

UFC/BU/BCT 31 Jul 1997



R622010
C66354

Quimica comparativa entre humus /

266354
R622010
BCT
310797

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA ORGÂNICA E
INORGÂNICA CURSO DE MESTRADO EM
QUÍMICA INORGÂNICA



9
546
F173q
1995

BCT/UFCA CATIVO

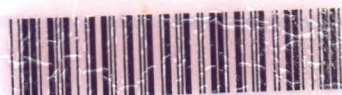
QUÍMICA COMPARATIVA ENTRE HÚMUS

Antônio Gautier Farias Falconieri

ORIENTADOR: PROF. Dr. FRANCISCO DE ASSIS
PEREIRA MATOS

1995

UFC/BU/BCT 31/07/1997



R622010
C66354
T546

Quimica comparativa entre humus /

F173q

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F173q Falconieri, Antônio Gautier Farias.
Química comparativa entre húmus / Antônio Gautier Farias Falconieri. – 1995.
98 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 1995.
Orientação: Prof. Dr. Francisco de Assis Pereira Matos.

1. Química inorgânica. I. Título.

CDD 540

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se a disposição dos interessados.

Antonio Gaudier Farias Falconieri

Dissertação aprovada em: 16.02.95

BCT/UFC CATIVO

Prof.Dr.Francisco de Assis P. Matos
(Orientador)

Prof.Dr. Airton Marques da Silva

Prof.Dr. Fernando F.F. Hernandez

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. Francisco de Assis Pereira Matos, do departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

A DEUS ACIMA DE TUDO

Aos meus pais José Nicodemos Falconieri (in memória) e Maria de Lourdes Farias Falconieri, pelo carinho, estímulo e compreensão ao longo de toda a minha existência.

A minha esposa conceição Verônica Lima Falconieri, pela paciência e tolerância que me serviram de força e estímulo.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. José Maria Barreto do DQOI, pela disponibilidade sempre constante.

Aos Professores Elieser Sales Pereira e Francisco Audisio do Departamento de Química Orgânica e Francisco Belmino Romero e Helena Bequer e Nadja Maria Sales de Vasconcelos do Departamento de química Analítica e físico-química e Professor Fernando F. F. Hernández do departamento de solos pelas sugestões e esclarecimento no longo deste trabalho.

Aos funcionários do departamento de química orgânica e inorgânica da Universidade Federal do Ceará, que de alguma forma colaboraram neste trabalho.

A Sandra Sória Tavares pela ajuda dada nas análises de húmus artificial e pela força dada no dia a dia .

Aos companheiros de curso de pós-graduação em Química inorgânica da Universidade federal do Ceará, pela cooperação direta ou indireta no decorrer deste trabalho.

À mestre Maria José Cajazeiras pela força, incentivo e orientação que me levaram a estar aqui.

Aos meus amigos que por muitas vezes nos divertimos, ajudando o lazer para obter forças e disposição.

A Anna Cristina Coelho de Matos pela tradução e Ivaneide Medonça pela concecção das figuras.

Agradecimentos especiais :

Ao professor Francisco de Assis Pereira Matos, meu sempre mestre, na orientação e paciência.

Ao professor Francisco Roberval Lopes, Professor do departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará por ceder o húmus artificial e pela orientação Valiosa

ÍNDICE

	Pág
Resumo	X
Abstracts	XII
1.0. Introdução	01
1.1. Histórico	01
1.2. Húmus	01
1.3. Minhocas	05
2.0 Objetivos	07
3.0. Experimental	08
3.1.1. Húmus natural	08
3.1.2. Obtenção e peneiração da amostra do solo	08
3.1.3. Tratamento Químico do solo	08
3.1.2.4. Pré-tratamento do solo com HCl diluído	08
3.1.2.5. Tratamento do solo com NaOH 0,5 M	08
3.1.6. Fracionamento e Purificação do Húmus Natural (Hn)	09
3.2.7. Húmus artificial	10
3.2.8. Obtenção do Húmus artificial	10
3.2.9. Isolamento do Húmus artificial	10
3.2.10. Pré-tratamento do Húmus artificial	10
3.2.11. Extração do Húmus artificial	11
3.2.12. Purificação e fracionamento do húmus artificial	11

3.3.13. Métodos de análises	12
3.3.14. Determinação de umidade	12
3.3.15. Determinação de cinzas	12
3.3.16. Termoanálise	13
3.3.17. Termobalança	13
3.3.18. Determinação Quantit. de carbono Nitrogênio e Hidrogênio	15
3.3.19. Análise de Carbono nos Húmus natural e artificial	15
3.3.20. Análises de nitrogênio de Húmus artificial	15
3.3.21. Análise de nitrogênio de húmus natural	16
3.3.22. Espectrofotometria de Chama	16
3.3.9.23. Definição	16
3.3.9.24. Chama	17
3.3.9.25. Instrumentação	17
3.3.26. Espectros de Absorção Atômica	17
3.3.27. Titulação condutométrica	19
3.3.28. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	20
3.3.29. Espectroscopia Móssbauer	22
4.0. Resultados e Discussões	24
4.1. Aspectos Gerais Coleta e análise	24
4.1.2. Húmus Natural	24
4.1.3. Húmus artificial	24
4.4. Determinação de umidade nos Húmus natural e artificial	25
4.5 determinação de cinzas nos húmus natural e artificial	27
4.4Termoanálise	29
4.4.6. Umidade do Húmus natural e artificial pela TG	32
4.4.7. Deter. dos teores de Cinzas nos Hn e Ha através da TG	34
4.8. Determinação Quantitativa de carbono, nitrogênio e Hidrogênio	35
4.5.9. Gráfico de nitrogênio do húmus natural	37

