

ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS PROVENIENTES DA LEONARDITA

Diogo Fabrício Campos¹, Vanderleia Botton¹

¹Universidade Regional de Blumenau, Centro de Ciências Tecnológicas, Departamento de Engenharia Química, Blumenau, Brasil (vanderleibotton@furb.br)

Resumo: Os bioestimulantes oferecem uma alternativa para o crescimento sustentável do agronegócio brasileiro. Dentre os bioestimulantes destacam-se as substâncias húmicas, que são encontradas em diversas fontes minerais. O mineral leonardita é a fonte mais rica para a extração dessas substâncias e o processo de extração das substâncias húmicas. Assim, neste estudo foi feita a caracterização da leonardita, ácidos húmicos e huminas.

Palavras-chave: Bioestimulantes; substâncias húmicas; ácidos húmicos; ácidos fúlvicos; leonardita.

INTRODUÇÃO

A produção de cultivos agrícolas sem agredir o meio ambiente e de forma sustentável vem sendo requisitada e adotada. O Brasil se apresenta como uma das principais potências mundiais no agronegócio e desta forma a utilização de alternativas para um crescimento sustentável são sempre bem-vindas. Neste segmento, destaca-se os bioestimulantes ácidos húmicos e fúlvicos, que podem ser utilizados como fertilizantes para reduzir os impactos ambientais (Lima et al., 2017). A utilização de ácidos húmicos em plantas é capaz de promover alterações diretas no metabolismo bioquímico, influenciando no seu crescimento e desenvolvimento (Rosa et al., 2009), e isso desperta o interesse do seu uso em manejo de sistemas agrícolas.

Os ácidos húmicos e fúlvicos estimulam o crescimento e desenvolvimento das plantas a partir de uma grande influência no transporte de íons, assim como têm ação direta em processos metabólicos como na respiração, fotossíntese e síntese de proteínas (Veobides e Izquierdo, 2018).

Ácidos húmicos são macromoléculas de alta massa molecular e estrutura complexas que apresentam vários grupos funcionais (carboxila, hidroxila etc.) (Livens, 1991). Os ácidos húmicos e fúlvicos podem ser encontrados na leonardita.

Leonarditas são mineralóides na forma oxidada, contendo entre 50 e 75% de matéria orgânica em sua composição, provenientes de linhitos de carbono, resultantes da decomposição de resíduos orgânicos sofrida durante milhares de anos pela ação de microrganismos, permitindo que se extraia dela os ácidos húmicos (Gutiérrez et al., 2015). A produção comercial de leonardita aumentou desde a descoberta de altos níveis de ácidos húmicos na camada de carvão de linhita. As leonarditas são o resultado de um

processo de humificação que durou em torno de 70 milhões de anos. Ao contrário de outras fontes orgânicas de ácido húmico, as leonarditas são altamente bioativas devido à sua estrutura molecular - até cinco vezes mais do que os componentes comuns do húmus. Assim, um quilograma de leonardita corresponde a cerca de cinco quilogramas de outras fontes de ácido húmico orgânico. A leonardita não é um fertilizante e atua como condicionador de solo, biocatalisador e bioestimulante para plantas. Em comparação com outros produtos orgânicos, a leonardita promove particularmente o crescimento das plantas, produção de biomassa e a fertilidade do solo (Baldotto e Baldotto, 2014).

As substâncias húmicas são importantes para a agricultura do solo afetando propriedades físico-químicas e melhorando a sua fertilidade. O ácido húmico é o principal componente da substância húmica porque pode ser usado em várias aplicações. Os ácidos húmicos são insolúveis em condições ácidas, mas tornam-se solúveis e extraíveis em meios alcalinos, permitindo múltiplas abordagens para a sua extração. Para a o processo de extração de ácidos húmicos e fúlvicos da leonardita, existem muitos métodos, na sua maioria utilizando reagentes ácidos para a extração do ácido fúlvico e reagentes básicos, para extrair o ácido húmico, sendo o residual composto pela humina, que é a parte insolúvel das substâncias húmicas (Csicsor e Tombácz, 2022). Dessa forma, a utilização de substâncias húmicas provenientes de fontes como a leonardita tem sido considerada uma estratégia promissora para reduzir a dependência de fertilizantes químicos convencionais e promover práticas agrícolas mais sustentáveis (Canellas et al., 2015; Shah et al., 2018; Nardi et al., 2021).

