). Nos solos e sedimentos, por exemplo, elas contribuem para a retenção de calor (devido à sua coloração escura) estimulando dessa maneira a germinação de sementes e o desenvolvimento de raízes; atuam, também, no aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e na capacidade tampão



de nutrientes às plantas, na ciclagem de nutrientes e na fertilidade dos solos (ROCHA E ROSA, 2003; CANELLAS, SANTOS, AMARAL SOBRINHO, 2008).

Cultivos subsequentes ocasiona a remoção da matéria orgânica e de nutrientes do solo tornando indispensável o uso de fertilizantes para melhorar as propriedades do solo e aumentar a produtividade das culturas. A recomendação eficiente de fertilizantes envolve a estimativa da disponibilidade de nutrientes no solo, sendo que a dose de fertilizante é, então, calculada para suprir aquilo que o solo não tem disponibilidade para fornecer e assegurar a manutenção da fertilidade do solo em patamares adequados (SOUZA E MELO, 2000; CANTARELLA, ANDRADE, MATTOS JR, 2008).

A Lei 6.894/80, aprovada pelo Decreto 4.954/2004, dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Na referida lei, considera-se fertilizante uma substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas, sendo que, usualmente, os fertilizantes são classificados em minerais, orgânicos e organomineral (mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos).

A Lei 6.894/80 ainda considera condicionador do solo como um produto que promove a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou atividade biológica do solo. Condicionadores orgânicos são substâncias obtidas muitas vezes por extração de turfas ou minas, ou em alguns casos, no exterior do país, sintetizados industrialmente, mas sempre são compostos de cadeias carbônicas, iguais ou semelhantes às aquelas encontradas na natureza (BEAUCLAIR, OTAVIANO, MALFATO, 2007 *apud* GULLO, 2007).

A composição dos condicionadores é variável entre os diferentes produtos e até mesmos nos próprios produtos, pela natureza da obtenção, sendo que, por essa razão, algumas firmas fornecedoras de condicionadores orgânicos, após a extração do ingrediente, realizam uma padronização do material, visando a garantia de uma composição constante, dentro de padrões de qualidade, de forma geral, fontes de ácidos húmicos ou fúlvicos. Alguns produtos ainda têm sua fórmula complementada com micronutrientes e/ou macronutrientes, para se enquadrarem na legislação como fertilizantes organominerais (BEAUCLAIR, OTAVIANO, MALFATO, 2007 *apud* GULLO, 2007; CARSON, GRAÇAS, CASTRO, 2015).

A utilização agrícola de produtos à base de substâncias húmicas, como fertilizantes orgânicos, condicionadores de solo e estimuladores fisiológicos tem crescido bastante nas últimas décadas em todo o mundo e, mais recentemente, no Brasil, sendo que um

número crescente de pesquisas vem demonstrando os efeitos do uso de ácidos húmicos na agricultura (BENITES *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2011).

### **b. Utilização de ácido húmico na agricultura**

Plantas de trigo crescendo em solução nutritiva adicionada de AH apresentaram maior sistema radicular, número de brotos e massa seca do que aquelas crescidas em solução nutritiva obtida com água destilada (VAUGHAN E MALCOLM, 1985). No cultivo de melão em solução nutritiva, a adição de AH aumentou o comprimento de broto e raízes (CHEN E AVIAD, 1990). A utilização de AH isolados de húmus de minhoca aumentou a emissão de pelos radiculares e raízes laterais finas para plantas de milho (CANELLAS, 2002).

O uso de condicionadores à base de ácidos húmicos e fúlvicos promoveu um maior desenvolvimento vegetativo da cana-de-açúcar, proporcionado por um sistema radicular mais vigoroso e amplo, com maior exploração do volume do solo (BENZONI NETO, 2006; BOLONHEZI *et al.*, 2007; ROSATO, 2008; BEAUCLAIR *et al.*, 2010 apud CARSON, GRAÇAS, CASTRO, 2015).

Na produção de milho e cana-de-açúcar, a aplicação foliar de AH combinada com adubação nitrogenada proporcionou um aumento no desenvolvimento vegetal e conseqüentemente na produtividade para ambas as culturas estudadas em comparação com o controle (MARQUES JR, 2010). Em plantas de milho crescendo em solução tratada com ácido cítrico, a adição de AH aumentaram o crescimento e número das raízes laterais, da área radicular, e a atividade da bomba de H<sup>+</sup> (RIMA, 2010).

A utilização de ácidos húmicos no revestimento de MAP (monofosfato de amônio) polímero e convencional aumentaram os teores remanescentes de fósforo em solo incubado por 90 dias (DUARTE *et al.*, 2013).

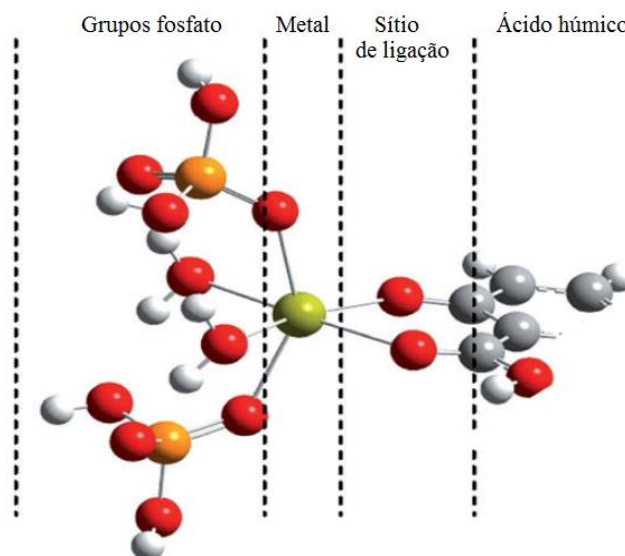
A aplicação de diferentes concentrações de substâncias húmicas em dois métodos de aplicação (imersão de tubetes e aplicação foliar) em mudas de eucalipto promoveram crescimento da parte aérea, das raízes e aumentaram a massa seca total das mudas de eucalipto (SILVA *et al.*, 2014). A aplicação de doses crescentes de AH oriunda de turfa, composto e produto comercial reduziu o crescimento, produção, massa seca da parte aérea e raízes de feijoeiro e teores da maioria dos nutrientes (BARRAL, 2015).

Na produção de novas tecnologias fertilizantes, como por exemplo, os superfosfatos complexos, os quais são produzidos através do ataque de ácido na rocha fosfática quando é adicionada matéria orgânica pré-tratada, a presença de agentes quelantes



orgânicos (ácidos húmicos) complexados ao fosfato monocálcio através de pontes metálicas com cálcio, ferro ou alumínio, ou dois desses cátions metálicos simultaneamente, dão origem a associações estáveis compostas pelas macromoléculas orgânicas ligadas aos grupos fosfato (FIG. 2) (BAIGORRI *et al.*, 2013; ZAVASCHI, 2014; HERRERA, 2014; URRUTIA *et al.*, 2014).

**Figura 2 - Esquema do complexo húmico-metal-fosfato**



Fonte: URRUTIA *et al.*, 2014. Adaptado

A aplicação de superfosfato orgânico complexo aumentou a biomassa e atividade microbiana no solo em comparação a aplicação de superfosfato simples (GIOVANNINI *et al.*, 2013 *apud* HERRERA, 2014). Em cultura de trigo, a fertilização com superfosfato orgânico-complexado aumentou a massa seca e concentração de fósforo nas raízes de trigo comparado ao superfosfato simples (ERRO *et al.*, 2011). Na mesma comparação para cana-de-açúcar, o uso do superfosfato orgânico-complexado não aumentou a massa seca de colmo mas promoveu um menor acúmulo de fósforo nesta parte da planta (ZAVASCHI, 2014).

O rendimento acumulado das cinco safras de grãos das culturas de milho, trigo, soja, aveia branca e soja plantadas sucessivamente aumentou quando o solo foi fertilizado com superfosfato simples complexado com substâncias húmicas (HERRERA, 2014) em comparação com fontes fosfatadas solúveis.

Além da utilização como condicionador de solo, o AH vem sendo utilizado na síntese de produtos com diversas aplicações. A adição de AH na síntese de um polímero superabsorvente a partir de ácido acrílico e acrilamida promoveu capacidade de absorver água e fertilizante superior à do polímero superabsorvente sintetizado sem AH (GAO, WANG,

ZHAO, 2013). Um copolímero sintetizado a partir de AH e poliestireno apresentou uma maior capacidade de adsorção de três pesticidas orgânicos em comparação ao AH (C. YANG *et al.*, 2014).

Através de busca de patentes relacionadas a ácido húmico e glicerina, várias patentes foram encontradas que utilizam ácido húmico e vários outros insumos na formulação de produtos para uso na agricultura (TAB. 1). Além da utilização do ácido húmico, o glicerol também tem aplicação em sistemas agrícolas, mas, surpreendentemente, até agora não foi relatado na literatura nenhum trabalho e patente relacionada à utilização de apenas ácido húmico e glicerina para uso na agricultura como insumos na formulação de fertilizantes ou condicionadores de solo.

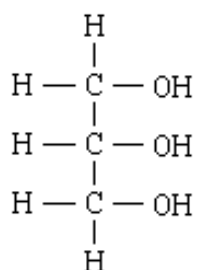
**Tabela 1 - Busca de patentes**

<b>Número de publicação</b>	<b>Título da patente</b>
617488	Fabricação de produtos de condensação resinosos
CN101230181A	Material compósito copolimerizado de ácido húmico e bentonite superabsorvente de água e método para a fabricação do mesmo
CN104177560A	Polímero à base de ácido húmico bem como método de preparação e aplicação do mesmo
WO2016038300A1	Usos de ésteres carbônicos de glicerol na agricultura
US2016031764A1	Uso de ésteres carbônicos acilados de glicerol na agricultura
CN102992893A	Fertilizante de amora contendo emulsão de estireno-acrílico modificado e método de preparação
WO2014009920A2	Um eficiente nutriente de planta e o processo de fabricação dos mesmos por incorporação
CN104803807A	Fertilizante de liberação lenta
CN104072261A	Fertilizante orgânico utilizando pó de semente de colza como matriz e método de preparação do fertilizante orgânico
BR102013015433-4 A2	Fertilizante composto organomineral na forma líquida, biofertilizante composto orgânico na forma líquida ou biocondicionador de solo na forma líquida recomendado para agricultura e pecuária em geral

### c. Glicerina

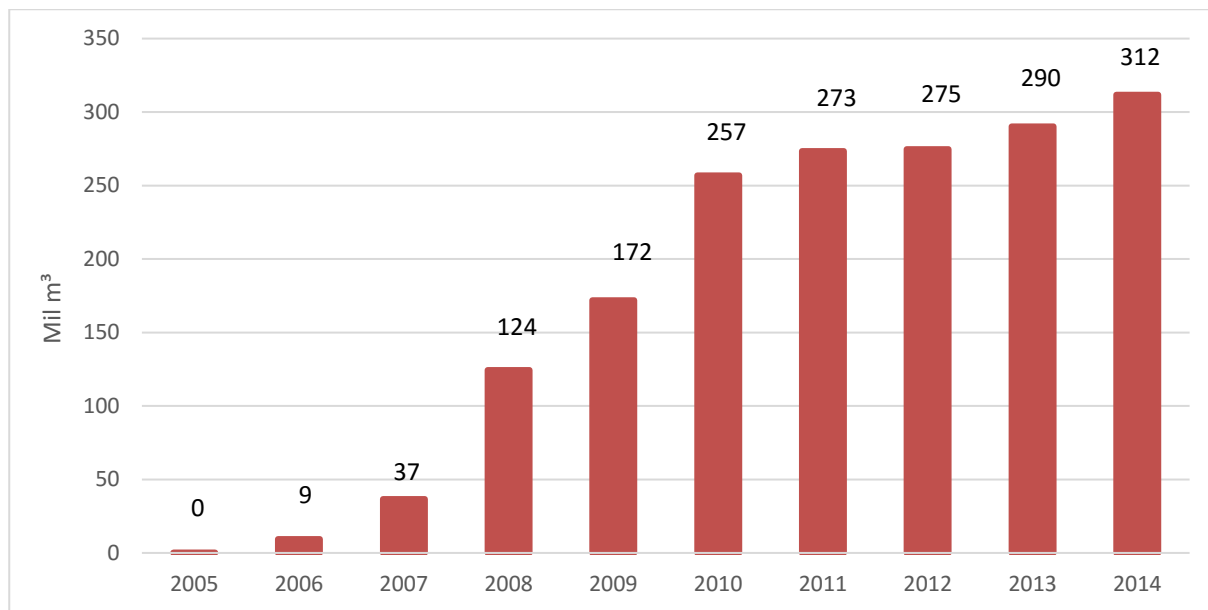
A glicerina é um tipo de poliálcool, que recebe a denominação de glicerol (1,2,3-propanotriol), na sua forma pura (FIG. 3). É um líquido incolor e inodoro, viscoso, higroscópico, de sabor doce e não tóxico. O termo glicerina é utilizado para o composto comercial com 95% ou menos de pureza (ARRUDA, RODRIGUES, FELIPE, 2006). Comumente, a glicerina é produzida por vias fermentativas ou químicas, em processos simples. Na produção de biodiesel, para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m<sup>3</sup> de glicerina (KNOTHE *et al.*, 2006).

**Figura 3 - Estrutura do glicerol**



Fonte: Infoescola, 2010. Adaptado.

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) dispõe de dados relacionados à quantidade de glicerina gerada na produção de biodiesel (B100) (GRAF. 1). Em 2013, foram gerados 290,3 10<sup>3</sup> m<sup>3</sup> de glicerina, 5,7% mais do que 2012. Em 2014, 311,8 10<sup>3</sup> m<sup>3</sup> de glicerina foram gerados em processo industrial de produção de biodiesel (ANP, 2015).

**Gráfico 1 - Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100) no Brasil - 2005-2014**

Fonte: ANP, 2015. Adaptado.

Devido a questões econômicas e ambientais relacionadas à grande quantidade de glicerina produzida e as enormes variações do preço devido ao aumento de oferta resultado do aumento da produção de biodiesel, é necessário apontar que a viabilidade comercial do biodiesel passa pelo consumo do volume de glicerina (MEDEIROS *et al.*, 2009; INFORMEAGRO, 2015; BIOMERCADO, 2016). Buscando agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel, novas aplicações tecnológicas baseadas na glicerina bruta, em larga escala, são estrategicamente importantes para o programa de biodiesel no Brasil e no mundo.