4.10. Análise de nitrogênio do húmus natural	37
4.11. Análise de nitrogênio do húmus artificial	38
4.12. análise de carbono do húmus natural e artificial	39
4.13. Espectro de Fotometria de chama	39
4.9.14. Origem do espectro de emissão	39
4.9.15. interferência na determinação de sódio e potássio	40
4.9.16. Método de avaliação	41
4.9.17. Curvas de calibração de fotometria de chama	41
4.9.18. Preparação da amostra	42
4.19. espectrofotômetro de absorção atômica	43
4.10.20. Curvas de calibração do E.A. A	43
4.10.21. Preparação da amostra	45
4.11.0. Titulação condutométrica	46
4.12. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	48
4.12.1. Absorção na região do infravermelho no H a.	51
4.12.2. Estudos do β -húmus, ácido fúlvico e humina	53
4.13.3. Espectroscopia Móssbauer	54
4.13.4. Deslocamento Isomérico	54
4.13.5. Desdobramento quadrupolar	55
5.0. Conclusão	58
6.0. Bibliografia	61

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág	
Tabela I	Determinação de Umidade do Húmus natural (Hn) e Húmus artificial (Ha)	26
Tabela II	Determinação de Cinzas do Húmus Natural (Hn) e Húmus artificial (Ha)	28
Tabela III	Determinação de umidade, a 110 ⁰ C, nos húmus Natural e artificial obtidos nas curvas de Tg	32
Tabela IV	Valores de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio, e Oxigênio	35
Tabela V	Curvas de Calibração do Fotômetro de Chama	42
Tabela VI	Determinação de K e Na Por Fotometria de Chama	42
Tabela VII	Tabela Para a Curva de Calibração para, Fe, Cu, Mn, Zn e Na Por Absorção Atômica	45
Tabela VIII	Determinação de Fe, Cu, Mn e Zn Por Absorção Atômica.	45
Tabela IX	Teores de Ácidos Húmicos Nas Formas Livres e Combinadas	48
Tabela X	Valores de Atribuições Para o Húmus Natural	50
Tabela XI	Valores de Possíveis Atribuições Para o Húmus Artificial	51
Tabela XII	Atribuições de Espectros infravermelho do β -Húmus, Huminas e Ácido fúlvico Na Região entre 1880 e 12200cm ⁻¹ de Húmus Natural e Artificial	52

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
FIGURA 1	Termobalança 65
FIGURA 2	Chama 66
FIGURA 3	Espectro de Absorção Atômica 67
FIGURA 4	Titulação Condutométrica 68
FIGURA 5	Espectro de Infravermelho 69
FIGURA 6	Interômetro de Michelson 70
FIGURA 7	Mössbauer 71
FIGURA 8	Curvas Termogravimétrica de Húmus Natural 72
FIGURA 9	Curvas Termogravimétrica de Húmus Artificial 73
FIGURA 10	Curvas Termogravimétrica de Húmus Natural 74
FIGURA 11	Curvas Termogravimétrica de Húmus Artificial 75
FIGURA 12	Curvas Termogravimétrica 76
FIGURA 13	Curva Fotométrica do Húmus Natural -Sódio 77
FIGURA 14	Curva Fotométrica do Húmus Artificial -Sódio 78
FIGURA 15	Curva Fotométrica do Húmus Natural Potássio 79
FIGURA 16	Curva Fotométrica do Húmus Artificial - Potássio 80
FIGURA 17	Espectroscopia de Absorção Atômica de Húmus Natural Zinco 81
FIGURA 18	Espectroscopia de Absorção Atômica de Húmus Artificial Zinco 82
FIGURA 19	Espectroscopia de Absorção Atômica de Húmus Natural Ferro 83
FIGURA 20	Espectroscopia de Absorção Atômica de Húmus Artificial Ferro 84
FIGURA 21	Espectroscopia de Absorção Atômica de Húmus Natural Manganês 85

ÍNDICE DE GRÁFICOS

		Pág
Gráfico I	Teores Médio de Umidade no Húmus Natural e Artificial	27
Gráfico II	Teores Médio de Cinzas no Húmus Natural e Artificial	29
Gráfico III	Teores de Umidade no Húmus Natural e Artificial	33
Gráfico IV	Teores de Cinzas no Húmus Natural	34
Gráfico V	Teores de Cinzas no Húmus Artificial	35
Gráfico VI	Análises de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio no Húmus Natural e Artificial	36

FIGURA 22	Espectroscopia de Absorção Atômica de Húmus Artificial Manganês	86
FIGURA 23	Espectroscopia de Absorção Atômica de Húmus Natural Cobre	87
FIGURA 24	Espectroscopia de Absorção Atômica de Húmus Artificial Cobre	88
FIGURA 25	Titulação de NaOH Com Húmus Natural	89
FIGURA 26	Titulação de HCl Com NaOH e Húmus Natural	90
FIGURA 27	Titulação de NaOH Com artificial	91
FIGURA 28	Titulação de HCl Com NaOH e Húmus artificial	92
FIGURA 29	Infravermelho de Húmus Natural	93
FIGURA 30	Infravermelho de Húmus Artificial	94
FIGURA 31-A	Deslocamento Isomérico	95
FIGURA 31-B	Distribuição Eletrônica de Alto e Baixo Spin	96
FIGURA 32	Espectro de Mössbauer Artificial	97
FIGURA 33	Espectro de Mössbauer de Húmus Natural	98

ÍNDICE DE FLUXOGRAMA

	Pág
Fluxograma 1	98

ÍNDICE DE ESTRUTURA

ESTRUTURA 1	99
--------------------	-----------

RESUMO

O presente trabalho faz uma comparação química entre o húmus natural, coletado do leito do rio Siqueira (Periferia de Fortaleza - Ce), e o húmus artificial proveniente do esterco de gado com minhocas.

O húmus natural apresenta uma média de 3,66% de umidade e o húmus artificial 3,00%. A termoanálise confirma estes dados: 3,90% de umidade para o primeiro e 3,20% de umidade para o segundo. O maior teor de umidade no húmus natural deve-se ao fato da água ser uma substância polar e seus dipolos interagirem eletrostaticamente com os grupos funcionais do húmus através de interações do tipo Wan der Walls.