Dada a possibilidade de importação deste material por um grupo econômico com interesse de implantar o

processo de extração em uma planta na cidade de Blumenau buscou se conhecer um pouco mais estes compostos. O intuito deste estudo é caracterizar a leonardita, ácidos húmicos e huminas.

MATERIAL E MÉTODOS

Para este estudo foi utilizado o mineral leonardita. O padrão de ácido húmico utilizado é proveniente da Sigma-Aldrich, Brasil LTDA. Os demais reagentes utilizados eram de grau analítico em atendimento às especificações de pureza recomendadas pelos métodos empregados. A parte experimental do presente estudo foi realizada no Laboratório de Ensaios de Química (LEQ) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau (FURB). Neste trabalho foi utilizada a leonardita seca ao sol, recebida desta forma, esta secagem evita que os voláteis sejam desprendidos da matéria prima pela ação do calor, na Figura 1 está mostrada a ilustração de um kg de amostra de leonardita utilizada.



Figura 1. Amostra de leonardita.

Determinação de umidade de amostra de leonardita

Nesta etapa, a leonardita foi caracterizada em termos de umidade com duas distintas temperaturas, foram testados os métodos de secagem em estufa a 65°C e em balança de infravermelho a 105°C. Nestes dois métodos de secagem foi utilizado o mesmo lote de leonardita. Para a determinar a umidade em estufa, um grama de amostra de leonardita foi colocado em um vidro relógio, mantido a 65°C. A massa da amostra foi aferida até ficar constante, por 24 horas.

Análise granulométrica da leonardita

O ensaio de granulometria da leonardita foi realizado no equipamento Mastersizer 2000. O equipamento efetua a análise com base no tamanho das partículas através de difração a laser. Para isto, as partículas são disseminadas em um fluido em movimentação e submetidas a diversas frequências. Através dessa ação é lançada uma luz incidente, na qual o tamanho da partícula é identificado (Christofletti e Moreno, 2017). Para utilização do equipamento é necessário a escolha de um material dispersante para realizar a desagregação das partículas. A escolha do material dispersante, em geral água, consiste principalmente em este não apresentar qualquer solubilidade com o material analisado (França e Couto, 2007). Para a medição desejada neste trabalho, o material dispersante utilizado foi o etanol e água. Segundo Lima et al. (2009) o programa do granulômetro determina a quantidade correta da concentração pela medição da quantidade de luz do laser que foi perdida ao passar pela amostra. Essa determinação é conhecida como obscuração e é apresentada em porcentagem sendo a faixa aceitável para o ensaio entre 10 e 30%. A amostra deve ser acrescentada ao sistema até que se tenha uma obscuração aceitável dentro da faixa acima citada. Nos ensaios realizados, a quantidade de 20 g da leonardita já foi suficiente para ser atingida essa faixa.

Determinação de pH

O ensaio de pH foi feito em pHmetro, para este ensaio uma amostra de leonardita de 10 g foi dissolvida em 100 mL de água destilada em balão volumétrico, de modo a obter a maior relação soluto solvente. Destaca-se que em fertilizantes fluidos pronto para uso, a leitura é feita diretamente no produto. O pH da solução ou suspensão foi medido pela inserção cuidadosa do eletrodo de forma que este se manteve no nível da solução, sem entrar em contato com o substrato decantado da amostra, e as leituras foram registradas.

Determinação da massa específica

Os ensaios para determinação da massa específica foram realizados em leonardita dissolvida em água destilada, 10 g de leonardita em 100 mL em balão volumétrico. O método foi realizado em temperatura ambiente utilizando-se um picnômetro, vidraria volumétrica calibrada, de volume conhecido, 19,94 mL, para determinar a relação de massa e volume da amostra. A massa foi aferida em balança analítica.

Ensaio de perda ao fogo

Este é um método de degradação dos compostos presentes na amostra de leonardita. O ensaio de perda

por calcinação possibilita determinar o teor de cinzas da leonardita. Para a realização deste ensaio de perda ao fogo foi utilizado um forno tipo mufla e as amostras foram acondicionadas em cadinhos de porcelana e dispostas no forno a uma temperatura contínua de 950°C, com uma velocidade de aquecimento de 20°C por minuto e uma permanência de 50 minutos após o alcance da temperatura. As amostras foram retiradas em 50 min e resfriadas em dessecador com sílica ativada e a massa das amostras foram aferidas. Neste ensaio, pode se relacionar os valores de perda de massa ao fogo a umidade da amostra e a presença de compostos voláteis.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais da leonardita, do padrão comercial de ácido húmico da Sigma Aldrich, das amostras de extração com a leonardita buscando analisar a alteração dos grupos funcionais das amostras dos extratos líquidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cujo modelo do equipamento utilizado para essas análises foi o VERTEX 70v da Bruker.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Umidade da leonardita

Nesta etapa foi realizada a caracterização da leonardita conforme foi recebida, seca a temperatura ambiente (25°C).