Vários estudos demonstraram o uso potencial da glicerina bruta para diversos fins, como para a produção de plásticos, aditivos para combustíveis, produção de hidrogênio e de etanol ou metanol (LEONETI, ARAGÃO-LEONETI, OLIVEIRA, 2012). No entanto, existem outras aplicações do glicerol não refinado, como seu uso na produção de ração animal (CARVALHO *et al.*, 2011), co-digestão e co-gaseificação e tratamento de resíduos (FOUNTOULAKIS, PETOUSI, MANIOS, 2010; NGHIEM *et al.*, 2014). Outro possível destino para a glicerina é sua aplicação na fertilização do solo, para fins agrícolas apesar de esta ainda ter recebido pouca atenção (CAYUELA *et al.*, 2010).

Em plântulas de soja, o uso de composto de glicerina e resíduos agrícolas como fertilizante aumentaram significativamente a massa seca da parte aérea e de raízes das plantas de soja, comparativamente à adubação convencional (SEIDEL JR. *et al.*, 2013).

A glicerina bruta oriunda do processo de produção de biodiesel utilizando hidróxido de potássio como catalisador não promoveu o crescimento da soja em comparação às fontes potássicas de cloreto de potássio (KCl) e sulfato de potássio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), mas na produção de grãos igualou-se ao KCl, porém teve uma produtividade abaixo do K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, contudo a glicerina não provocou estresse significativo ao solo, desse modo pode ser utilizada como fonte de K (HIZUKA, 2011; SILVA *et al.*, 2015).

Com o objetivo de avaliar as implicações da disposição de glicerina bruta, oriunda da produção de biodiesel utilizando hidróxido de sódio como catalisador, na fertilidade do solo e no desenvolvimento vegetal de alface, a aplicação de diferentes concentrações de glicerina bruta em vasos aumentou o teor de matéria orgânica, C-orgânico e teor de enxofre no solo com o aumento da dose. Entretanto, evidenciou-se que a aplicação de glicerina bruta no solo ocasionou redução na massa fresca e seca, número de folhas e diâmetro da alface, devido principalmente ao aumento da salinidade do solo, causado pela utilização do NaOH como catalisador na produção de biodiesel (CAIXETA, 2014).

Visto que em ambas matérias-primas, ácido húmico e glicerina, há potencial de uso na indústria agrícola como fonte de nutrientes, espera-se que a reação entre esses insumos proporcione um meio para modular a quantidade de sítios ativos, possibilitando inclusive o aumento de disponibilidade de carbono para sistemas agrícolas.

#### **d. Técnicas de caracterização**

A espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho é capaz de indicar de forma qualitativa os tipos de grupos funcionais presentes em uma substância. A interpretação dos espectros obtido neste trabalho foi baseada em duas referências (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006; PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2010). A aplicação dessa técnica no estudo de substâncias húmicas permite observar a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural de grupos funcionais que contêm oxigênio, a ocorrência de proteínas e carboidratos e o grau de pureza da amostra quanto a contaminantes inorgânicos, como argilas, metais e sais (STEVENSON, 1996; BENITES *et al.*, 1999).

A análise elementar é uma técnica que providencia informações sobre os principais elementos constituintes de uma amostra. Esta análise fornece dados referentes às porcentagens dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (CANELLAS, SANTOS, 2005).

A fluorescência de raios-X utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra sofrem ação de radiação e têm seus elétrons das camadas mais internas excitados a estados de mais alta energia. Quando estes elétrons deixam de ser excitados, em cada elemento há o decaimento desses elétrons a níveis energéticos mais estáveis. Esse decaimento energético emite energia na região de espectro dos raios-X, esse efeito é denominado fluorescência e é característico de cada elemento (SHIMADZU, 2016).

A titulação potenciométrica é uma técnica largamente aplicada e pode se basear em vários tipos de reação: neutralização ácido-base, precipitação, oxirredução e complexação. Utilizada para o estudo das características ácidas ligantes, a titulação potenciométrica descreve a titulação de grupos ácidos de uma amostra com uma base. A determinação da acidez é um importante passo na caracterização de substâncias, pois indica a quantidade e a força ácida de grupos ácidos presentes na estrutura (MESSIAS, 2004; FERNANDES, 2007).

A análise térmica é um método rápido e preciso importante no estudo de materiais complexos. É composta por diversas técnicas que envolvem variação de temperatura e auxiliam na caracterização de materiais, como para avaliar o grau de biodegradabilidade de resíduos poliméricos industriais proveniente de uma indústria de reciclagem de papelão, ou no estudo da matéria orgânica do solo para quantificar teor de umidade e de cinzas. Bastante utilizada para se determinar o perfil de degradação térmica de substâncias, auxiliam na determinação estrutural e consegue determinar parâmetros como estabilidade térmica, umidade, temperatura de fusão e diversos processos degradativos. Para os ácidos húmicos, entretanto, pelo fato de ser uma macromolécula, não possibilita através da análise térmica a identificação individual de compostos, mas parâmetros básicos como variação de massa em regiões específicas de temperatura ou cinética de degradação são frequentemente obtidos (MESSIAS, 2004; PERTUSATTI, 2007).

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de termogravimetria e de análise térmica diferencial. A termogravimetria, TG, baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. A derivada primeira da curva (DTG) resultante da variação de massa de uma amostra facilita a visualização dos diferentes estágios de degradação térmica sobrepostos na curva de perda de massa (CANEVAROLO JR., 2004; MOTHÉ, AZEVEDO, 2009)

O nitrogênio é um dos nutrientes mais demandados pela maioria das culturas sendo que sua aplicação na forma amoniacal no solo acarreta elevadas perdas por volatilização reduzindo a fertilidade de solos e prejudicando o crescimento de culturas

(MATTOS JR, CANTARELLA, QUAGGIO, 2002; CARON, GRAÇAS, CASTRO, 2015). A avaliação da capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal foi realizada através de estudo de espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel. Nesta técnica a absorção depende do número e do arranjo de elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Quando a radiação contínua passa através de um material transparente, uma porção de radiação pode ser absorvida. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia (estado fundamental) para um estado de mais alta energia (estado excitado) (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2010).





## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar novos produtos à base de glicerina e ácido húmico e avaliar suas características para potenciais uso na agricultura.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar novos produtos a partir da glicerina pura e ácido húmico em meio ácido;
- Sintetizar novos produtos a partir da glicerina bruta, obtida do processo de produção de biodiesel metílico de óleo de macaúba, e ácido húmico em meio ácido;
- Caracterizar e analisar a estrutura desses novos produtos;
- Avaliar os produtos sintetizados quanto à capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ).



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado para obtenção dos novos produtos foi o ácido húmico comercial, AH, (Agrobiológica Soluções Naturais, Leme, SP), glicerina pura (Dinâmica Química Contemporânea Ltda, Diadema, SP) e glicerina bruta. A glicerina bruta foi obtida do processo de produção de biodiesel metílico de óleo de amendôa de macaúba (Associação Comunitária dos Pequenos Produtores Rurais de Riacho Dantas e Adjacências, através da Unidade de Beneficiamento de Coco Macaúba, Montes Claros, MG).

#### 3.1 Processo de produção de biodiesel metílico de óleo de amendôa de macaúba

A produção de biodiesel foi realizada através da transesterificação do óleo de amendôa de macaúba (FIG. 4) usando metanol, por catálise homogênea, com hidróxido de potássio (KOH).

**Figura 4 - Óleo de amendôa de macaúba**



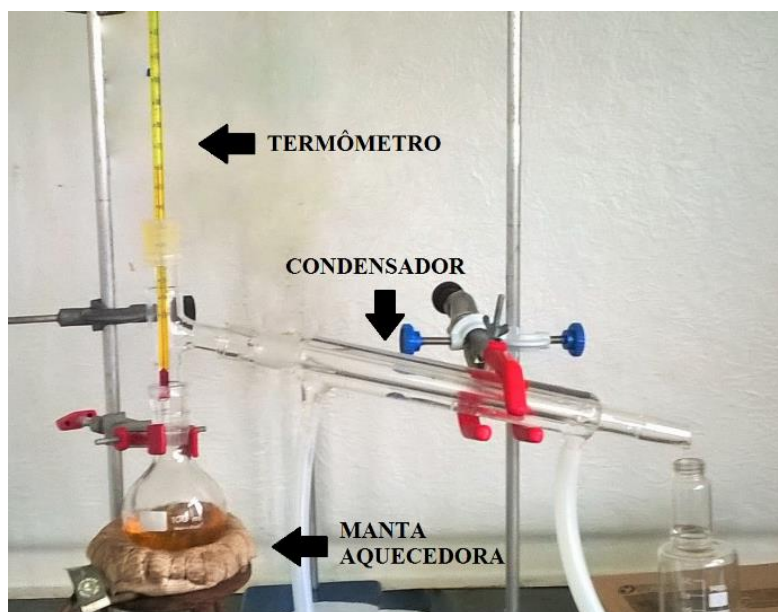
Fonte: Autor, 2015

Para a reação de transesterificação adicionou-se em um balão 200 mL de óleo de amendôa de macaúba e aqueceu-se a 60 °C, adicionou-se uma solução catalisadora contendo 2,0 g de KOH dissolvidos em 72 ml de metanol e manteve-se sob agitação, em refluxo por 90 minutos (TEIXEIRA, 2012). A síntese do biodiesel foi acompanhada por cromatografia de camada delgada.

Após o término da reação, o biodiesel foi transferido para um funil de decantação onde permaneceu por 24 horas para a separação de fases e foi então neutralizado e seco com sulfato de sódio anidro. O óleo de amêndoa de macaúba e o biodiesel sintetizado foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier.

O metanol foi destilado da glicerina bruta através de um sistema de destilação simples com controle de temperatura a 65 °C (FIG. 5).

**Figura 5 - Destilação do metanol presente na glicerina bruta**



Fonte: Autor, 2015

### 3.2 Síntese de novos produtos a partir de glicerina e ácido húmico

Os produtos foram obtidos por reação de esterificação utilizando 1 g de glicerina e 1 g de ácido húmico em 100 mL de solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico (Vetec Química Fina Ltda, Duque de Caxias, RJ), segundo método modificado descrito por Clayden *et al.* (2011). As sínteses foram conduzidas à temperatura ambiente sob agitação por 30 e 120 minutos.

Após o término das reações, ajustou-se o pH dos produtos para valores entre 6,0 e 7,0. Em seguida os produtos foram mantidos à 105 °C por 24 horas para secagem.

Os diferentes produtos obtidos foram nomeados de acordo com o processo de produção (TAB. 2). O produto sintetizado a partir de glicerina pura com 30 minutos de reação foi definido como AH\_GP30; o mesmo produto com 120 minutos de reação, AH\_GP120;

utilizando glicerina bruta e 30 minutos de reação, AH\_GB30; e finalmente, utilizando glicerina bruta e 120 minutos de reação AH\_GB120.

**Tabela 2 - Relação dos produtos sintetizados**

<b>Produtos</b>	<b>Tempo de reação (min)</b>	<b>Glicerina utilizada</b>
AH_GP30	30	Glicerina pura
AH_GP120	120	Glicerina pura
AH_GB30	30	Glicerina bruta
AH_GB120	120	Glicerina bruta

Fonte: Autor, 2015

Os produtos sintetizados foram armazenados e posteriormente caracterizados.

### **3.3 Caracterização físico-química dos produtos**

#### **3.3.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (FTIR)**

As análises foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 acoplado a um módulo para reflectância total atenuada, ATR, entre 4000 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , janela de Germânio, 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.3.2 Análise elementar**

Para a análise de nitrogênio, carbono e hidrogênio foi usado analisador elementar LECO CHNS/O, modelo TruSpec Micro, usando uma combinação de padrões para calibração, Cistina com 29,99% de C; 11,66% de N, 5,03% de H e Acetanilida com 71,09% de C, 10,36% de N e 6,71% de H. Amostras de 1,5 a 5 mg dos produtos foram incineradas a 1075 °C em tubo de quartzo, onde os gases gerados foram quantificados em detector de infravermelho. A quantidade de oxigênio foi calculada por diferença de massa com correção do teor de cinzas.

A partir dos resultados obtidos pela análise elementar, calcularam-se as razões molares atômicas:

- $\text{H/C} = \{(\% \text{H}/1) / (\% \text{C}/12)\};$
- $\text{O/C} = \{(\% \text{O}/16) / (\% \text{C}/12)\}.$

### 3.3.3 Análise de fluorescência de raios-X

As análises foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDX) modelo Shimadzu EDX-720. Mais especificamente, com o intuito de complementar a análise elementar, a fluorescência de raios-X foi realizada para verificar a presença dos elementos potássio (K), fósforo (P), enxofre (S), cálcio (Ca) e ferro (Fe) nos produtos.

### 3.3.4 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica dos produtos foi realizada através do titulador automático Tritoline 7000 da marca SI Analytics com eletrodo combinado Ag/AgCl. Diretamente na célula eletroquímica, 25,0 mg de amostra foi dispersa em 20 mL de uma solução de HCl  $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  / KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em atmosfera de N<sub>2</sub> e tituladas com solução de NaOH  $9,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  / KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  isenta de CO<sub>2</sub>.

A quantidade de grupos ácidos foi determinada através do ajuste dos dados experimentais utilizando um programa de regressão não linear (JORGE, 1994; OLIVEIRA *et al.*, 2008; GORGULHO *et al.*, 2008).

### 3.3.5 Análise térmica

O estudo termogravimétrico das amostras foi realizado no analisador termogravimétrico Perkin Elmer STA 8000. Amostras entre 2 e 5 mg dos produtos foram analisadas utilizando porta amostra de alumina no intervalo de temperatura de 40 e 900 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub> e a seguinte programação de temperatura: inicialmente isoterma de 2 minutos a 40°C em seguida aquecimento até 900°C utilizando taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e por fim uma segunda isoterma por 2 minutos a 900°C.

A derivada primeira da curva de massa foi obtida para visualizar mais facilmente a variação de massa da amostra. A temperatura *onset* foi calculada através do software Pyris Series versão 11.0.3.0470 instalado no computador acoplado ao analisador termogravimétrico Perkin Elmer STA 8000.

### 3.3.6 Ensaio de adsorção de nitrogênio amoniacal

O experimento foi realizado em duplicata, com as amostras dos produtos sem tratamento e com tratamento. O tratamento prévio das amostras consistiu na submersão das amostras em solução  $6 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico (HCl) por 15 minutos. O pré-tratamento com HCl teve como objetivo remover os componentes minerais fracamente ligados e liberar os grupos funcionais, aumentando assim o seu potencial de adsorção (FERNANDES *et al.*, 2007).