O húmus natural apresenta uma média de 30,12% de cinzas e o húmus artificial 85,08%. A termoanálise confirma estes dados: 87,23% de cinzas no húmus artificial. Isto é devido ao processo de degradação acentuado no húmus natural, o que favorece a uma polimerização com material argiloso. Com isso, a quantidade de cinzas do húmus natural é bem diferente à do húmus artificial.

Na microanálise do húmus natural obteve-se: 0,80% de carbono, 0,17% de hidrogênio, 1,25% de nitrogênio 97,70% de oxigênio e outros (por diferença). Já para o húmus artificial, obteve-se 20,34% de carbono; 1,87% de nitrogênio, 2,77% de hidrogênio, 75,02% de oxigênio e outros (por diferença), e 0,04% e 0,52% nitrogênio e carbono respectivamente para o húmus artificial e 0,02% de nitrogênio e 0,23% de carbono respectivamente, isto feito analiticamente. Com

isto, percebe-se que o húmus artificial é bem mais rico em matéria orgânica do que o húmus natural

Nos espectros de infravermelho, observa-se que há as mesmas bandas de absorção para ambos os húmus, mas com intensidades diferentes. Observamos que 3660cm^{-1} é atribuído a νOH recoberto e 2928cm^{-1} é atribuído a deformação axial da ligação C-H. O grupo carboxila apresenta absorções em 1864cm^{-1} que é atribuída a um estiramento assimétrico C=O e a outra banda, que é mais intensa, em torno de 1440cm^{-1} , é atribuída a um estiramento C=O, segundo Nakamoto[#]. Essa diferença corresponde a coordenação do carboxilato-metal na forma monodentado.

As medidas de condutância nos húmus natural e artificial mostram uma curva característica de titulação de ácido forte com base forte e ácido fraco.

No ponto de equivalência obteve-se o valor de 0,04M que corresponde a ácidos livres e 0,02M à ácidos combinados, isto para o húmus natural. Para húmus artificial, os valores de ácidos livres e combinados correspondem a 0,01M e 0,14M respectivamente.

As análises fotométricas indicam um percentual maior de Na e Zn para o húmus natural enquanto que para o húmus artificial, obtêm-se um teor maior, K, Fe, Cu, Mn.

A espectroscopia Mössbauer, através do deslocamento isomérico, tem a indicação da presença de Fe^{+3} alto-spin tanto para o húmus natural como para o húmus artificial.

ABSTRACTS

This present work makes a chemical comparison between the natural humus, which was collected on the river-bed of the river Siqueira (Suburbs of Fortaleza-Ce) and the artificial humus obtained from the oxen dung with earthworm.

Natural and artificial humus presents an average of humidity of 3,66% and 3,00% respectively. The thermal analysis confirms these data; 3,90% and 3,20% of humidity to the natural and artificial humus. The highest level of humidity on the natural humus is explained by the water being a polar liquid and its dipoles interact electrostatically with the humus functional groups through the interactions of the Van Der Waals type.

Natural and artificial humus has an average of ashes of 30,12% and 85,08% respectively. The thermal analysis confirms these data; 87,23% and 30,25% of ashes on the natural and artificial humus. This can be understood by the powerful process of natural humus degradation which contributes to the formation of polymer with clayed material; resulting in a different quantity of ashes from natural to artificial humus.

The microanalysis of the natural and artificial humus showed the following results to the carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen: 0,80% and 20,34% (C), 0,17% and 1,87% (N), 1,25% and 1,87% (H), 97,70% (O) (according to the

diference of the sum) when using the analytical methods, the results were: 0,04% (N) and 0,25% (C) to the artificial humus and 0,02% (N) and 0,23% (C) to the natural humus. According to these results we can notice that the artificial humus has a higher rate of organic material than the natural humus.

We observed in the infra-red spectrum that both humus has the same absorption band but they do have different intensity.

We observed that 3660cm^{-1} is attributed to stretching OH and 2928cm^{-1} is attributed to an axial deformation of C-H. The carboxy group presents absorption in 1864cm^{-1} which is attributed to a symmetric extending C=O and (according Nakato). This difference corresponds to the coordination of the metal-carboxylate in the monochelated form.

The measures of the conductance in the natural and artificial humus shows a characteristic curve of strong acid with strong base and weak acid. The equivalence points of the natural and artificial humus were the following ones: 0,04M and 0,01M of free acids and 0,02M and 0,14M of combined acids.

The analysis indicates a higher rate of Na and Zn to the natural humus than the artificial humus which has a higher rate of K, Fe, Cu, Mn.

The Mössbauer spectroscopy through the isomeric shift indicates the presence of high spin Fe^{+3} to both humus.