A umidade da leonardita foi analisada em triplicata, a uma temperatura de 65°C e a 105°C. Os resultados do teor de umidade das amostras, dado em %, está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados de umidade da leonardita em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Umidade (%)
65	35,19 ± 0,02
105	38,77 ± 0,15

Observa-se valores similares de umidade da amostra, com incremento de 11% quando a análise foi realizada a 105°C, devido a possibilidade de evaporação de parte dos ácidos a temperatura de 105°C.

Granulometria da leonardita

A análise granulométrica por difração a laser foi determinada na leonardita seca e os resultados usando

como fluido água estão mostrados na Figura 2, e etanol na Figura 3. O tamanho das partículas da leonardita e o valor da área superficial, estimado via granulometria por difração a laser, está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da granulometria por difração a laser da leonardita em água e em etanol.

Fluido	Predominância (%)	Tamanho da partícula (µm)	Área superficial (m²/g)
água	90	484,6	0,754
etanol	90	453,2	0,351

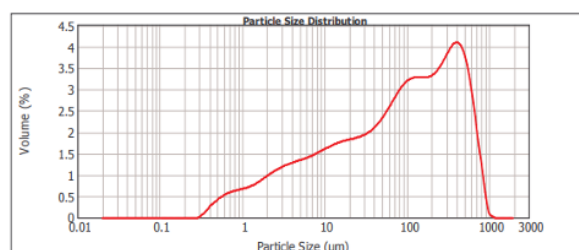


Figura 2. Distribuição do tamanho de partículas de leonardita em água.

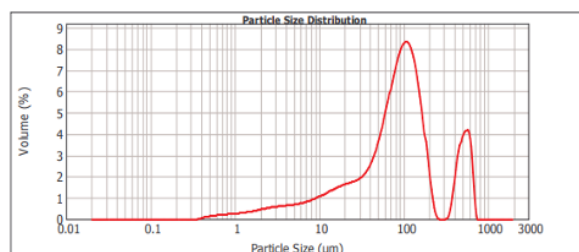


Figura 3. Distribuição do tamanho de partículas de leonardita em etanol.

Os resultados demonstram a similaridade do tamanho da partícula com os diferentes fluidos utilizados, 484,6 e 453,2 µm, para a água e o etanol, respectivamente. A área superficial da leonardita foi de 0,754 (m²/g) em água e 0,351 (m²/g) em etanol, a redução pode ser atribuída a higroscopia da leonardita.

Massa específica da leonardita

Os ensaios para determinação da massa específica foram realizados nas amostras de leonardita dissolvida em água, 1g/mL. A amostra apresentou massa específica de 1044 kg/m³, condizente com os dados relatados na literatura.

Frações orgânicas e inorgânicas da leonardita

O ensaio de perda ao fogo em leonardita foi executado a 950°C, a amostra apresentou teor de cinzas de 34,92%±1,39. As cinzas da leonardita estão relacionadas com a parte inorgânica da amostra, sendo o restante da amostra de leonardita, umidade e material orgânico, nas frações de ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina.

pH da leonardita

O pH foi determinado na amostra de leonardita dissolvida 1 g/mL utilizando um pHmetro aferido e calibrado. A amostra apresentou pH 12,59.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do padrão comercial de ácido húmico, do padrão de ácido fúlvico e da leonardita estão apresentados nas Figuras 4, 5, 6, respectivamente.

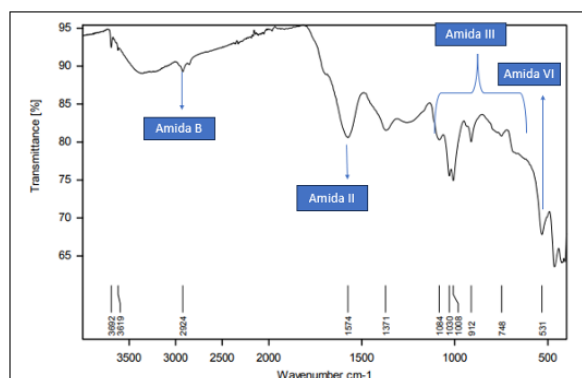


Figura 4. Espectro de FTIR do padrão de ácido húmico.