A adsorção foi realizada em temperatura ambiente sob agitação por uma hora. Foi utilizado 1% de produto na razão massa/volume de solução  $7 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ . Após o término do ensaio, o sobrenadante foi recolhido.

A quantificação de íons amônio foi determinada utilizando o método de Nessler (MÂCEDO, 2005) que consistiu na adição de 1 mL de solução  $4 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio, seguido de 1 mL do reagente de Nessler em um balão volumétrico com 50 mL do sobrenadante. O procedimento descrito também foi realizado para a solução inicial de sulfato ferroso amoniacal. Agitou-se e aguardou 30 minutos antes de proceder à leitura em 450 nm na região do ultravioleta-visível. Foram realizadas três leituras através do espectrofotômetro UV - VIS Varian Cary 50.

A curva de calibração para avaliação das quantidades de  $\text{NH}_4^+$  presentes em solução foi construída na faixa entre  $1,39 \times 10^{-3}$  a  $6,69 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$  com  $R^2$  igual a 0,9943.

A capacidade de adsorção dos produtos foi determinada pela razão da concentração inicial e final do íon amônio no sobrenadante:

$$C (\%) \text{ NH}_4^+ \text{ adsorvido} = (C_i - C_f) / C_i * 100$$

Onde:

C (%) é quantidade percentual de íon amônio adsorvido

$C_i$  é a concentração da solução inicial de sulfato ferroso amoniacal

$C_f$  é a concentração final do íon amônio no sobrenadante

Os resultados foram comparados usando o teste t de Student segundo Spiegel (1969) com nível de confiança de 90 %, sendo a estatística do teste dada pela Equação 1 (VIEIRA,2011).

$$t = \frac{\bar{X}_2 - \bar{X}_1}{\sqrt{S_p^2 \left( \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right)}} \quad (1)$$

Na Equação 1, tem-se que  $\bar{X}_1$  e  $\bar{X}_2$  são as médias de cada grupo de amostras;  $S_p^2$  é a variância ponderada, enquanto os valores de  $N_1$  e  $N_2$  são o número de indivíduos dos grupos 1 e 2, comparados pelo teste. Os graus de liberdade são determinados pela soma dos graus de liberdade de cada grupo.

O teste t, descrito acima, só deve ser aplicado quando as variâncias das populações são iguais. Para testar a hipótese de que as variâncias das duas populações analisadas são iguais, aplicou-se o teste F descrito pela Equação 2.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (2)$$

Pelo teste F verificou-se que as variâncias dos grupos VI e VIII, VI e IX, VI e X, VII e VIII, I e VI, II e VII, III e VIII foram diferentes com nível de significância de 10%. De acordo com Vieira (2011), se as variâncias são diferentes, para comparar duas médias aplica-se o teste t, na forma descrita pela Equação 3.

$$t = \frac{\bar{X}_2 - \bar{X}_1}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (3)$$

Na Equação 3, tem-se que  $\bar{X}_1$  e  $\bar{X}_2$  são as médias de cada grupo de amostras;  $s_1^2$  e  $s_2^2$  são as variâncias dos grupos 1 e 2 e os valores de  $n_1$  e  $n_2$  são o número de indivíduos dos grupos 1 e 2, comparados pelo teste. O número de graus de liberdade associado ao valor de t, que é a parte inteira do número g, é obtido pela Equação 4.

$$g = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 2}} \quad (4)$$

Onde  $s_1^2$  e  $s_2^2$  são as variâncias dos grupos 1 e 2 e os valores de  $n_1$  e  $n_2$  são o número de indivíduos dos grupos 1 e 2.

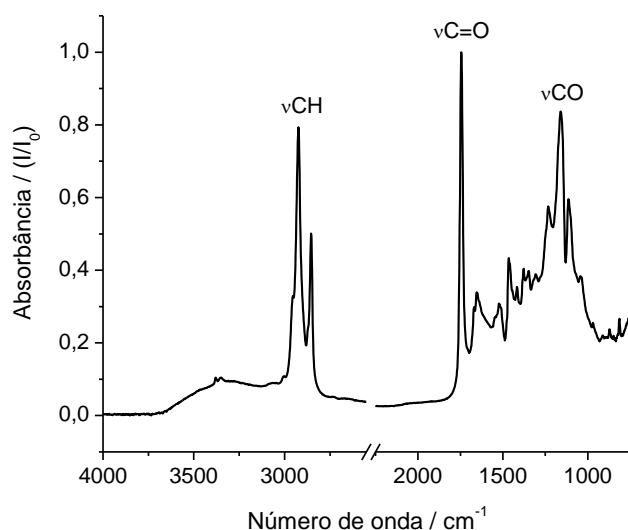


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Produção do biodiesel de amêndoa de macaúba

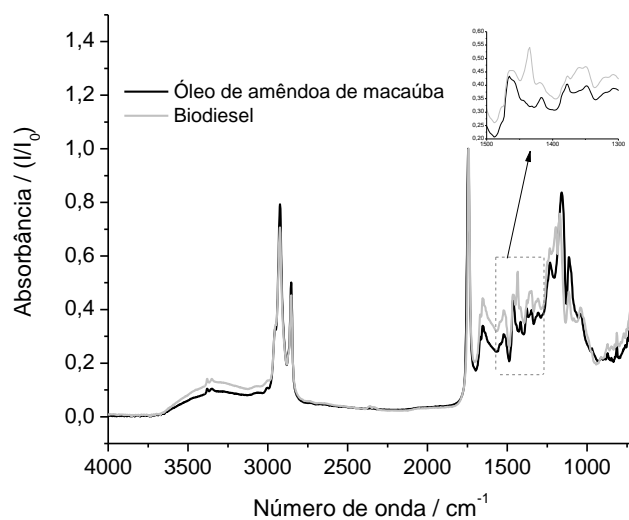
A banda de absorvância em  $2923\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento dos grupos metileno e a banda em  $2854\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento dos grupos metino. A banda de intensidade forte em  $1745\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao grupo carbonila (C=O) de éster e a absorção mais pronunciada em  $1160\text{ cm}^{-1}$  é referente à deformação axial do grupo éster (C-O) (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006; PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2010) (FIG. 6).

Figura 6 - FTIR do óleo de amêndoa de macaúba



Fonte: Autor, 2016

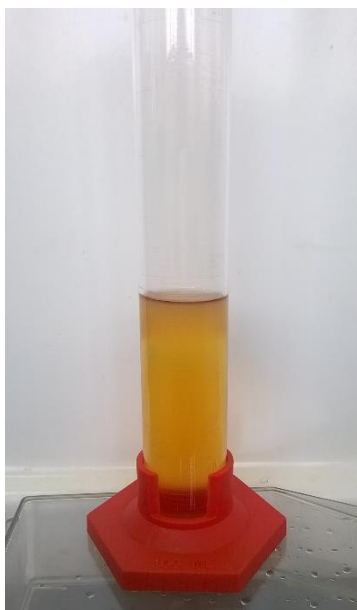
Na caracterização por espectroscopia de infravermelho do biodiesel metílico de óleo de amêndoa de macaúba (FIG. 7), observou-se um pequeno deslocamento da absorção da carbonila de éster, com estiramento em  $1741\text{ cm}^{-1}$ . As bandas de absorção referentes aos grupos metila, com estiramento em  $2954\text{ cm}^{-1}$ , e as deformações C-H de grupos  $\text{CH}_3$  em  $1434$  e  $1358\text{ cm}^{-1}$  referentes aos ésteres formados; C-H dos grupos metileno em  $2923\text{ cm}^{-1}$  e metino em  $2852\text{ cm}^{-1}$  também foram observados. Na região referente à deformação axial C-O do éster se observou absorções em  $1234$ ,  $1197$  e  $1170\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1197\text{ cm}^{-1}$  indica que houve a formação de uma nova ligação C-O, atribuída ao produto da reação de transesterificação com a formação de biodiesel (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006; PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2010).

**Figura 7 - FTIR do biodiesel metílico de macaúba**

Fonte: Autor, 2016

A transesterificação de 200 mL de óleo de amêndoa de macaúba apresentou rendimento de 85% de biodiesel, gerando 46 g de glicerina bruta (21%) com metanol residual.

A glicerina bruta (FIG. 8) obtida do processo de produção de biodiesel de óleo de macaúba foi tratada para a utilização na síntese dos novos materiais desenvolvidos nesse trabalho. Após a remoção do metanol, 29 g de glicerina bruta foi obtido.

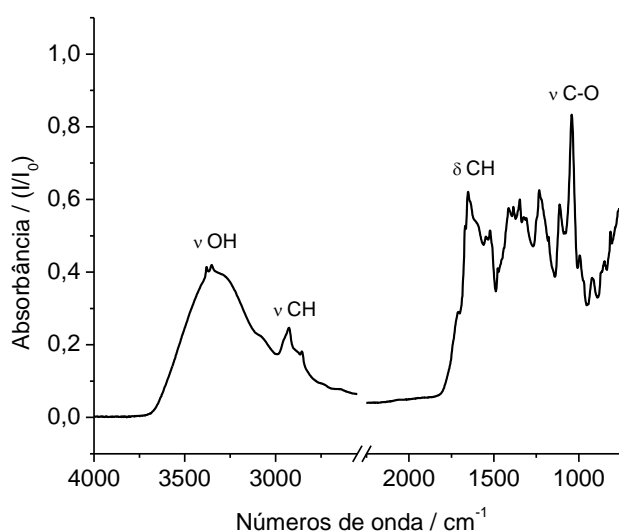
**Figura 8 - Glicerina bruta**

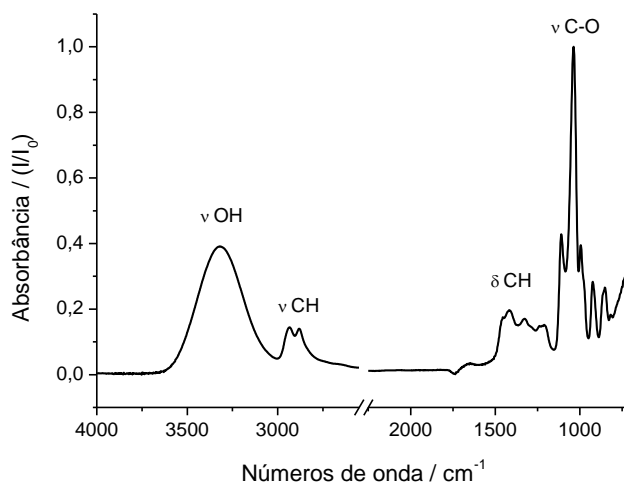
Fonte: Autor, 2016

## 4.2 Caracterização da glicerina bruta e do ácido húmico

A glicerina bruta apresentou banda larga em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento O-H com ligação de hidrogênio e dois picos sobrepostos próximos a  $3380\text{ cm}^{-1}$  e  $3351\text{ cm}^{-1}$  (FIG. 9). A absorção próxima a  $1041\text{ cm}^{-1}$  é referente aos grupos C-O e os estiramentos C-H em  $2927\text{ cm}^{-1}$  é relativo aos grupos metileno e em  $2856\text{ cm}^{-1}$  é referente aos grupos metino, mais pronunciados na glicerina bruta devido à presença do metanol e outras impurezas presentes. Mas é possível evidenciar a semelhança dos espectros entre glicerina bruta e glicerina pura (FIG. 10) devido ao aparecimento das bandas características nas mesmas regiões dos grupos C-O em  $1037\text{ cm}^{-1}$  e estiramento OH em  $3320\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos grupos álcool presentes na estrutura. Os estiramentos C-H de grupo metileno em  $2935\text{ cm}^{-1}$  e grupo metino em  $2881\text{ cm}^{-1}$  também foram observados (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006; PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2010).

Figura 9 - FTIR da glicerina bruta



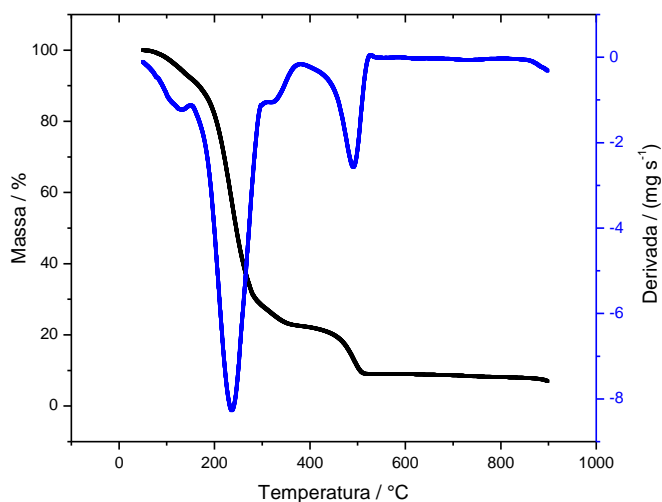
**Figura 10 - FTIR da glicerina pura**

Fonte: Autor, 2016

A glicerina bruta apresentou apenas potássio (99%) na sua composição devido ao emprego de hidróxido de potássio como catalisador na produção de biodiesel metílico de óleo de amêndoa de macaúba.

A curva da derivada primeira da massa (DTG) para a glicerina bruta indicou quatro estágios de decomposição térmica (FIG. 11). O primeiro estágio provavelmente é referente à degradação térmica do metanol ainda presente na glicerina. O segundo se refere à degradação de glicerol e os demais estágios de perda de massa são provavelmente relacionados aos resíduos provenientes da produção de biodiesel ou de moléculas provenientes da degradação térmica da glicerina e do metanol. Ao final do processo de degradação foi observado a presença de 7% de resíduo. Esse resíduo é constituído de material inorgânico, óxidos, com presença de praticamente apenas de potássio, como comprovado pelo resultado obtido na análise de fluorescência de raios-X.