1.0. INTRODUÇÃO

1.1. HISTÓRICO

No Egito antigo, as terras agricultáveis eram aquelas ricas em matéria orgânica depositada pelo rio Nilo em suas margens, nas estações de cheia. Alguns trabalhos escritos por antigos romanos nos dão conta do uso da matéria orgânica na agricultura. Práticas como “estercação”, calagem, adubarão verde, rotação de cultura, e cobertura morta foram descritas por CATÃO, PLÍNIO, COLUMELA, VARRÃO E VIRGÍLIO, dentre outros. Os incas e os maias usavam a técnica de depositar em cada cova de milho, esta agricultura moderna. JUSTS von LIEBIG (1842) descobriu que sementes cultivadas em solução mineral cuja composição era semelhante àquelas encontradas nos vegetais adultos, não necessitavam de matéria orgânica para se desenvolver, o alemão JULIUS SACHS (1860) colocou brotos de feijão, milho, e trigo sarraceno em solução contendo 1000 mililitros de água, um grama de nitrato de potássio e meio grama das substâncias fosfato de cálcio, cloreto de cálcio, sulfato de cálcio e cloreto de sódio. No grupo controle, apenas água destilada. Com este experimento, SACHS, fisiologista vegetal, consolidou a teoria mineralista contrapondo-se a humística. Suas plantas desenvolveram e completaram o ciclo vital. Desde então, até os dias atuais o uso de fertilizantes minerais, tornou-se prática comum entre os agricultores que podem pagar por ele. Modernamente, verifica-se uma reversão de valores e é cada vez maior o número de pessoas que abandonam as práticas mineralistas e voltam ao albergue dos humistas. O nitrogênio é absorvido na forma amoniacal (NH_4^+) ou nítrica (NO_3^-), o fosfato na forma de radicais iônicos (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) e o potássio na forma catiônica (K^+). A matéria orgânica, quer de origem animal quer de origem vegetal, também possui tais minerais. Para que a matéria orgânica possa fornecer esses elementos às plantas, necessita sofrer processos de decomposição microbiana, o que leva à mineração desses elementos, nela imobilizados. Neste mister a

matéria orgânica decomposta gera húmus o que equivale a nutrientes mineralizados e assimilados pelas plantas prontamente. Um solo fértil e agricultável é formado a partir da rocha matriz através do contínuo trabalho dos fatores de formação do solo, tais como clima (água e temperatura), relevo (topografia) tempo (idade) e os organismos vivos (animais e plantas). Uma rocha é considerada solo se ocorrer a presença da matéria orgânica proveniente dos seres vivos.

1.2. HÚMUS

A demanda por alimentos cada vez maior tem obrigado os pesquisadores a descobrirem novas técnicas para consecução de uma quantidade de alimentos também cada vez maior. Dessa observação impõe-se estudos de técnicas que objetivam reduzir custos de produção, otimização de insumos, melhor aproveitamento de solos considerados impróprios para agricultura, uso de técnicas genéticas para escolha de cultivares precoces e produtivas, sempre maximizando a produção agrícola para atender a demanda de alimentos. O uso de adubação orgânica com coprólitos de minhocas, longe de ser modismo, tem se firmado entre nós como uma prática saudável e quando bem aplicadas, são de grande valia para a formação de vegetais exuberantes e de alta produtividade¹.

Dentre os agentes biológicos, os anelídeos (minhocas terrestres) exercem singular influência na formação e fertilidade dos solos agrícolas. Países como a Itália (maior produtor de húmus de minhoca do mundo), Espanha, França, Estados Unidos, Japão, têm demonstrado especial interesse no estudo da biologia e etiologia dos anelídeos terrestres e sua influência na formação da camada orgânica do solo. O Brasil encontra-se em fase incipiente apresentando poucos criadores e poucos estudiosos concentrados nos estados de São Paulo e Rio Grande do Sul. O Ceará desponta como terceiro estado de

federação a desenvolver essa atividade zootécnica com vistas ao enriquecimento de matéria orgânica no semi-árido do Nordeste brasileiro.

A argila, é formada pôr um colóide mineral (inorgânico). É um dos componentes ou fração do solo responsável pelo armazenamento de nutrientes e que efetua as trocas com as raízes na absorção direta, ou que libera elementos minerais para o solo, para posterior absorção pelas plantas de forma absorção indireta. O húmus é também formado por colóide dito orgânico. Juntos, formam um colóide argilo-húmico de onde provém todos os nutrientes para os vegetais.

Tanto o teor de argila quanto a quantidade de matéria orgânica variam com a temperatura, topografia e umidade do solo. Os solos brasileiros são considerados de modo geral, pobres em matéria orgânica.

A matéria orgânica é, por definição, substância que apresenta o carbono tetravalente, ligado a hidrogênio, nitrogênio enxofre e outros elementos. A sua decomposição dar-se através de lentas reações do tipo: desidratação - perda de água; desmetanação - perda de CH_4 ; descarboxilação - perda de CO_2 . Oxidação e formação de polímeros tridimensionais e mineralização, são de vital importância para as plantas serem transformadas em húmus. São os elementos reciclados que completam o ciclo da vida. Os anelídeos terrestres têm papel crucial na velocidade dos ciclos biogeoquímicos, resíduos orgânicos, que exibem a olho nu, fragmentos de tecidos. Agregados complexos moleculares e substâncias mais simples tais como diferentes oses (açúcares) como as trioses e pentoses que são verdadeiras fonte de energia para os microrganismos diversos e fonte de nitrogênio, dentre outros compostos, que sofrem prontamente a ação de incontáveis microrganismos. Bactérias, algas, fungos actinomicetos, micorrizas e protozoários, agem em conjunto, promovendo a liberação de elementos e pequenas moléculas onde estão disponíveis para as plantas, os elementos: nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, molibdênio dentre muitos outros. Nesse estágio, esses elementos abandonam as formas orgânicas (imobilizada) para assumirem a forma mineralizada

(mobilizada). Dentre estes elementos, o nitrogênio determina o tempo de decomposição da matéria orgânica. Quanto maior, acima de 1,70% determina menor velocidade de decomposição. Como a maioria dos resíduos orgânicos são de origem vegetal, grande é a quantidade de celulose, hemicelulose e lignina que aumentam o tempo de decomposição, podendo esse processo ser acelerado pela ação contínua e voraz de alguns anelídeos terrestres que se adaptam perfeitamente ao cativeiro.

Os processos pelos quais o solo retém, de modo quase permanente, diferentes substâncias iônicas e covalente, vem sendo descrito^{2,3,4,5}. O húmus do solo pode ser separado em quatro grupos de complexos orgânicos: ácido fúlvico, ácido húmico, ácido himatomelânico e β -húmus. Praticamente nada é conhecido a cerca do efeito destes constituintes na combinação argila-húmus. Swaby⁶ estudou a influência do húmus sobre a agregação do solo e o relativo poder de cementação de várias frações do húmus. A importância destes estudos crescem com o crescimento de diversas atividades industriais, principalmente metalúrgicas, que lançam nas águas fluviais e no solo quantidades crescentes de metais na forma de seus sais.