Bandas:

3692 e 3619 cm^{-1} – A região de é característica de estiramento e deformações de ligações O H de álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos (Jouraiphy et al., 2005).
 2924 cm^{-1} – Representa a Amida B (Kong e Yu, 2007).
 1574 cm^{-1} – Representa a Amida II (Kong e Yu, 2007).
 1371, 1084 e 1030 cm^{-1} – Representam a Amida III (combinação de flexão N-H e C-N alongamento) típica para carboidratos (estiramento C-O) (Kong e Yu, 2007).
 1008, 912 e 748 cm^{-1} – Representam a Amida III (Abedinia et al., 2017).
 531 cm^{-1} – Representa a Amida VI (Kong e Yu, 2007).

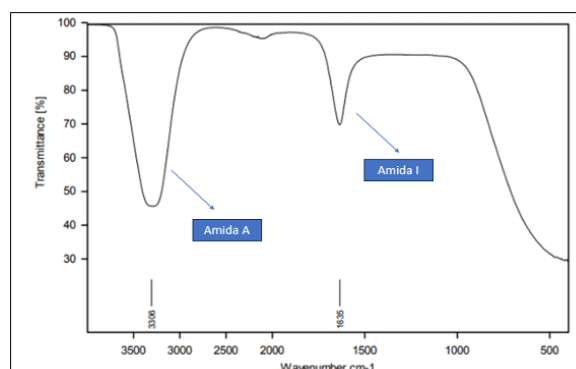


Figura 5. Espectro de FTIR do padrão de ácido fúlvico.

Bandas:

3306 cm^{-1} – Representa a Amida A (Abedinia et al., 2017).
 1635 cm^{-1} – Representa a Amida I (Kong e Yu, 2007).

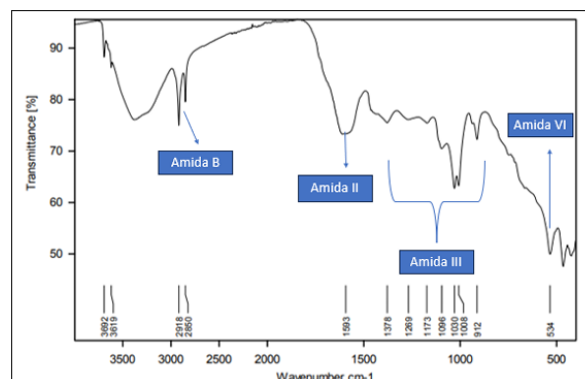


Figura 6. Espectro de FTIR da leonardita.

Bandas:

3692 e 3619 cm^{-1} – A região de é característica de estiramento e deformações de ligações O-H de álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos, bem como amidas vibrações de hidrogênio (Jouraiphy et al., 2005).
 2918 a 2850 cm^{-1} – Representam a Amida B (Kong e Yu, 2007).
 1593 cm^{-1} – Representa a Amida II (Kong e Yu, 2007).
 1378, 1269, 1173, 1096 e 1030 cm^{-1} – Representam a Amida III (combinação de flexão N-H e C-N alongamento) típica para carboidratos (estiramento C-O) (Kong e Yu, 2007).
 1008 a 912 cm^{-1} – Representam a Amida III (Abedinia et al., 2017).
 534 cm^{-1} – Representa a Amida VI (Kong e Yu, 2007).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo permitiram caracterizar a leonardita como matéria-prima potencial para a obtenção de substâncias húmicas,



especialmente ácidos húmicos e fúlvicos, compostos amplamente utilizados como bioestimulantes na agricultura sustentável. A análise de umidade indicou valores elevados, variando conforme a temperatura de secagem, evidenciando a presença significativa de água e possivelmente de compostos voláteis associados à matriz orgânica da amostra.

A análise granulométrica demonstrou predominância de partículas na faixa de aproximadamente 450–485µm, com pequena variação em função do fluido dispersante utilizado, indicando relativa estabilidade do tamanho das partículas. A diferença observada na área superficial entre água e etanol sugere influência da higroscopicidade da leonardita e da interação com o meio dispersante. A massa específica obtida foi compatível com valores reportados na literatura, reforçando a confiabilidade dos resultados experimentais.

O ensaio de perda ao fogo revelou teor significativo de cinzas, indicando a presença de frações inorgânicas na composição da leonardita, enquanto a fração restante é constituída por matéria orgânica associada às substâncias húmicas. O valor elevado de pH observado na suspensão indica caráter alcalino da amostra analisada.