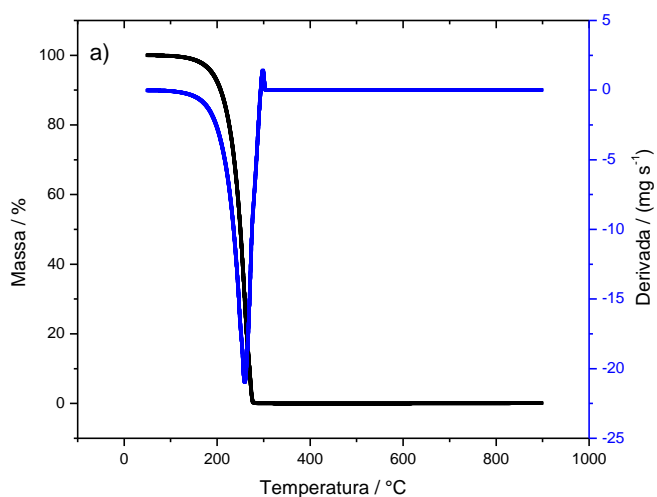
**Figura 11 - Curvas TG/DTG da glicerina bruta**



Fonte: Autor, 2016

Para a glicerina pura a curva de perda de massa indicou a presença de um único estágio de decomposição térmica com início em 200 °C, após a degradação do material não foi observado resíduo apreciável (FIG. 12).

**Figura 12 - Curvas TG/DTG da glicerina pura**

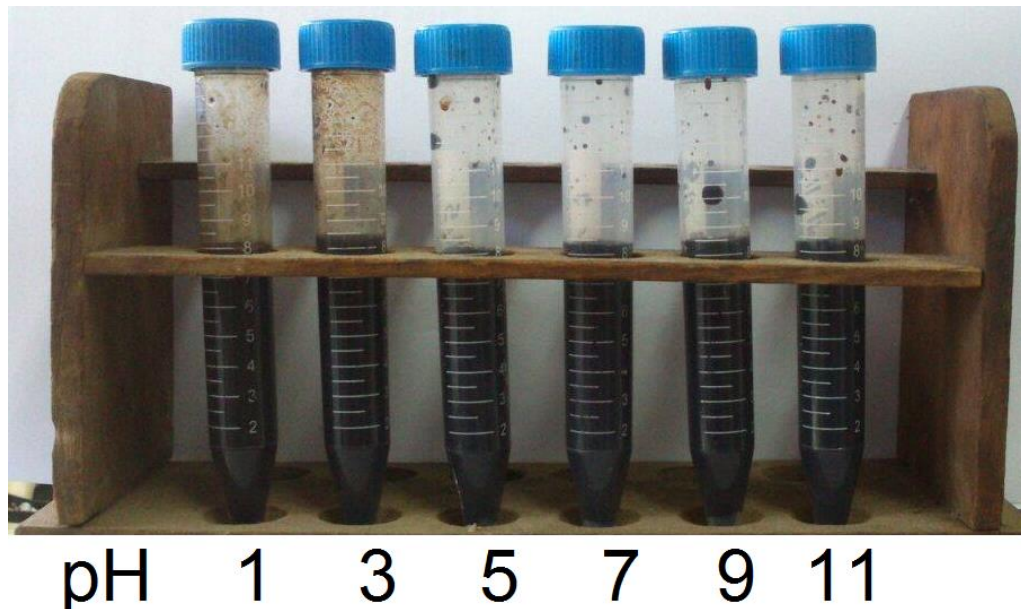


Fonte: Autor, 2015

Como o ácido húmico (AH) tem uma estrutura bastante complexa, foram realizados testes para avaliar as características do material utilizado neste trabalho. A solução

do ácido húmico em diferentes valores de pH em 1, 3, 5, 7, 9 e 11 pode ser observada na Figura 13. O ácido húmico comercial apresentou-se solúvel em todos os valores de pH analisados.

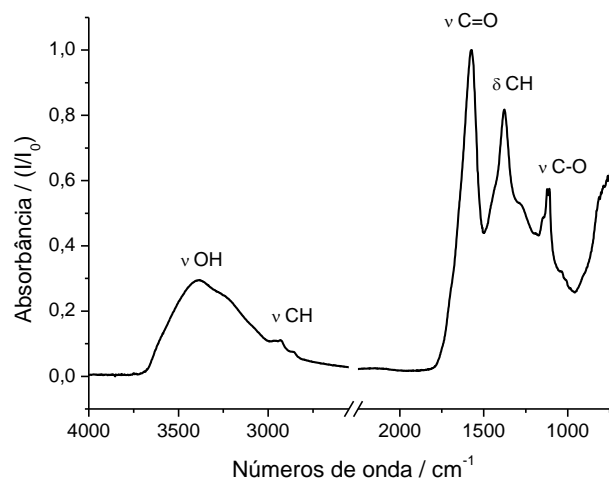
**Figura 13 - Solução do ácido húmico em diferentes pH**



Fonte: Autor, 2016

O espectro de FTIR do ácido húmico apresentou bandas características dos grupos C=O em  $1571\text{ cm}^{-1}$  e de estiramento OH em  $3384\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de grupos suscetíveis à esterificação (FIG. 14).

**Figura 14 - Espectro de FTIR do ácido húmico**



Fonte: Autor, 2016

Os espectros de infravermelho de substâncias húmicas são classificados em três tipos geral: Tipo I, II e III. O Tipo I são aqueles geralmente típicos dos ácidos húmicos, onde são evidenciadas bandas fortes e evidentes próximas de 3400, 2900, 1720, 1600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros do tipo II são característicos de ácidos fúlvicos (moléculas húmicas de menor massa molecular) e, além dessas absorções, apresentam uma absorção muito intensa em 1720  $\text{cm}^{-1}$ . O Tipo III apresentam no espectro de FTIR as mesmas absorções características dos espectros do tipo I, porém a absorção em 2900  $\text{cm}^{-1}$  é mais intensa e, além disso, ocorre o aparecimento de uma absorção forte em 1540  $\text{cm}^{-1}$  (STEVENSON E GOH, 1971).

Para o ácido húmico comercial, o espectro apresentou as bandas típicas do tipo I referenciadas em 3400, 2900, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Na região entre 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  se observa a presença de banda forte e larga centrada em aproximadamente 3380  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento dos grupos hidroxila em ligação de hidrogênio característico de COOH. Os estiramentos dos grupos metilênicos e metila ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) estão presentes entre 3000 – 2840  $\text{cm}^{-1}$ , além da absorção de grande intensidade em 1570  $\text{cm}^{-1}$ , o que sugere a presença de diferentes grupos carboxilatos.

Era esperada a verificação de grupos aromáticos devido à presença de grupos fenólicos nos AH, conforme descrito na literatura (CASTILHOS *et al.*, 2008; BRIGHENTI, E. L. REIS, C. REIS, 2010), mas pela caracterização por FTIR viu-se que a presença de grupos alifáticos é mais expressiva no AH utilizado neste trabalho.

O AH é composto por 64% de carbono, 1% de nitrogênio, 8% de hidrogênio e 27% de oxigênio (TAB. 3). Através das razões atômicas molares pôde-se inferir algumas observações sobre a estrutura do AH. A Uma grande quantidade de hidrogênio relacionada à presença de carbono na amostra (razão H/C) indica que a presença de grupos alifáticos é superior à presença de grupos aromáticos na estrutura, o que corrobora os resultados obtidos no espectro de FTIR que não indicou bandas referentes à grupos fenólicos, normalmente presentes em ácidos húmicos.

**Tabela 3 - Teores de CHNO e razões atômicas H/C, O/C, C/N para o AH**

Material	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	H/C	O/C
AH	1	64	8	27	1,60	0,31

Fonte: Autor, 2016

O AH comercial apresentou uma quantidade relativa expressiva de potássio além da presença de enxofre, cálcio e ferro (TAB. 4).

**Tabela 4 - Teores de K, P, S, Ca e Fe**

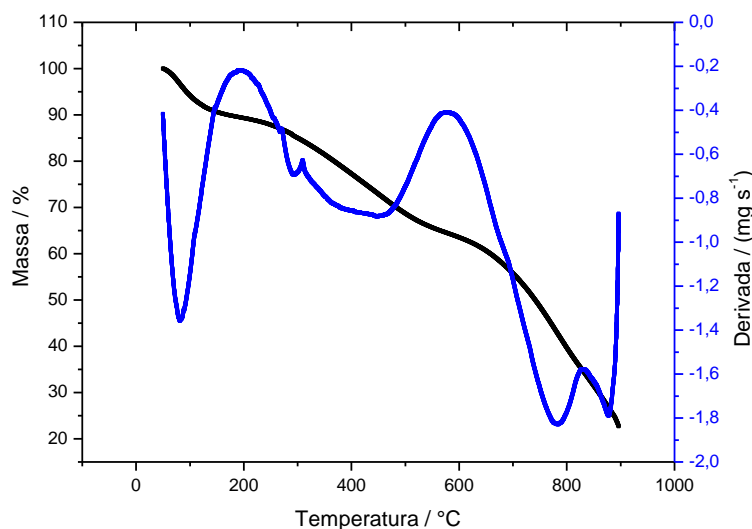
Material	K (%)	P (%)	S (%)	Ca (%)	Fe (%)
AH	86	-	1	9	3

Fonte: Autor, 2016

Nota: Potássio (K), fósforo (P), enxofre (S), cálcio (Ca) e ferro (Fe).

A caracterização por termogravimetria sob atmosfera N<sub>2</sub> do AH mostrou um perfil de decomposição térmica com três eventos de decomposição similares aos relatados como típicos para ácidos húmicos (SCHNITZER, HOFFMAN, 1965; SHURYGINA *et al.*, 1971; FRANCIOSO *et al.*, 2005). Nas curvas TG/DTG para o AH o primeiro evento em temperaturas mais baixas se dá devido à desidratação do material, o segundo evento de decomposição que ocorre entre 200 – 400 °C é relacionado como a degradação de estruturas hidroxiladas alifáticas e descarboxilação de grupos ácidos, enquanto o evento entre 600 – 800 °C é definido como a degradação dos núcleos aromáticos presentes (FIG.15).

**Figura 15 - Curvas TG/DTG do AH**



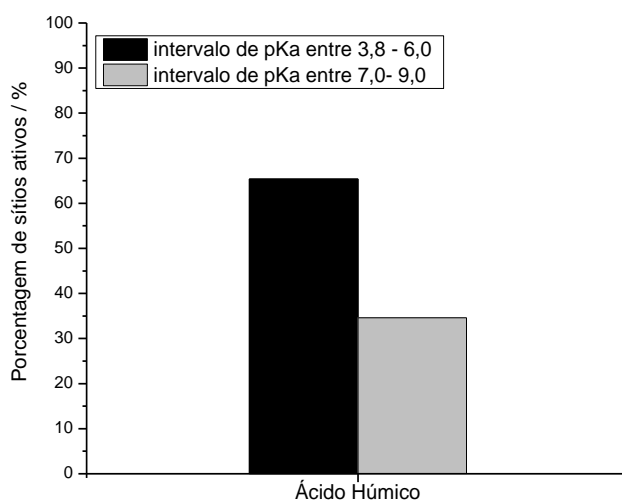
Fonte: Autor, 2015



O primeiro estágio para o AH apresentou perda de massa de 10% em temperatura próxima a 120 °C devido à desidratação. No segundo estágio, a temperatura *onset* (280 °C) apresentou uma degradação térmica de 30% em massa. Essa perda está relacionada aos grupamentos alifáticos presentes na estrutura. O terceiro estágio, relacionado a degradação térmica do núcleo aromático, apresentou 22% de perda de massa (FIG. 15). Esses resultados sugerem que o AH utilizado é um material com baixas quantidades de grupos aromáticos, resultado observado por análise elementar e pelo espectro de infravermelho. A quantidade de 38% de resíduo inorgânico após o processo de decomposição térmica é composta, principalmente, por potássio, cálcio e ferro.

A acidez total dos grupamentos funcionais das substâncias húmicas pode ser calculada por meio do somatório dos grupamentos carboxílicos e fenólicos. A força da acidez depende da natureza do grupo funcional reativo envolvido e da conformação estrutural do grupamento na molécula, mas de uma forma geral, O-H de grupos carboxílicos dissociam em valores de pH menores que hidroxilas de grupos fenólicos (SILVA E MENDONÇA, 2007; SANTOS *et al.*, 2008). O ácido húmico apresentou 65 % de sítios ativos de  $pK_a$  até 6,0 e 35% de sítios ativos com  $pK_a$  acima de 7,0 indicando uma quantidade maior de sítios ativos provenientes de grupos carboxílicos do que de grupamentos fenólicos (GRAF. 2).

**Gráfico 2 - Quantidade de sítios ativos em diferentes valores de  $pK_a$**

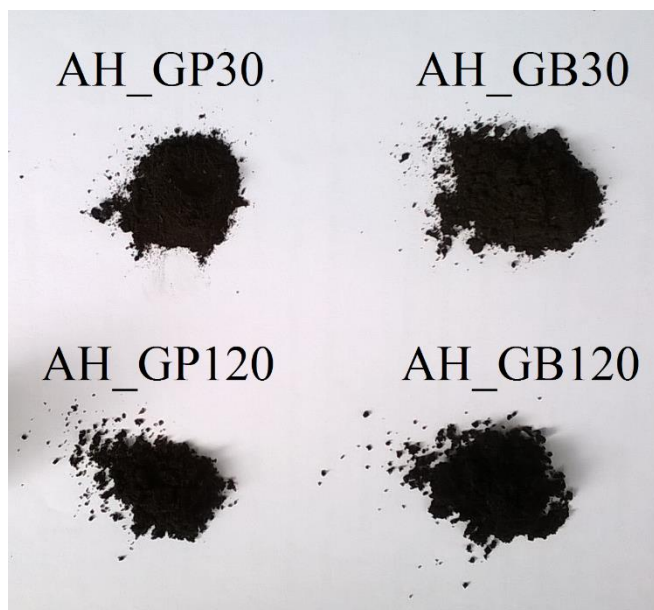


Fonte: Autor, 2015

### 4.3 Síntese de novos produtos a partir de ácido húmico e glicerina

A modificação estrutural do ácido húmico em diferentes tempos de reação por glicerina pura (AH\_GP30 e AH\_GP120) e por glicerina bruta (AH\_GB30 e AH\_GB120) originou quatro novos produtos na forma de pó (FIG. 16).

Figura 16 - Materiais produzidos em pó



Fonte: Autor, 2015

A influência do tempo de reação sobre os materiais produzidos pode ser observada por meio da avaliação dos produtos em diferentes valores de pH (FIG. 17). Os produtos em solução aquosa em pH 1, 3, 5, 7, 9 e 11 apresentaram uma solubilidade maior com o aumento do pH. Os produtos AH\_GB30, AH\_GP30 e AH\_GB120 em pH acima de 3,0 já estão parcialmente em solução, sendo que o AH\_GP120 foi completamente solúvel nas faixas de pH avaliadas.