O húmus pode ser classificado sob diversos pontos de vista. Os critérios mais importantes para sua classificação são: sua morfologia, suas formas na natureza e sua composição química. A classificação morfológica se baseia nos aspectos macro e micromorfológico do húmus na natureza. Nas condições ecológicas específicas de um solo se desenvolve um tipo determinado de vegetação e os restos que se depositam no solo têm uma composição específica que, por ação dos microorganismos finalmente se produzem determinados tipos de húmus.

Os restos vegetais e animais são polímeros de compostos orgânicos que durante o processo de sua transformação são primeiramente degradados e despolimerizados a seus constituintes básicos. Como nesse processo ocorre a formação de compostos inorgânicos (N,P,S), ele é chamado de mineralização. Os produtos orgânicos resultantes constituem a fração da matéria orgânica não

alterada. Certos tipos de sedimentos ricos em matéria orgânica apresentam boa capacidade de retenção de cátions. Por esses motivos, é importante que se tenha conhecimento de quais materiais e qual a capacidade de retenção de cátions que eles apresentam, para que seja possível seus usos como captadores de cátions. Por outro lado, é também de fundamental importância conhecer o mecanismo de transferência de cátions do solo para as plantas e vice-versa.

1.3. MINHOCAS

Por possuir um corpo em formato cilíndrico, com segmentos parecidos com anéis, a classificação biológica da minhoca situou-se no Filo Anelida, classe dos oligoquetas (poucos pêlos). Estes animais apresentam-se em mais de três mil espécies, dentre as quais situam-se a de maior interesse para procriação e produção de húmus (na recuperação e correção de solos), denominada vermelha da Califórnia, que tem uma vida de 16 anos, 14 a mais do que as minhocas comuns.

As minhocas não possuem olhos, nariz nem ouvidos, porém são dotadas de um sistema nervoso com um cérebro rudimentar e uma seqüência de gânglios, um por anel, ligando todo o corpo o que lhe permite detectar pequenas vibrações nas proximidades. O cileto é o anel mais volumoso com a função reprodutora e indica se a minhoca já atingiu a maturidade reprodutora. O animal é hermafrodita, mas de reprodução cruzada (precisa de elementos para que ocorra a fecundação de ambos).

O hábito alimentar das minhocas restringe-se a resíduos orgânicos de origem animal ou vegetal deixados no solo, em fase de decomposição. O processo de digestão dos resíduos orgânicos, desdobra carboidratos, proteínas, gorduras e celulose, em decorrência das enzimas contidas nas secreções do tubo digestivo do animal, que retém para renovação de energia cerca de 30% a

40% do volume de composto ingerido e excreta outros 60% a 70% de restos orgânicos (matéria isenta de resíduos tóxicos) não assimilados, na forma de húmus, composto orgânico rico em micro e macro nutrientes.

As minhocas furam a terra por onde passam, permitindo a entrada do Oxigênio para respiração das raízes. Com isso fofam a terra para as raízes crescerem facilmente. Elas soltam uma cola cimentante para garantir a estrutura da galeria por onde entram água e ar. Assim ajudam enterrar as sementes que caem e ficam na superfície, trazendo solo de baixo para cima e depositando-o sobre elas.

2.0. OBJETIVOS

Sob o ponto de vista químico, iniciamos um grupo de trabalhos, para incentivar a pesquisa dessa importante cultura de nossa região. Os resultados apresentados nesse trabalho é o início de um grande caminho para pesquisadores e jovens cientistas interessados no assunto.

Estabelecer comparações químicas e físicas entre o húmus natural obtido do solo do rio Siqueira periferia de Fortaleza - Ce e húmus artificial obtidos a partir do esterco de gado com as minhocas.

FAZENDO USO DAS SEGUINTEs TÉCNICAS

- 2.1. Método tradicional de Determinação das percentagens de umidade e cinzas do húmus natural e húmus artificial;
- 2.2. Técnica termogravimétrica para determinar as percentagens de umidade e cinzas do húmus natural e húmus artificial;
- 2.3. Técnica termogravimétrica para determinar a percentagem de água no húmus natural e húmus artificial;
- 2.4. Técnicas fotométricas para determinar a percentagem de Na, K, Mn, Zn, Cu, Fe.;
- 2.5 Estudo de absorção na região do infravermelho;
- 2.6. Determinar os teores de C, N, H.; por métodos analíticos
- 2.7. Estudos Espectroscópico de Mössbauer.

3.0. EXPERIMENTAL

3.1.0. HÚMUS NATURAL

3.1.1. OBTENÇÃO E PENEIRAÇÃO DA AMOSTRA DO SOLO

A amostra do solo retirado do leito do rio Siqueira (Periferia de Fortaleza - Ce) foi levada in natura para a bancada do laboratório da UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. O processo iniciou-se com a desaglutinação desta amostra com um grau. A seguir, a mesma foi colocada em um moinho de bolas e após moída, foi passada por um conjunto de peneiras com as seguintes dimensões: 75, 100, 200 e 400 mesh com aberturas de 0,192mm, 0,149mm, 0,074mm e 0,037mm respectivamente. A seguir, o conjunto foi colocado no vibrador. A amostra do solo fracionado na mesma faixa granulométrica foi estocada em frascos e rotulada.

3.1.2. TRATAMENTO QUÍMICO DO SOLO

3.1.2.1. PRÉ-TRATAMENTO DO SOLO COM HCL DILUÍDO

Cerca de 0,5000Kg de solo, moído e com granulometria de 400 mesh foram colocados em um béquer de 300ml, 2,5l de ácido clorídrico 5% foram adicionados. A solução resultante foi aquecida a 70-80°C durante 30 minutos com agitação constante. A mistura foi decantada. O solo residual foi lavado com água destilada até acusar teste negativo para cloretos.