As análises por espectroscopia de infravermelho (FTIR) evidenciaram a presença de diversos grupos funcionais característicos das substâncias húmicas, como hidroxilas, amidas e grupos associados a compostos orgânicos complexos. A similaridade entre os espectros obtidos para a leonardita e os padrões comerciais de ácidos húmico e fúlvico confirma a presença dessas estruturas químicas na amostra estudada.

Dessa forma, os resultados obtidos contribuem para o entendimento das propriedades físico-químicas da leonardita e indicam que esse material apresenta características adequadas para processos de extração de substâncias húmicas, podendo representar uma alternativa promissora para aplicações agrícolas e para o desenvolvimento de processos industriais voltados à produção de bioestimulantes.

REFERÊNCIAS

- Abedinia, A., Ariffin, F., Huda, N., Nafchi, A. M. Extraction and characterization of gelatin from the feet of Pekin duck (*Anas platyrhynchos domestica*) as affected by acid, alkaline, and enzyme pretreatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 98, p. 586-594, 2017.
- Baldotto, M. A., Baldotto, L. E. B. Ácidos húmicos. *Revista Ceres*, v. 61, p. 856-881, 2014.
- Canellas, L. P., Olivares, F. L., Aguiar, N. O., Jones, D. L., Nebbioso, A., Mazzei, P., Piccolo, A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Scientia Horticulturae*, v. 196, p. 15-27, 2015.
- Christofolletti, S. R., Moreno, M. M. T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da Formação Corumbataí-SP. *Cerâmica*, v. 63, n. 367, p. 303-10, 2017.
- Csicsor, A., Tombácz, E. Screening of humic substances extracted from leonardites for free radical scavenging activity using DPPH method. *Molecules*, v. 27, p. 6334, 2022.
- França, S. C. A., Couto, H. J. B. Análise microgranulométrica – Malvern e Sedigraph. In: *Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais*. CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, 2007.
- Gutiérrez, C. J. L., González C. C., Segura, M. A. C., Sánchez, I. C., Orozco, J. A., Fortis, M. H. Efecto de ácidos húmicos de Leonardita en la estabilidad de agregados del suelo y raíces de melón en condiciones de invernadero. *Revista Internacional de Botánica Experimental*, v. 84, p. 298-305, 2015.
- Jouraihy, A., Amir, S., El Gharous, M., Revel, J. C., Hafidi, M. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 56, n. 2, p. 101-108, 2005.
- Kong, J., Yu, S. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, v. 39, n. 8, p. 549-559, 2007.
- Lima, M. C., Souza, N. M., Carvalho, J. C., Santos, P. M. N. Obtenção da curva granulométrica utilizando o granulômetro a laser. *Cobraseg*, São Paulo, 2009.
- Lima, L. S. M. S., Almeida, R., Quintaes, B. R., Bila, D. M., Campos, J. C. Análises de metodologias de quantificação de substâncias húmicas em lixiviados de aterros de resíduos sólidos. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 12, p. 87-98, 2017.
- Livens, F. R. Chemical reactions of metals with humic material. *Environmental Pollution*, v. 70, n. 3, p. 183-208, 1991.
- Nardi, S., Schiavon, M., Francioso, O. Chemical structure and biological activity of humic substances define their role as plant growth promoters. *Molecules*, v. 26, 2021.
- Rosa, C. M. da, Castilhos, R. M. V., Vahl, L. C., Castilhos, D. D., Pinto, L. F. S., Oliveira, E. S., Leal, O. dos A. Efeito de substâncias húmicas na cinética de absorção de potássio, crescimento de plantas e concentração de nutrientes em *Phaseolus*



vulgaris L. Revista Brasileira De Ciência Do Solo, v. 33, n. 4, p. 959-967, 2009.

Shah, Z. H., Rehman, H. M., Akhtar, T., Alsamadany, H., Hamooh, B. T., Mujtaba, T., Daur, I., Al Zahrani, Y., Alzahrani, H. A. S., Ali, S., Yang, S. H., Chung, G. Humic Substances: Determining Potential Molecular Regulatory Processes in Plants. Front Plant Sci. v. 13, n. 9, p. 263, 2018.

Veobides, H., Izquierdo, F.G. Bibliographic review Humic substances as plants biostimulants under environmental. Cultivos Tropicales, v. 39, n. 4, p. 102-109, 2018.