**Figura 17 - Fotografia dos materiais produzidos em solução aquosa de diferentes pH (A) AH\_GP30; (B) AH\_GB30; (C) AH\_GP120; (D) AH\_GB120**



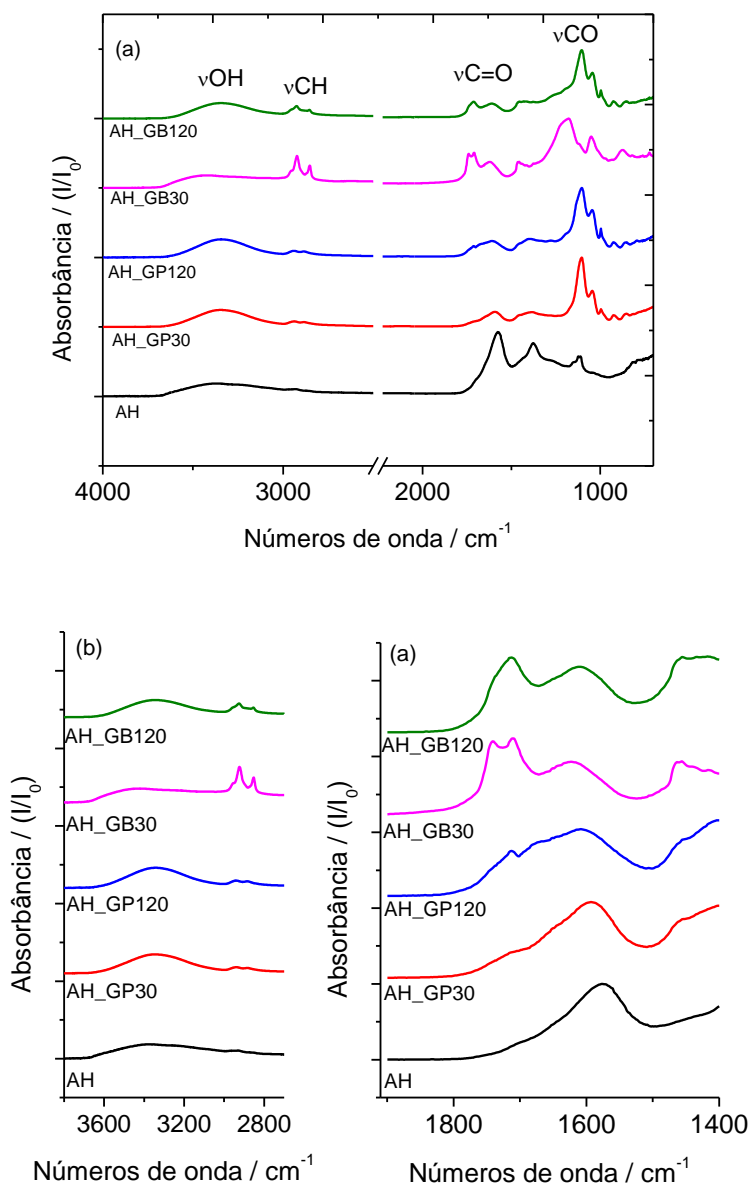
Fonte: Autor, 2016

#### **4.4 Caracterização dos novos produtos sintetizados a partir de ácido húmico e glicerina**

Considerando que o ácido húmico utilizado é do Tipo I, segundo classificação proposta por Stevenson e Goh (1971), as modificações realizadas após a reação entre o AH e a glicerina pura, e entre o AH e a glicerina bruta deram origem a materiais com diferentes características químicas.

Nos espectros dos produtos sintetizados (FIG.18), especificamente na região entre 1400 e 1900  $\text{cm}^{-1}$  (FIG. 18c) se observam modificações estruturais bastante robustas na banda característica da carbonila, sendo verificado o surgimento de bandas próximas a 1720  $\text{cm}^{-1}$ , características de carbonila de grupo éster (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006; PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 2010), inexistente no ácido húmico. Esse resultado comprova a efetividade da reação e indica que nos produtos utilizando glicerina pura e no produto utilizando glicerina bruta foi observado apenas um tipo de banda referente a éster comum em todos os espectros, a banda em 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda indica a formação de ésteres de glicerol.

Figura 18 - Espectro FTIR dos produtos



Fonte: Autor, 2015

Nota: Espectro FTIR na região entre (a) 4000 e 700 cm⁻¹; (b) 3800 e 2700 cm⁻¹; (c) 1900 e 1400 cm⁻¹

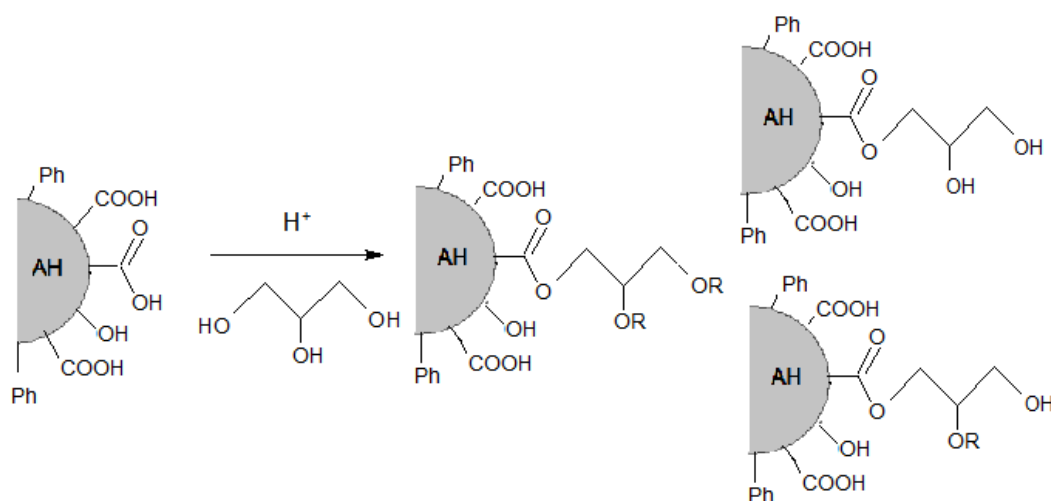
A modificação da banda relativa ao estiramento dos grupos hidroxilados nos produtos (região entre 3500-3000 cm⁻¹) demonstra que a reação com glicerina modifica os tipos de hidroxilas presentes no produto (FIG. 18b). A intensidade relativa entre os estiramentos dos grupos hidroxila e dos grupos C-H também foi analisada, indicando que há uma clara diminuição dos grupos hidroxílicos em relação a grupos alifáticos no produto AH\_GB30. O fato dos seguimentos alifáticos serem muito mais presentes que o grupo hidroxílico sugere que este produto apresente redução no seu caráter hidrofílico.

Nos produtos AH\_GP120 e AH\_GB120 há aumento de formação do grupo éster de glicerol, uma vez que em ambos produtos a banda mais intensa ocorre em  $1720\text{ cm}^{-1}$ . A utilização de glicerina bruta levou à formação de pelo menos dois diferentes grupos éster, que apresenta bandas na região entre  $1740\text{ cm}^{-1}$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$  (FIG. 18c). A banda em  $1740\text{ cm}^{-1}$  aparece devido à reação com o metanol ainda presente no meio, resíduo da produção de biodiesel. Com a presença de metanol, há concorrência entre os diferentes tipos de álcool presentes e, portanto, formação de ésteres metílicos. Esta banda é observada principalmente no AH\_GB30, enquanto a banda centrada em  $1710\text{ cm}^{-1}$  se refere ao deslocamento da banda dos ésteres de glicerol, devido à absorção de diferentes tipos de carbonila na região estudada.

Mesmo utilizando glicerina bruta como insumo, no produto AH\_GB120, verificou-se, principalmente, a produção de ésteres de glicerol. Esse resultado indicou que maiores tempos de reação levaram a formação de reações de transesterificação entre os ésteres metílicos e o glicerol presente, formando preferencialmente produtos com ésteres de glicerol em tempos maiores de reação.

Todos os novos produtos ainda exibem as absorções de estiramento de hidroxila em ligação de hidrogênio ( $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) e grupos carbonila de ácidos carboxílicos, inicialmente presentes no AH, em  $1610\text{ cm}^{-1}$ . Isto indicou que os sítios de ácido carboxílico, mesmo após a reação de esterificação ainda são presentes independente da origem da glicerina utilizada, conforme esquematizado na Figura 19.

**Figura 19 - Esquema de reação de esterificação**



Fonte: Autor, 2016

Uma importante análise referente aos dados obtidos na análise elementar são as razões entre os teores de CHNO, uma vez que elas podem fornecer informações importantes

referentes às propriedades químicas da amostra. As razões molares atômicas auxiliam a entender as modificações estruturais provenientes da introdução de glicerina na cadeia do ácido húmico. A razão H/C é considerada como índice de aromaticidade e a razão atômica O/C permite estimar a abundância de oxigênio contido em grupos funcionais (DEIANA *et al.*, 1990 *apud* GUIMARAES, 1997 e CUNHA *et al.*, 2007).

O AH comercial utilizado na síntese dos produtos apresentou 64 % de carbono e 27 % de oxigênio na sua composição. Quando modificado com glicerina pura, apresentou diminuição proporcional de carbono e aumento da quantidade de oxigênio (TAB. 5). Este resultado mostra dependência do tempo no processo de esterificação utilizando glicerina pura. Ao utilizar glicerina bruta, o perfil de reação é diferente. Neste caso, a presença do metanol residual do processo de produção de biodiesel é capaz de preferencialmente produzir ésteres metílicos, como foi observado por FTIR. Esse resultado corrobora com a forte redução da razão O/C para o produto AH\_GB30 como mostrado no Gráfico 3.

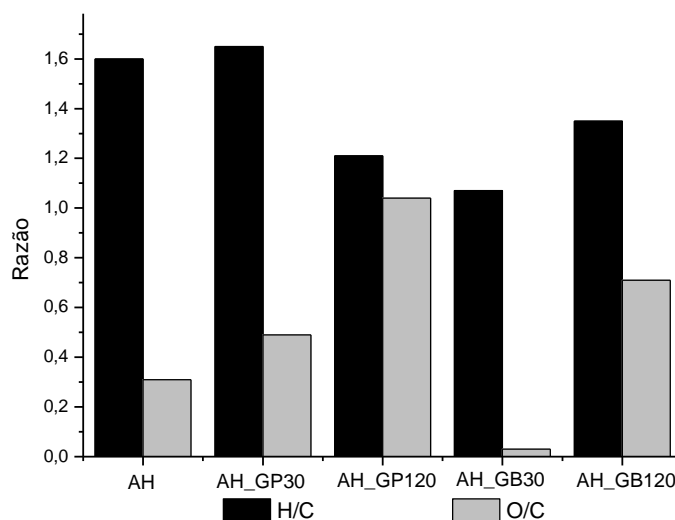
**Tabela 5 - Teores de CHNO e razões H/C e O/C**

<b>Produtos</b>	<b>N (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>H/C</b>	<b>O/C</b>
AH	1	64	8	27	1,60	0,31
AH_GP30	3	54	7	36	1,65	0,49
AH_GP120	3	39	4	54	1,21	1,04
AH_GB30	2	86	8	4	1,07	0,03
AH_GB120	3	47	5	45	1,35	0,71

Fonte: Autor, 2015

O aumento de oxigênio nos produtos é devido à formação de ésteres contendo glicerol, que pode ser melhor observado pelo aumento da razão O/C (GRAF. 3). Isto ocorre utilizando glicerina pura e também com glicerina bruta quando a reação foi realizada com 120 minutos. O aumento da quantidade de oxigênio devido a incorporação de grupos glicerol nas cadeias dos AH modificados, reforça a tese de que há um processo de transesterificação entre os grupos ésteres metílicos e os grupos ésteres contendo glicerol, aumentando a razão O/C e também a absorção em  $1710\text{ cm}^{-1}$  no espectro FTIR para o produto AH\_GB120. Possivelmente, a presença do grupo éster metílico no AH\_GB120 conduz a uma razão H/C maior que a observada no produto AH\_GP120.

Gráfico 3 - Razões atômicas H/C e O/C



Fonte: Autor, 2015

Razão maior que 1,0 na relação H/C indica que a quantidade de carbonos alifáticos é superior à presença de carbonos aromáticos na estrutura e a magnitude da relação H/C pode ser usada para uma avaliação indireta das propriedades estruturais de substâncias húmicas, além de inferências sobre a qualidade e o uso do solo (CANELLAS E SANTOS, 2005). Ácidos húmicos extraídos de solos de altitude no Brasil apresentaram razão H/C menor em comparação com amostras de referência indicando elevada aromaticidade nos ácidos húmicos extraídos de solos (BENITES *et al.*, 2005). O copolímero a partir de ácido húmico e poliestireno mostrou diminuição da razão H/C, consistente com o aumento da aromaticidade promovido pela introdução de poliestireno na cadeia do ácido húmico (C. YANG *et al.*, 2014). Contrário a esses resultados que apresentaram aumento na aromaticidade dos materiais estudados, os resultados observados neste trabalho indicaram a menor presença de grupos aromáticos e razão H/C maior que 1,0 para todos os produtos.

O aumento na quantidade de oxigênio e a presença superior de carbonos alifáticos na estrutura resulta em uma estrutura não condensada favorecendo a biodegradabilidade dos produtos.

A utilização de ácido sulfúrico como catalisador nas sínteses forneceu uma quantidade relativa superior de enxofre nos produtos. Em ambas reações com glicerina pura e glicerina bruta, o aumento no tempo de reação aumentou a disponibilidade de potássio proporcional à redução de enxofre. Os maiores teores de potássio nos produtos AH\_GB30 e AH\_GB120 em comparação com os produtos sintetizados a partir de glicerina pura é

originário da glicerina bruta, insumo que também apresenta potássio na sua composição (TAB. 6).