3.1.2.2. TRATAMENTO DO SOLO COM NaOH 0,5M.

Ao solo pré-tratado com HCL diluído, fez-se adição de 2,5l de NaOH 0,5M com agitações manuais periódicas durante o período de 24h. A solução foi filtrada utilizando filtro de papel, o solo residual foi seco à vácuo e estocado. A solução escura filtrada, que continha o húmus foi estocada e denominada solução A (fluxograma 1)

3.1.3. FRACIONAMENTO E PURIFICAÇÃO DO HÚMUS NATURAL (Hn)

A solução A tem o pH ajustado para 1 com a adição de HCL concentrado, onde forma-se um precipitado por nós denominado 1 e uma solução B (fluxograma 1). O precipitado 1 é separado da solução sobrenadante amarela B por filtração e lavado sucessivamente com água destilada até que este acuse negativo o teste para cloreto. Durante a lavagem do precipitado 1 observamos que, na primeira lavagem a água torna-se amarelada indicativa da remoção do ácido fúlvico. Durante as lavagens subsequentes a água vai se descolorindo até torna-se castanho. O precipitado 1 é seco e guardado em dessecador. No precipitado 1 seco, adiciona-se um litro de álcool etílico absoluto, a solução é deixada em repouso por 24h com agitações periódicas, ao fim do qual, resulta um precipitado preto denominado ácido húmico, e uma solução C, que colocada para secar no evaporador rotativo, obtém-se um sólido de cor escura denominado de ácido himatomelânico, que é seco à vácuo a temperatura ambiente. A solução B tem o seu PH ajustado para 4,8 através da adição de NaOH 5M e 0,5M para ajuste final, neste PH ocorre a formação de um precipitado preto denominado de β -húmus que através de filtração é lavado com

água e seco a vácuo a temperatura ambiente e estocado em um dessecador. A solução D é evaporada a vácuo, a uma temperatura inferior a 60°C até atingir um volume de 500ml após resfriamento até temperatura ambiente é adicionado na solução D uma solução de acetato de chumbo 10% com agitação, um precipitado branco é instantaneamente formado e o solvente torna-se incolor. O sal de chumbo formado e separado da solução por filtração onde é lavado com água destilada. A seguir o sal de chumbo é disperso em 250ml d'água destilada e lentas adições de ácido sulfúrico 0,2M são feitas até PH 1 onde neste PH o ácido fúlvico na forma protônica retorna a solução que assume uma cor amarela. A solução que contém ácido fúlvico é filtrada e o filtrado é colocado para evaporar em temperatura inferior a 60°C e finalmente estocado em dessecador.

3.2.0. HÚMUS ARTIFICIAL

3.2.1. OBTENÇÃO DO HÚMUS ARTIFICIAL (Ha)

O esterco de gado in naturo originário da fazenda modelo da U.F.C. que contém 65-70% de fração mineral na amostra foi colocado em um miocário de dimensões 1,00m x 1,00m x 0,5m com várias minhocas. 30-35% de matéria orgânica no esterco, basicamente celulose, foram processadas pelas moelas do estômago das minhocas, durante 40 dias, onde coprólitos obtidos (material escuro) foram denominados húmus artificial.

3.2.2. ISOLAMENTO DO HÚMUS ARTIFICIAL

A amostra de húmus artificial continha uma grande quantidade de areia. Visando encontrar uma maior quantidade de húmus (parte orgânica), tornou-se

necessário fazer uma flotação . A amostra foi colocada em uma proveta graduada de capacidade de um litro, onde tetracloreto de carbono , foi adicionado. A densidade deste, é maior do que a do húmus e menor que a do mineral, permitindo que o húmus artificial flutue e seja separado da densa parte mineral.

3.2.3 PRE-TRATAMENTO DO HÚMUS ARTIFICIAL

Em um béquer pesou-se uma amostra de 200g de húmus artificial, onde adicionamos 1 litro de ácido clorídrico 5%. A mistura do béquer foi aquecida durante 30 minutos à temperatura constante de 60°C sob agitação magnética. A solução, de cor amarela escura, foi deixada em repouso durante aproximadamente 5 horas para haver a decantação. A seguir fez-se a filtração . O sólido retido do filtro foi então lavado 7 vezes em água destilada para a total remoção de íons cloreto da solução. Nota-se que a água de lavagem adquiriu cor amarela clara.

3.2.4. EXTRAÇÃO DO HÚMUS ARTIFICIAL

O sólido retido na filtração foi transferido para um béquer onde adicionou-se 1 litro de hidróxido de sódio 0,5M. O sistema foi mantido sob agitação periódica durante 24 horas. O líquido de coloração marrom escura foi então separado do sólido através de decantação e filtração.

3.2.5. PURIFICAÇÃO E FRACIONAMENTO DO HÚMUS ARTIFICIAL

O PH da solução A foi ajustado para $\text{ph}=1$ com HCl P.A concentrado. Notou-se a formação de um precipitado de cor marrom e solução filtrada laranja amarronzada (solução B) (fluxograma 1).

150 O precipitado foi lavado com água destilada até total remoção de cloretos. A adição de álcool etílico no béquer que contém o precipitado foi deixado em repouso durante 2 horas, depois filtrado, foi lavado 3 vezes com álcool etílico. A solução foi clareando a cor após cada lavagem. A seguir adicionou-se álcool etílico absoluto durante 24 horas com agitação periódica, para que ocorra a extração do ácido himatomelânico. O ácido himatomelânico foi separado da solução C através de filtração. Lavou-se o ácido com álcool etílico absoluto 3 vezes até que o álcool de lavagem se tornasse mais claro. Colocou-se então o ácido himatomelânico para secar a temperatura ambiente. O filtrado foi adicionado a solução C. Ajustou-se o PH da solução B para exatamente 4,8 com adição de NaOH 5M e depois 0,5M com muita cautela para ajuste final, onde notou-se que ocorreu a formação de um precipitado de β -húmus. β -húmus foi separado da solução amarela escura (solução D) através de filtração. O precipitado β -húmus foi lavado 7 vezes com água destilada até total remoção de cloretos, sendo a seguir deixado secar a temperatura ambiente e estocado.