**Tabela 6 - Teores de K, P, S, Ca e Fe**

<b>Produtos</b>	<b>K (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>Fe (%)</b>
AH	86,00	-	1,53	9,01	3,16
AH_GP30	11,71	-	87,97		0,32
AH_GP120	38,40	-	54,43	4,83	2,24
AH_GB30	16,70	2,13	80,28		0,28
AH_GB120	47,58	0,81	46,22	3,58	1,82

Fonte: Autor, 2016

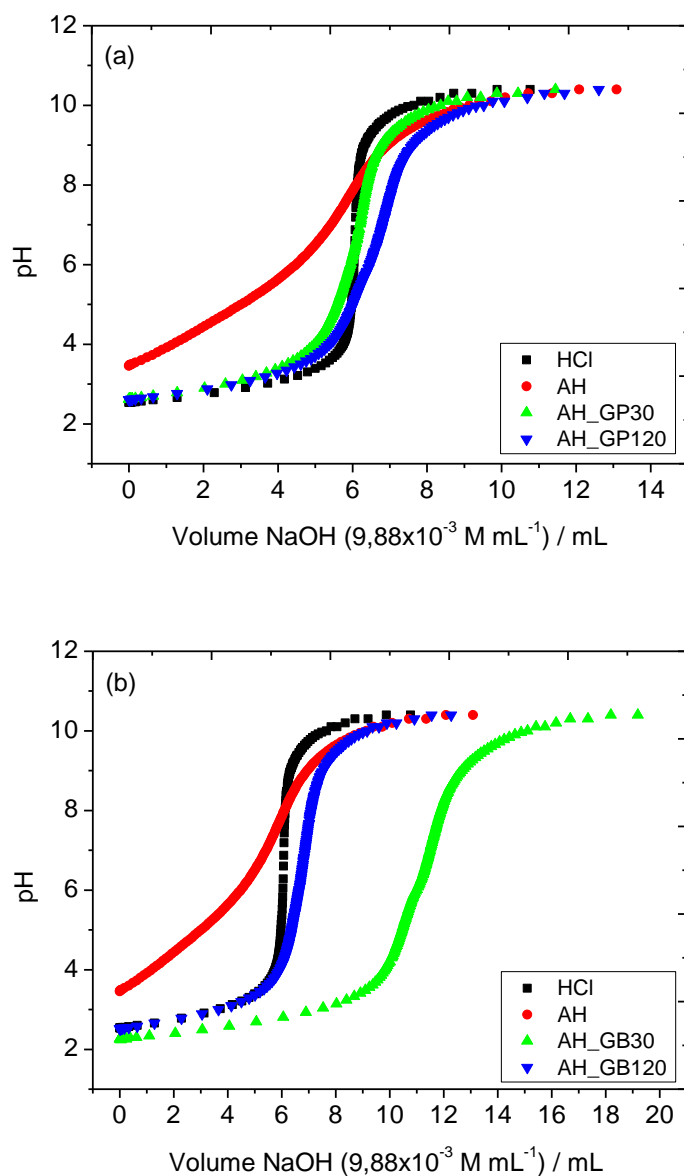
Nota: Potássio (K); fósforo (P); enxofre (S); cálcio (Ca) e ferro (Fe).

A reação de grupos funcionais da matéria orgânica com cátions como potássio é fundamental para o crescimento e desenvolvimento de plantas. As substâncias húmicas possuem determinada superfície de troca e são um dos principais coloides responsáveis pela capacidade de troca de cátions (CTC) dos solos. A CTC dos solos representa a graduação da capacidade de liberação de vários nutrientes, favorecendo a manutenção da fertilidade por um prolongado período e reduzindo ou evitando a ocorrência de efeitos tóxicos da aplicação de fertilizantes. A capacidade de interagir com íons metálicos para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais se deve ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, como carboxilas e hidroxilas fenólicas. A dissociação de prótons (dependente de pH) presentes nos grupamentos funcionais é que determina as propriedades ácidas do material (SCHNITZER, 1986 *apud* ARAUJO, 2004; PERTUSATTI, 2007; RONQUIM, 2010).

As curvas de titulação potenciométrica de ácidos húmicos são geralmente de formato sigmoidal, sugerindo um caráter aparentemente monobásico. Isto é devido à dificuldade de se distinguir por titulação os dois grandes grupos funcionais que são os grupos carboxílicos e fenólicos porque a dissociação de prótons dos dois grupos se sobrepõem (SCHNITZER E KHAN, 1978). A curva observada para o AH (FIG. 20) apresenta uma larga zona tampão, indicando uma maior concentração de sítios ácidos do que os produtos sintetizados a partir de glicerina pura (FIG. 20a). A zona tampão do AH\_GB30 indicou um número de sítios ácidos duas vezes maior que AH\_GB120, mas ainda menor que a quantidade de sítios ácidos do AH (FIG. 20b).



Figura 20 - Curvas de titulação potenciométrica do (a) AH, AH\_GP30 e AH\_GP120 e (b) AH, AH\_GB30 e AH\_GB120



Fonte: Autor, 2015

A modificação estrutural do AH, inicialmente com uma acidez de  $2,92 \text{ mmol g}^{-1}$ , produziu uma diminuição na acidez total de todos os produtos (TAB. 7). A introdução de glicerina na cadeia do ácido húmico promoveu a diminuição de grupos carboxílicos, que, conseqüentemente, reduziu o número de sítios ativos para todos os produtos, mas a esterificação desses grupos por glicerina, que possui radicais OH, mostra que os produtos

desenvolvidos ainda apresentam grupos reativos que são capazes de interagir com cátions no solo.

O aumento no tempo de reação promoveu uma maior interação entre o AH e glicerina pura, aumentando o valor da acidez total para o AH\_GP120 em relação ao AH\_GP30. O produto AH\_GB30 apresentou um maior número de sítios ativos, indicando que devido ao curto tempo de síntese, a reação não foi completa conservando os sítios provenientes de ácidos carboxílicos no produto. Em comparação, o AH\_GB120 apresentou praticamente a mesma concentração de sítios ativos que o AH\_GP30, mas com uma distribuição de força ácida diferente.

Tabela 7 - Quantidade de grupos ácidos em intervalos de pK<sub>a</sub>

Produtos	Quantidade de grupos funcionais / (mmol g <sup>-1</sup> )				Total de sítios ativos
	3,8 – 4,5	5,7 – 6,0	7,1 –7,7	9,0 – 9,3	
AH	1,13	0,778	0,381	0,627	2,92
AH_GP30	0,235	0,162	0,080	0,205	0,68
AH_GP120	0,309	0,258	0,132	0,323	1,02
AH_GB30	0,224	0,415	0,192	0,666	1,50
AH_GB120	0,129	0,157	0,112	0,276	0,67

Fonte: Autor, 2015

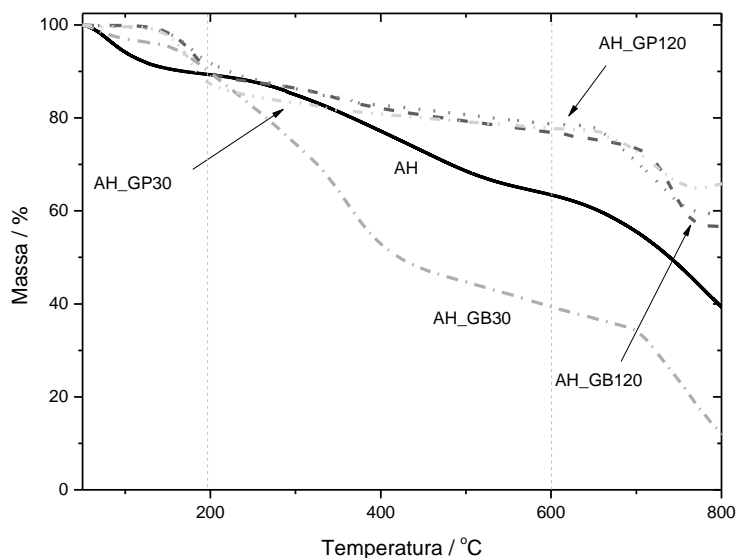
Se grupos de superfície são esperados para exibir força ácida similar à de estruturas similares de ácidos orgânicos, a força ácida de vários grupos orgânicos pode ser referenciada para estimar a estrutura química da superfície de ácidos húmicos (AH). A força ácida de ácidos carboxílicos como ácido benzoico, ácido toluico e outros ácidos carboxílicos aromáticos apresenta um pK<sub>a</sub> próximo a 5,0. Grupos hidroxilados alifáticos (pK<sub>a</sub> ~ 16,0) e fenólicos (pK<sub>a</sub> ~ 9,0 a 10,0) têm uma força ácida menor, ou seja, altos valores de pK<sub>a</sub> (MESQUITA, MARTELLI, GORGULHO, 2006). Estas considerações sugerem que os grupos ácidos do AH e dos produtos podem ser classificados em dois grupos: ácidos fortes (para valores de pK<sub>a</sub> abaixo de 6,0) composto por grupos carboxílicos e ácidos fracos (com pK<sub>a</sub> próximo de 9,0) compreendendo os grupos hidroxilados. Entretanto, resultados dependentes dos métodos de troca iônica e valores de pK<sub>a</sub> devem ser interpretados com cautela. Ácidos policarboxílicos, por exemplo, exibem um número constante de dissociação

que diminui com a subsequente dissociação de prótons. Já os grupos fenólicos substituídos são mais fortemente dissociados em comparação com um componente fenólico não substituído dependente do grupo de substituição. Além disso, alguns grupos podem não ser reativos devido à ligação de hidrogênio ou impedimento estérico (STEVENSON, 1996).

Em todos os produtos obtidos, houve uma redução de grupos carboxílicos, em relação aos ácidos fracos presentes no AH, identificados pelos valores dos grupos funcionais presentes no intervalo de  $pK_a$  até 6,0. O aumento de grupos funcionais no intervalo de  $pK_a$  9,0 – 9,3 em relação à quantidade de grupos no intervalo de  $pK_a$  entre 5,7 – 6,0 em cada material estudado pode ser atribuído ao aumento de grupos hidroxilados provenientes da formação de ésteres contendo glicerol. Este resultado corrobora com os resultados obtidos por FTIR que mostrou um aumento na banda pertencente aos grupos hidroxilados presentes na estrutura e aparição de bandas características de carbonila provenientes da formação de grupos éster. Considerando as fontes de glicerina utilizadas pôde-se notar que, nos produtos sintetizados com glicerina pura, o aumento do tempo de reação promoveu um aumento de grupos funcionais com  $pK_a$  próximo de 9,0. O uso de glicerina bruta em curto tempo de reação favoreceu uma maior quantidade de sítios ativos de  $pK_a$  próximo de 5,0 proveniente de grupos carboxílicos que não reagiram no processo. A utilização de ácido sulfúrico como catalisador nas sínteses também pode ter favorecido a complexação de grupos sulfatos na estrutura dos produtos, sendo que estes podem agir como sítios ativos dependentes do pH do meio.

A caracterização por análise térmica para os materiais mostra um perfil de decomposição térmica com três diferentes estágios sob atmosfera de  $N_2$  similarmente ao encontrado no estudo do ácido húmico (FIG. 21). O primeiro evento ocorre em temperaturas abaixo de 120 °C devido à desidratação do material, o segundo evento de decomposição em 200–400 °C é relatado como a degradação de estruturas hidroxiladas alifáticas e descarboxilação de grupos ácidos, enquanto o intervalo entre 600-800 °C é definido como a degradação do núcleo aromático e quebra de ligações C-C (SCHNITZER, HOFFMAN, 1965; SHURYGINA *et al.*, 1971; FRANCIOSO *et al.*, 2005).

**Figura 21 - Curva TG do AH e dos produtos desenvolvidos a partir de glicerina e ácido húmico**



Fonte: Autor, 2015

O primeiro estágio para o AH apresentou uma perda de massa aproximada de 10% em temperaturas abaixo de 120 °C devido à desidratação. Os produtos da modificação estrutural do AH apresentaram uma grande estabilidade térmica, visto que a perda de massa por desidratação ocorreu em temperaturas maiores para todos os produtos em comparação com o AH (TAB. 8). A presença de água fortemente ligada sugere que todos os produtos apresentam uma capacidade de retenção de água superior comparado ao ácido húmico comercial.

No segundo estágio, a temperatura *onset* mostra uma degradação térmica lenta para os produtos a partir de glicerina pura e AH\_GB120. Apenas AH\_GB30 apresentou uma perda de massa alta comparada aos outros produtos. No terceiro evento todos os produtos apresentaram uma perda de massa pequena comparada ao AH, o que significa que todas as reações foram bem-sucedidas em produzir modificações significantes no AH sintetizando produtos com baixas quantidades de grupos aromáticos. Entretanto, o uso de glicerina bruta (com metanol residual) foi capaz de proteger os grupos aromáticos após as reações. O AH\_GB120 foi capaz de preservar, no produto final, pelo menos 17,5% de grupos aromáticos enquanto que a reação utilizando glicerina pura preservou menos de 10% de grupos aromáticos.

**Tabela 8 - Temperatura *onset* nos diferentes estágios de degradação térmica**

<b>Produtos</b>	<b>T<sub>onset</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Perda de</b> <b>massa (%)</b>	<b>T<sub>onset</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Perda de</b> <b>massa (%)</b>	<b>T<sub>onset</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Perda de</b> <b>massa (%)</b>	<b>Cinzas</b> <b>(%)</b>
AH	122	10,3	280	22,3	681	37,4	38,7
AH_GP30	151	9,9	356	5,9	660	9,5	63,2
AH_GP120	146	6,2	254	6,7	649	9,8	59,4
AH_GB30	166	8,7	345	25,2	710	23,2	11,3
AH_GB120	148	9,6	309	7,8	707	17,5	56,2

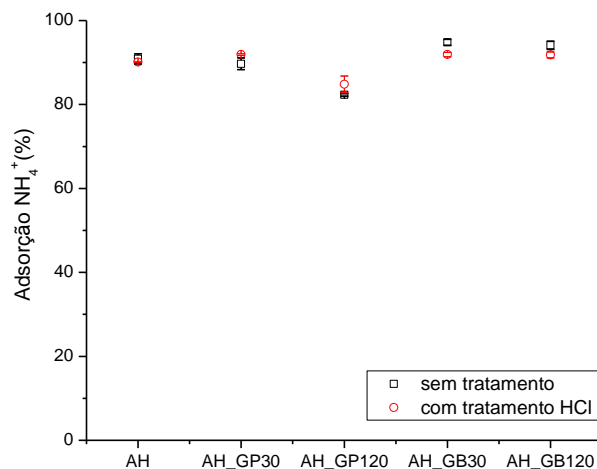
Fonte: Autor, 2015.

Nota: Temperatura *onset* (T<sub>onset</sub>) é obtida pela extrapolação de duas retas na curva de variação de massa e determina o início do processo de degradação.

Os produtos da modificação com glicerina pura e AH\_GB120 apresentaram um teor de cinzas maior que AH. Isto indica que a introdução de glicerina nos produtos aumentou o teor de resíduo inorgânico depois do processo de degradação térmica. O uso de glicerina bruta conduziu a um perfil dependente do tempo de reação. Na reação de 30 minutos utilizando glicerina bruta obteve-se um produto com grande quantidade de segmento orgânico, 88,7% enquanto que na reação de 120 minutos obteve-se um produto similar aos produtos sintetizados a partir de glicerina pura, com aproximadamente 60% de resíduo inorgânico.

#### **4.5 Avaliação da capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

A capacidade de adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dos produtos sintetizados a partir de ácido húmico comercial e os diferentes tipos de glicerina utilizada é devido, principalmente, à presença de hidroxilas e grupos carboxílicos. Todos os produtos apresentaram capacidade de adsorver o íon amônio em proporções próximas de 90%, semelhante à capacidade de adsorção do ácido húmico comercial (GRAF. 4).

**Gráfico 4 - Adsorção de  $\text{NH}_4^+$  pelos produtos**

Fonte: Autor, 2016

Os resultados obtidos pela média e desvio padrão da quantidade de nitrogênio amoniacal adsorvido para cada produto foram designados como grupos I a X (TAB. 9).

**Tabela 9 - Média da quantidade adsorvida de  $\text{NH}_4^+$  nos produtos**

Grupos	Amostras	Média	Desvio padrão	Variância
I	AH_st	90,7	0,87	1,53
II	AH_GP30_st	89,5	1,01	2,01
III	AH_GP120_st	82,2	0,21	0,09
IV	AH_GB30_st	94,5	0,51	0,52
V	AH_GB120_st	93,8	0,73	1,07
VI	AH_ct	89,9	0,04	0,01
VII	AH_GP30_ct	91,6	0,15	0,05
VIII	AH_GP120_ct	84,7	1,41	4,00
IX	AH_GB30_ct	91,6	0,33	0,21
X	AH_GB120_ct	91,5	0,47	0,44

Fonte: Autor, 2016.

Legenda: st = sem tratamento; ct = com tratamento

Os produtos AH\_GB30, AH\_GB120 e AH\_GP30 conseguiram adsorver nitrogênio amoniacal semelhante à capacidade de adsorção do ácido húmico comercial

(TAB. 10). O produto AH\_GP120 apresentou diminuição significativa na capacidade de adsorção do íon  $\text{NH}_4^+$ , aproximadamente uma redução de 10% na comparação entre as médias do produto e do AH, sem tratamento prévio.

Comparando os produtos AH\_GP30 e AH\_GP120 sem tratamento, o aumento do tempo de síntese diminuiu 7,3% a capacidade de adsorção do íon  $\text{NH}_4^+$ . Comparando os diferentes tipos de glicerina utilizada em relação ao mesmo tempo de síntese, a utilização de glicerina bruta aumentou significativamente a adsorção de nitrogênio amoniacal, mas não se observou diferença significativa da capacidade de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  comparado ao AH (AHh\_GB30: +2,1%; AH\_GP120: +9,3%).

O produto previamente tratado AH\_GP30 apresentou uma média 1,7% maior do que a do AH. Comparando os produtos sintetizados com 120 minutos tratados com ácido, o uso da glicerina bruta aumentou 6,8% a quantidade de  $\text{NH}_4^+$  adsorvida.

Comparando os produtos não tratados e tratados com ácidos, se observou que não houve diferença significativa entre as médias analisadas, excetuando o produto AH\_GB30 que apresentou uma diminuição de 2,9% quando tratado com ácido.

Tabela 10 - Comparação entre as médias dos grupos I a X

Comparação entre os grupos <sup>1</sup>	Variância ponderada ( $S_p^2$ )	Graus de liberdade	Teste t	Valores de t tabelados <sup>2</sup> 10%
I;II	2,53	2	0,74	2,92
I;III	1,57	2	6,78 <sup>a</sup>	2,92
I;IV	1,80	2	2,80	2,92
I;V	2,07	2	2,15	2,92
II;III	2,06	2	5,10 <sup>a</sup>	2,92
II;IV	2,27	2	3,27 <sup>a</sup>	2,92
III;V	0,62	2	14,65 <sup>a</sup>	2,92
IV;V	1,06	2	0,64	2,92
VI;VII	0,03	2	10,69 <sup>a</sup>	2,92
VI;VIII	-	1	3,68	6,31
VI;IX	-	1	5,15	6,31
VI;X	-	1	3,41	6,31
VII;VIII	-	1	4,85	6,31
VII;IX	0,15	2	0,06	2,92
VIII;X	4,22	2	3,32 <sup>a</sup>	2,92
IX;X	0,43	2	0,14	2,92
I;VI	-	1	0,64	6,31
II;VII	-	1	1,48	6,31
III;VIII	-	1	1,73	6,31
IV;IX	0,63	2	3,58 <sup>a</sup>	2,92
V;X	1,30	2	1,99	2,92

Fonte: Autor, 2016

Nota:

<sup>1</sup>As variâncias dos grupos VI e VIII, VI e IX, VI e X, VII e VIII, I e VI, II e VII, III e VIII foram diferentes com  $\alpha$  de 10%. Portanto, aplicou-se o teste t de comparação de dois grupos com variâncias diferentes.

<sup>2</sup>Valores de t tabelados, considerando o teste bilateral (VIEIRA, 2011).

<sup>a</sup> Grupos comparados que apresentaram médias significativamente diferentes pelo teste t com  $\alpha$  de 10%.



## 5 CONCLUSÃO

A síntese dos novos produtos foi comprovada pela análise de FTIR que apresentou bandas características de carbonila referente à grupos éster, inexistente no material de partida.

Nos produtos sintetizados a partir de glicerina P.A. notou-se a formação de ésteres de glicerol.

Nos produtos a partir de glicerina bruta, a presença de metanol residual promoveu a formação preferencial de ésteres metílicos em 30 minutos de reação. Quando o tempo de reação foi aumentado, estes ésteres metílicos foram convertidos em ésteres de glicerol por transesterificação.

A caracterização dos produtos mostrou aumento de grupos hidroxilados na estrutura química dos produtos formados, mas um menor número de sítios ativos em comparação ao ácido húmico comercial. Os produtos apresentaram uma capacidade de retenção de água, comparativamente maior, do que a do ácido húmico. Na composição dos produtos, notou-se principalmente a presença de enxofre e potássio.

Os produtos apresentaram capacidade de adsorver nitrogênio amoniacal em altas proporções, semelhante à capacidade de adsorção do ácido húmico comercial.



## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2015**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=76798#Topo>> Acesso em: 05 jan. 2016.

APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P. Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, Campos dos Goytacazes, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.

ARAUJO, S. de O. **Caracterização de ácidos húmicos produzidos a partir de carvão vegetal de *Mimosa tenuiflora* e *Aspidosperma pyrifolium***. 60 f. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 56-62, 2007.

ATTIA, F. *et al.* **Use of acylated carbonic esters of glycerol in agriculture**. US2016031764 (A1), 14 mar. 2013, 04 fev. 2016. Disponível em: <[http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2016031764A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20160204&DB=EPODOC&locale=en\\_EP](http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2016031764A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20160204&DB=EPODOC&locale=en_EP)> Acesso em: 12 jan. 2016.

ATTIA, F. *et al.* **Uses of carbonic esters of glycerol in agriculture**. WO2016038300 (A1), 12 set. 2014, 17 mar. 2016. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/WO2016038300A1/en>> Acesso em: 12 jan. 2016.

BAIGORRI, R; URRUTIA, O.; ERRO, J.; MANDADO, M.; PÉREZ-JUSTE, I.; GARCIA-MINA, J. M. Structural characterization of anion–calcium–humate complexes in phosphate-based fertilizers. **Chemistry and Sustainability, Energy and Materials**, Weinheim, v. 6, p. 1245-1251, 2013.

BARRAL, U. M. **Efeito de fontes e doses de ácidos húmicos na produção do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.)**. 60 f. 2015. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2015.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA D. P. de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BEAUCLAIR, E. G. F.; GULLO, M. J. M.; TOMAZ, H. V. Q.; SCARPARI, M. S.; OTAVIANO, J. A. **Uso de condicionador de solo a base de ácido húmico na cultura da cana-de-açúcar**. STAB, Piracicaba, v. 28, p. 42-45, 2010. *apud* CARON, V. C.; GRAÇAS, J. P.; CASTRO, P. R. C. Condicionadores do solo: ácidos húmicos e fúlvicos. **Série Produtor Rural**, n° 58, Piracicaba: ESALQ - Divisão de Biblioteca, 2015. 46 p.

BEAUCLAIR, E. G. F.; OTAVIANO, J. A.; MALFATO, C. A. Condicionador orgânico de solo no incremento da produtividade da cana. **Idea News**, Ribeirão Preto, SP, 2007, 30 p. *apud* GULLO, M. J. M. **Uso de condicionador de solo a base de ácido húmico na cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*)**. 59 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2007.

BENITES, V. de M.; POLIDORO, J. C.; MENEZES, C. C.; BETTA, M. Aplicação foliar de fertilizante organomineral e soluções de ácido húmico em soja sob plantio direto. **Circular Técnica Embrapa**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/856031>>. Acesso em: 03 ago. 2015.

BENITES, V. de M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R.; MARTIN-NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 23, p. 543-551, 1999.

BENITES, V. de M.; SÁ, E.; SCHAEFER, C. E.; NOVOTNY, E. H.; REIS, E.; KER, J. K. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**. v. 127, p. 104-113, 2005.

BENZONI NETO, A. Programa tradecorp. In: **Novas tendências da nutrição organomineral em cana-de-açúcar**, v. 1, 2006, Araçatuba. Disponível em: <<http://udop.com.br/>>. Acesso em: 15 mar.2016.

BIODIESELBR. **Glicerina, loira fatal: o mercado brasileiro e as perspectivas**. 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/revista/029/loira-fatal.htm>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

BIOMERCADO. **Centro de referência da cadeia de produção de biocombustíveis para a agricultura familiar**. Indicadores de preços médios. 2016. Disponível em: <<http://biomercado.com.br/indicadoresPorProduto.php?produto=56>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

BOLONHEZI, A. C.; FERNANDES, F. M.; TEIXEIRA, E. B.; VALÉRIO FILHO, W. V.; SCHMITZ, G. A. F. Substâncias húmicas aplicadas no sulco de plantio de duas variedades de

cana-de-açúcar. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 7, 2007, Florianópolis. **Resumos...** Florianópolis: UFSC, 2007, p. 70.

BRAINER NETO, J. E. **Biorrefino da glicerina para a produção de ácido glicérico e propileno glicol**. 101 f. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229184>>. Acesso em: 25 fev. 2016.

BRASIL. Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/1980-1988/L6894.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/1980-1988/L6894.htm)>. Acesso em: 25 fev. 2016.

BRIGHENTI, C. R. G.; REIS, E. L.; REIS, C. Características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem. **Eclética química**. São Paulo, v. 35, n. 3, p. 69-82, 2010.

C. YANG; ZENG, Q.; YANG, Y.; XIAO, R.; WANG, Y.; SHI, H. The synthesis of humic acids graft copolymer and its adsorption for organic pesticides. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 20, p. 1133-1139, 2014.

CAIXETA, M. R. **Aplicação de glicerina bruta residual da produção de biodiesel em agrossistemas**. 70 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Tecnologia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2.ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p.45-61.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Seropédica e Campos dos Goytacazes: [UENF], 2005. 345 p. Disponível em: < [http://www.uenf.br/Uenf/Downloads/LSOL\\_2727\\_1154716116.pdf](http://www.uenf.br/Uenf/Downloads/LSOL_2727_1154716116.pdf)> Acesso em: 20 fev. 2016.

CANELLAS, L.P. FAÇANHA, A. O.; OLIVARES, F. L.; FAÇANHA, A. R. et al. Humic acids isolated from earthworm induces root mitotic sites and plasma membrane H<sup>+</sup>- ATPase. **Plant Physiology**. v.130, n. 4, p. 1951-1957, 2002.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004, 448 p.

CANTARELLA, H.; ANDRADE, C. A.; MATTOS JR., D. Matéria orgânica do solo e disponibilidade de N para as culturas. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2.ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 581-895.

CARON, V. C.; GRAÇAS, J. P.; CASTRO, P. R. C. Condicionadores do solo: ácidos húmicos e fúlvicos. **Série Produtor Rural**, n° 58. Piracicaba: ESALQ - Divisão de Biblioteca, 2015. 46 p.

CARVALHO, E. R.; SCHMELZ-ROBERTS, N. S.; WHITE, H. M.; DOANE, P. H.; DONKIN, S. S. Replacing corn with glycerol in diets for transition dairy cows. **Journal of Dairy Science**. v. 94, p. 908-916, 2011.

CASTILHOS, R. M. V.; DICK, D. P.; CASTILHOS, D. D.; MORSELLI, T. B. A. G.; COSTA, P. F. P. da; CASAGRANDE, W. B.; ROSA, C. M. da. Distribuição e caracterização de substâncias húmicas em vermicompostos de origem animal e vegetal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 32, p. 2669-2675, 2008.

CAYUELA, M. L.; OENEMA, O.; KUIKMAN, P. J.; BAKKER, R. R. Bioenergy by-products as soil amendments? Implications for carbon sequestration and greenhouse gas emissions. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 2, n. 4, p. 201-213, 2010.

CHEN, Y. **Slow-release fertilizer**. CN104803807A. 18 maio 2015, 29 jul. 2015. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/CN104803807A/en>> Acesso em: 12 jan. 2016.

CHEN, Y.; AVIAD, T. Effects of humic substances on plant growth. In: MACCARTHY, P.; CLAPP, C. E.; MALCOLM, R. L.; BLOOM, P. R. **Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings**. Madison, ASA/SSSA, 1990. p.161-186.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. Oxford, New York, 2011.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. de M.; CANELLAS, L. P.; NOVOTNY, E. H.; MOUTTA, R. de O.; TROMPOWSKY, P. M.; SANTOS, G. A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico da Amazônia (Terra Preta). **Acta Amazônia**. v. 37, p. 91-98, 2007.

CURA PATENTS LTD. **Manufacture of resinous condensation products**. GB617488A. 3 out. 1946, 7 fev. 1949.

DANTAS, D. J. **Promoção do crescimento radicular por frações moleculares de ácido húmico isolado de vermicomposto**. 56 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campo dos Goytacazes, 2010.

DEIANA, S.; GESSA, C.; MANUNZA, B.; SEEBER, R.; RAUSA, R. Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure, and worm compost. **Soil Science**, v. 150, p. 419-424, 1990 *apud* GUIMARÃES, E. **Caracterização química, espectroscópica e por análise térmica de ácidos húmicos e vermicompostos obtidos de esterco de diferentes animais**. 125 f. 1997. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 1997.