A solução D foi evaporada a 60°C até o volume de 550ml depois foi esfriada até a temperatura ambiente, e então adicionou-se 220ml de acetato de chumbo 10% até a formação de um precipitado branco instantâneo, deixando-se um pouco de acetato de chumbo em excesso.

O sal de chumbo precipitado foi separado da solução por filtração, lavado com água destilada até tirar todo excesso de cloreto e disperso em

150ml de água destilada. O pH foi ajustado para pH = 1 com ácido sulfúrico 0,2M sendo adicionado lentamente até obtermos o ácido fúlvico.

3.3.0. MÉTODOS DE ANÁLISES

3.3.1. DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

As amostras foram aquecidas em estufa Thelco modelo 19 a uma temperatura de 105°C até peso constante. Os pesa filtros foram previamente tarados até peso constante, tanto para o húmus natural como para o húmus artificial.

3.3.2. DETERMINAÇÃO DE CINZAS

As amostras de húmus natural e artificial foram aquecidas em uma mufla Heraeus (0-1200°C) a 900°C até peso constante . A determinação foi feita em triplicatas com massas iniciais de 4,0340g, 3,8710g, 4,0000g para o húmus natural e 4,1032g, 4,2392g, 3,8640g para o húmus artificial.

3.3.3. TERMOANÁLISE

3.3.3.1. TERMOBALANÇA

Medidas de variação da massa com a temperatura são realizados utilizando uma termobalança eletrônica com forno e um programa de temperatura associado. A balança estará encerrada em um sistema tal que a atmosfera possa ser controlada.

3.3. Vários tipos de mecanismo de balança são possíveis^{7,8,9}. Essas incluem braço, mola, haste e torção. Algumas operam sobre medidas de deflexão enquanto outros no módulo nulo. Mecanismo de pesagem do ponto nulo são mais apropriado na T G quando ele garante que a amostra permanece na mesma zona do forno independente da mudança de massa.

Vários sensores têm sido usados para detectar desvios no braço no ponto nulo, isto, é a eletrobalança Cahan (figura 1) usa um aparelho eletrolítico como um anteparo ligado ao braço. O anteparo bloqueia parcialmente a passagem da luz, entre uma lâmpada e uma fotocélula. O movimento do braço que altera a intensidade da luz sobre a fotocélula é usada para restaurar a balança no seu ponto nulo e, ao mesmo tempo, é uma medida da mudança de massa. O mecanismo restaurador é eletromagnético. O braço tem uma fita suspensa e uma pequena bobina localizada no campo do magneto. A bobina exerce uma força restauradora sobre o braço proporcionalmente a corrente da fotocélula.

Usualmente faz-se uma tara elétrica para expansão da escala a fim de dar uma resposta da perda de massa como uma porcentagem da massa da amostra original.

As curvas termogravimétricas foram obtidas num aparelho TGA-7 Themogravimetric Analyzer Perkin-Elmer, em atmosfera ambiente, a uma temperatura programada de 120°C e 900°C, velocidade de aquecimento 10°C/min. e massas das amostras entre 9,00mg 12,00mg.

3.3.4. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CARBONO NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO

As determinações quantitativas de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram feitas utilizando-se um microanalisador da Perkin-Elmer modelo 240 do Instituto de Química da USP.

3.3.5. ANÁLISE DE CARBONO NO HÚMUS NATURAL E ARTIFICIAL

Pesou-se 0,5000g de húmus natural e húmus artificial e foi transferido para um erlenmeyer de 250,0ml. Adicionou-se ao erlenmeyer, 10,0ml de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,4M (dicromato de potássio) tendo o cuidado de deixar todo líquido escorrer da pipeta. Agitou-se o frasco e adicionou-se 0,0200g de sulfato de prata, agitando em seguida. Tampou-se o frasco com o tubo de ensaio cheio de água com o condensador. Aqueceu-se até à fervura branda e deixou-se por 5 minutos após o início da mesma. Após o resfriamento adicionou-se 80ml de água destilada e agitou-se. Pôs-se 2,5ml de ácido orto-fosfórico concentrado e agitou-se novamente na titulação e usou-se como indicador, difenilamina a 1%. Titulou-se com sulfato ferroso amoniacal 0,1M até que, a cor da solução virasse do azul para verde.

3.3.6. ANÁLISE DE NITROGÊNIO DE HÚMUS ARTIFICIAL

Tomou-se 0,1000g de húmus artificial triturados que foram passados em peneiras de 400mesh e colocados em balão de Kjeldahl (100ml). Adicionou-se 4,0ml de ácido sulfúrico concentrado a 1,5ml da mistura 100:10:1(K_2SO_4 : $CuSO_4$:Se) quando o balão esfriou-se e adicionou-se 50,0ml de NaOH 40% e obtivemos uma solução de cor verde-amarelada e destilou-se.

Recebeu-se a amônia destilada em 5,0ml de ácido bórico como indicador e titulou-se com ácido sulfúrico 0,01M.