DONADIO, P. A. **Manual básico sobre tintas**. Águia química. 2011. Disponível em: <[http://www.aguiaquimica.com/upload/tiny\\_mce/manual/manual\\_basico\\_sobre\\_tintas.pdf](http://www.aguiaquimica.com/upload/tiny_mce/manual/manual_basico_sobre_tintas.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2016

DUARTE, I. N.; MELO JUNIOR, H. B.; SILVA, A. A.; LANA, R. M. Q.; PIRES, M. R. Utilização de ácidos húmicos no revestimento do MAP. **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer** - Goiânia, v.9, n.16, p. 2084-2091, 2013.

DURGA, P. Y. **An effective plant nutrient and a process for manufacturing of the same by incorporation**. WO2014009920A2 12 jun. 2012, 16 jan. 2014. Disponível em: <[http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=WO&NR=2014009920A2&KC=A2&FT=D&ND=3&date=20140116&DB=EPODOC&locale=en\\_EP](http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=WO&NR=2014009920A2&KC=A2&FT=D&ND=3&date=20140116&DB=EPODOC&locale=en_EP)> Acesso em: 12 jan. 2016

ERRO, J.; BAIGORRI, R.; YVIN, J. C.; GARCIA-MINA, J. M. <sup>31</sup>P NMR characterization and efficiency of new types of water-insoluble phosphate fertilizers to supply plant available phosphorus in diverse soil types. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 1900-1908, 2011.

FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfas**. 149 f. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FERNANDES, A. N.; ALMEIDA, C. A. P.; MENEZES, C. T. B.; DEBACHER, N. A.; SIERRA, M. M. D. Removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**. v. 144, p. 412-419, 2007.

FIGUEIRA, T. A. **Avaliação sobre o potencial de extração de ácidos húmicos a partir de diferentes precursores carbonáceos**. 125 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

FOUNTOULAKIS, M.S.; PETOUSHI, I.; MANIOS, T. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. **Waste Management**. v. 30, p. 1849-1853, 2010.

FRANCIOSO, O.; MONTECCHIO, D.; GIOACCHINI, P.; CAVANI, L.; CIAVATTA, C.; TRUBETSKOJ, O.; TRUBETSKAYA, O. Thermal analysis (TG-DTA) and isotopic characterization ( $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$ ) of humic acids from different origins. **Applied Geochemistry**. v. 20/3, p. 537-544, 2005.

GAO, L.; WANG, S.; ZHAO, X. Synthesis and characterization of agricultural controllable humic acid superabsorbent. **Journal of Environmental Sciences**. v. 25, p. S69-S76, 2013.

GIOVANNINI, C.; GARCIA-MINA, J. M.; CIAVATTA, C.; MARZADORI, C. Effect of organic-complexed superphosphates on microbial biomass and microbial activity of soil. **Biology and fertility of soils**, Berlin, v. 49, n. 4, 395-401, 2013 *apud* HERRERA, W. F. B. **Disponibilidade de fósforo no solo e eficiência agrônoma de fontes fosfatadas solúvel e complexadas com substâncias húmicas**. 94 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2014.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**. v. 46, p. 1544-1555, 2008.

**GRANOL**. Disponível em: <<http://www.granol.com.br/Produtos/glicerina/>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

HERRERA, W. F. B. **Disponibilidade de fósforo no solo e eficiência agrônoma de fontes fosfatadas solúvel e complexadas com substâncias húmicas**. 94 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2014.

HIZUKA, E. N. **Uso de glicerina, rejeito da indústria do biodiesel, produzida por transesterificação de triglicerídeos de óleo vegetal em reação catalisada por KOH como**



**fonte de potássio para a cultura da soja.** 53 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Produção vegetal) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2011.

HONGJIAN, W. *et al.* **Humic acid-based polymer as well as preparation method and application thereof.** CN104177560A. 26 ago. 2014, 03 dez. 2014. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/CN104177560A/en>> Acesso em: 12 jan. 2016.

WU, H. *et al.* **Humic acid-based polymer as well as preparation method and application thereof** CN104177560A. 26 ago. 2008. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/CN104177560A/en>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

INFOESCOLA. **Estrutura do glicerol (1,2,3-propanotriol).** 2010. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2010/06/glicerina.gif>>. Acesso em: 12 mar. 2016.

INFORMEAGRO. **Exportações de glicerina cresceram mais 50% no 1º semestre.** 2015. Disponível em: < <http://www.informecorretora.com.br/noticias.php>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

JORGE, C. M. The use of linear potentiometric titration curves in the determination of alkalinity and acid—base properties of diluted solutions of humic substances. **Talanta**. v. 41, p. 1383-1389, 1994.

JUNGERMANN, E.; SONNTAG, N. O. V. **Glycerine: a key cosmetic ingredient.** Dekker, New York, 1991. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=kGTsPEMNLt0C&pg=PP8&lpg=PP8&dq=JUNGERMANN,+E.;+SONNTAG,+N.+O.+V.+Glycerine:+a+key+cosmetic+ingredient.&source=bl&ots=5mPxWuA1cl&sig=4ydkSk1B4MQ0ylBia72tFiPz-Ww&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwjat62SINTLAhUFxpAKHarACKsQ6AEIQTAF#v=onepage&q=JUNGERMANN%2C%20E.%3B%20SONNTAG%2C%20N.%20O.%20V.%20Glycerine%3A%20a%20key%20cosmetic%20ingredient.&f=false>>. Acesso em: 04 jan. 2016.

KNOTHE, G.; GESPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel.** Traduzido do original *The Biodiesel Handbook* por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LEONETI, A.B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a byproduct of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**. v. 45, p. 138-145, 2012.

LI, Y. X. C. **Organic fertilizer by taking rape seed cake powder as matrix and preparation method of organic fertilizer**. CN104072261A. 29 maio 2014, 01 out. 2014. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/CN104072261A/en>> Acesso em: 12 jan. 2016

MÂCEDO, J. A. B. **Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas**. Belo Horizonte: SBQ, 2005.

MARQUES JR, R. B. **Uso de ácidos húmicos e bactérias diazotróficas endofíticas na produção de milho e cana-de-açúcar**. 93 f. 2010. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2010.

MATTOS JR, D.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Perdas por volatilização do nitrogênio fertilizante aplicado em pomares de citros. **Laranja**. v. 23, p. 263-270, 2002.

MEDEIROS M. de A.; LEITE, C. M. M.; LAGO, R. M. Use of the glycerol by-product of biodiesel to modify the surface of expanded vermiculite to produce an efficient oil absorbent. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 85, p. 447-452, 2010.

MEDEIROS, M. de A.; SANSIVIEIRO, M. T. C.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. M. Modification of vermiculite by polymerization and carbonization of glycerol to produce highly efficient materials for oil removal. **Applied Clay Science**. v.45, n. 4, 213-219, 2009.

MENDES, W. T. N.; ROA, J. P. B. Desenvolvimento de novos materiais a partir da glicerina coproduto do biodiesel através de reação de polimerização. In: SEMANA DA INTEGRAÇÃO DO ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UFVJM, IV, 2015, Diamantina. **Anais...** Diamantina: UFVJM, jun. 2015. 1128 p.

MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. D. F. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 17, p. 1133-1143, 2006.

MESSIAS, R. A. **Avaliação estrutural de ácidos húmicos de vermicomposto e turfa por diferentes técnicas de caracterização**. 119 f. 2004. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**. v. 32, p. 639-648, 2009.

MOTHÉ, C. G., AZEVEDO, A. D. de. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009, 324 p.

NGHIEM, L. D.; NGUYEN, T. T.; MANASSA, P.; FITZGERALD, S. K.; DAWSON, M.; VIERBOOM, S. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on-demand biogas production. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 95, p. 160-166, 2014.

OLIVEIRA, D. Q. L.; CARVALHO, K. T. G.; BASTOS, A. R. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; MARQUES, J. J. G. de SÁ e M.; NASCIMENTO, R. S. M. P. do. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 32, p. 417- 424, 2008.

OLIVEIRA, E. A. B. de. **Avaliação de método alternativo para extração e fracionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos**. 53 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agrônomo, Campinas, 2011.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. **Introdução à espectroscopia**, LTC, 2010.

PERTUSATTI, J. **Aspectos físico-químicos da protonação e desprotonação do ácido húmico**. 60 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

QUIHUA, Z. **Modified styrene-acrylic emulsion-containing mulberry fertilizer and preparation method thereof**. CN102992893A. 13 nov. 2012, 27 mar. 2013. Disponível em: < <https://patents.google.com/patent/CN102992893A/en> > Acesso em: 12 jan. 2016.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 27, p. 475-493, 2013.

RIMA, J. A. H. **Bioatividade de ácidos húmicos em solução tratados com ácido cítrico**. 43 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campo dos Goytacazes, 2010.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 256 p. 2 ed. São Paulo: Bookman, 2009.

ROCHA, J.C., ROSA, A.H. **Substâncias húmicas aquáticas: Interação com espécies metálicas**. São Paulo, Editora UNESP. 120p, 2003.

RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, nº 8. Campinas-SP: Embrapa monitoramento por satélite. 27p. 2010. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/882598/1/BPD8.pdf>> Acesso em: 07 fev. 2016.

ROSATO, M. M. **Substâncias húmicas aplicadas no sulco de plantio de plantio em diversas variedades de cana-de-açúcar**. 44 f. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.

SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2.ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008.

SCHNITZER, J.; HOFFMAN, I. Thermogravimetry of soil humic compounds. **Geochimica et cosmochimica acta**. v. 29, p. 859-870, 1965.

SCHNITZER, M. Soil organic matter. Amsterdam: Elsevier, 319 p., 1986 *apud* ARAUJO, S. de O. **Caracterização de ácidos húmicos produzidos a partir de carvão vegetal de Mimosa tenuiflora e Aspidosperma pyrifolium**. 60 f. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978, 319 p.

SCHULTEN, H.-R.; SCHNITZER, M. Three-dimensional models for humic acids and soil organic matter. **Naturwissenschaften**, 82, 487-498, 1995.

SEIDEL JR, C.; NEGRETTI, R. R. D.; ZAMBARDA, M. E. dos S.; SCHMITZ, J. A. K. Potencial fertilizante do composto orgânico produzido com glicerol residual da produção de biodiesel e resíduos agrícolas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROECOLOGIA, VII, 2013, Porto Alegre, RS. **Resumos...** Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<http://www.aba-agroecologia.org.br/revistas/index.php/cad/article/view/13751/9655>> Acesso em: 18 nov. 2015.

SHAKER, M. A; ALBISHRI, H. M. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. **Chemosphere**, v. 111, p. 587-595, 2014.

SHIMADZU. **Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva**. 2016. Disponível em: <[http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios\\_x/eds/funcionamento.shtml](http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/funcionamento.shtml)>. Acesso em: 26 fev. 2016.

SHURYGINA, E. A.; LARINA, N. K.; CHUBAROVA, M. A.; KONONOVA, M. M. Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetry (TG) of soil humus substances. **Geoderma**. v. 6, p. 169-177, 1971.

SILVA, E. de B.; HIZUKA, E. N.; GRAZZIOTTI, P. H.; FABRIS, J. D.; CAMPOS, A. T. Glycerin effluent from the biodiesel industry as potassium source to fertilize soybean crop. **African Journal of Agricultural Research**, v. 10, n. 13, p. 1572-1580, 2015.

SILVA, I. R. da; MENDONÇA, E. de S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F. ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. de; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 1017 p.

SILVA, R. J.; SANTOS, A. C. M. dos, FERREIRA JÚNIOR, J. M.; SILVA, F. A.; TAVARES, R. de C.; SILVA, R. R. da. Efeito da aplicação de substâncias húmicas nas características morfológicas de mudas de *Eucalyptus urograndis*. In: AMAZON SOIL – ENCONTRO DE CIÊNCIA DO SOLO DA AMAZÔNIA ORIENTAL, 1, 2014. **Anais...** Gurupi-TO, 2014, p. 102-109.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOUZA, W. J. O.; MELO, W. J. Teores de nitrogênio no solo e nas frações da matéria orgânica sob diferentes sistemas de produção de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 24, p. 885-896, 2000.

SPIEGEL, M.R. *Estatística*, 2ª Edição, Ao Livro Técnico S. A., Rio de Janeiro, Brasil, 1969.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2 ed. Oxford, New York. 2008.

STELMACHOWSKI, M. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review. **Ecological Chemistry and Engineerings**, v. 18, p. 9-30, 2011.

STEVENSON, F. J.; GOH, K. M. Infrared spectra of humic acid and related substances. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 35, p. 471-483, 1971.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**: Genesis, composition, reactions New York: Wiley, 1996. 443 p.

TEIXEIRA, P. S. **Produção e caracterização de biodiesel a partir de misturas binárias de sebo bovino e óleo utilizado em fritura**. 65 p. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Centro Universitário de Formiga, Formiga, 2012.

URRUTIA, O.; ERRO, J.; GUARDADO, I.; FRANCISCO, S. S.; MANDADO, M.; BAIGORRI, R.; YVIN, J. C.; GARCIA-MINA, J. M. Physico-chemical characterization of humic-metal-phosphate complexes and their potential application to the manufacture of new types of phosphate-base fertilizers. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**. v. 177, p. 128-136, 2014.

VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. **Soil organic matter and biological activity**. Dordrecht, Martinus Nijhoff/Junk W- Kluwer Academic, 1985.

VIEIRA, S. **Introdução à Bioestatística**. 4 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2011. 345 p.

WATANABE, S. M. **Fertilizante composto organomineral na forma líquida, biofertilizante composto orgânico na forma líquida ou biocondicionador de solo na forma líquida para uso na agricultura e na pecuária em geral**. BR 10 20130154334 A2. 19 jun. 2013, 30 jun. 2015. Disponível em: <<https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/ImagemDocumentoPdfController?CodDiretoria=200&PswdID=f6ybx&NumeroID=1c82b0936d0b2655d63ce4f142e3d71175b6240fab0e89a646e6ae90e1b90b91&codPedido=965451>> Acesso em: 13 jan. 2016.

WU, G. *et al.* **Grafted copolymeric humic acid and bentonite high water-absorbent composite material and method for manufacturing same**. CN101230181A. 26 dez. 2007, 30 jul. 2008. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/CN101230181A/en>> Acesso em: 12 jan. 2016.

ZAVASCHI, E. **Avaliação de superfosfato orgânico-complexado**. 74 p. 2014. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2014.