3.3.7. ANÁLISE DE NITROGÊNIO DE HÚMUS NATURAL

3.3.7.1. Tomou-se 1,0000g de húmus natural que foi triturado, e passado em peneiras de 400mesh transferido para um balão de Kjeldahl (500ml). Adicionou-se 3,0000g de sulfato de cobre e 10,0ml de ácido sulfúrico concentrado. Aqueceu-se o balão lentamente até, que a digestão se completasse. Lavou-se o húmus natural com 200,0ml de água destilada. Foi colocado 15,0ml da solução de ácido sulfúrico 0,04M em um erlenmeyer de 250,0ml, adicionado 50,0ml de água destilada e solução de vermelho de bromocresol como indicador. Colocou-se o erlenmeyer contendo o ácido sob o tubo de desprendimento do condensador, de tal maneira que o tubo ficasse mergulhado na solução. Adicionou-se ao balão de Kjeldahl que contém, o digerido 5 grânulos de Hengar 100,0ml de água e 50,0ml de NaOH a 40% conectou-se agitou-se o conteúdo do balão. Iniciou-se a destilação, aquecendo lentamente o balão e depois mais energicamente prosseguiu-se a destilação até que 2/3 do líquido do balão tivesse sido destilado. Titulou-se o excesso de ácido com solução de 0,04m de NaOH.

3.3.8. ESPECTROFOTOMETRIA DE CHAMA

3.3.8.1. DEFINIÇÃO

3.3.8.1.1. A fotometria de chama é uma técnica espectroscópica de emissão que utiliza a chama como fonte de energia na excitação dos átomos dos elementos contidos em uma certa amostra até a emissão de radiação. O comprimento de

onda da radiação emitida é uma característica de cada elemento e a intensidade dessa radiação depende da concentração.

3.3.8.2. CHAMA

Uma chama está constituída de várias regiões, sendo que as principais são: base, cone interno, zona de reação e capa externa (figura 2). É na capa externa onde ocorre a emissão de radiação de interesse na fotometria de chama.

O Parâmetro mais importante de uma chama é a temperatura produzida por uma mistura de combustíveis com diferentes oxidantes.

3.3.8.3. INSTRUMENTAÇÃO

Os instrumentos utilizados na espectroscopia de emissão para medir a emissão, são denominados fotômetros de chama ou espectrofotômetros de chama. Os instrumentos do primeiro tipo fazem o uso de filtros para isolar as raias ou bandas de emissão, e os do segundo, utilizam os monocromadores. A associação do filtro de absorção com o filtro de interferências pode ser utilizada nos fotômetros de chama para melhorar o poder de resolução do instrumento e aumentar o fator de especificidade.

Os fotômetros de chama são utilizados principalmente para análises de lítio, sódio e potássio, pois esses elementos possuem um espectro de excitação de chama simples de intensidade suficiente para ser detectado por uma fotocélula.

As amostras foram levadas em solução de $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ em uma proporção de 2:1 v/v em um volume de 6,0ml para um fotômetro de chama modelo fotômetro de chama modelo espectrofotômetro de chama B-262 Micronal do Departamento de Solos da Universidade Federal do Ceará.

3.3.9. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE CHAMA

Um diagrama óptico de um espectrofotômetro de duplo feixe é mostrado na (figura 3). Um comprimento focal tipo é 0,33 a 0,50m com uma configuração Ebert. Duas trilhas montadas costa acosta sobre uma plataforma giratória, cobre o comprimento de onda a serem selecionados por teclas ou interruptores. A suscetibilidade do espectro de absorção atômica a precisão para uma diferente lâmpada de cátodo oco com sua limitada emissão de linha, propicia especificidade para cada elemento.

As fontes mais usadas para produzir os espectros atômicos são as lâmpadas de cátodo oco e as lâmpadas de descarga sem eletrodo. Este tipo de lâmpada possui um cátodo constituído do mesmo elemento que está sendo estudado na chama. O cátodo tem a forma de um cilindro e os eletrodos estão dentro de um envelope de borosilicato ou de quartzo, contendo um gás inerte neônio ou argônio a uma pressão de aproximadamente 5 torr.

A aplicação de um potencial elevado (600 a 1000 volts) através dos eletrodos produz uma descarga que cria íons do gás nobre. Estes íons são acelerados para o cátodo e por colisão, excitam o elemento do cátodo produzindo emissão.

Este requisito anterior só pode ser satisfeito queimando-se um gás combustível num gás oxidante, geralmente o ar, óxido nitroso ou oxigênio diluído com nitrogênio ou oxigênio.

3.3.10. TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

Soluções eletrolíticas obedecem a lei de Ohm (Ω) exatamente como as condutoras metálicas os fazem. Para se medir as resistências das soluções eletrolíticas faz-se uso do circuito denominado de ponte Wheatstone mostrado na figura 4.

Os quatro elementos da ponte são a célula de condutância cuja resistência, R , se deseja medir, uma resistência calibrada e variável W , e duas secções do fio AB , de resistência R_1 e R_2 .

A resistência variável é regulada para um valor da mesma ordem de grandeza da resistência R da célula e a ponte é equilibrada pelo deslocamento de uma curva ao longo do fio AB .

Para determinação de condutância iônica ou medida da resistência da solução em uma célula condutivimétrica, o uso de corrente contínua é impraticável devido ao fato de os eletrodos rapidamente tornarem-se polarizável, isto é, a reação no eletrodo ocorre produzindo uma força eletromotriz oposta à força eletromotriz aplicada ocasionando uma alta resistência na célula.

As medidas de condutância foram efetuadas utilizando um condutímetro micrométrico modelo B331 com eletrodo de platina platinizado, de constante $0,63 \text{ cm}^{-1}$, à temperatura de $29 \pm 1^\circ\text{C}$.

O percentual de agrupamentos carboxílicos de húmus natural e artificial na forma salina foi determinado via titulação condutimétrica direta de húmus natural e artificial com $\text{HCl } 0,1\text{M}$. As adições do ácido foram feitas com buretas de vidro (precisão de $0,1\text{ml}$). O percentual de agrupamentos carboxílicos na forma livre foi determinada via titulação condutimétrica direta, que de soluções de húmus natural e húmus artificial com $\text{NaOH } 1,0\text{M}$.

3.3.11. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A instrumentação infravermelho é dividida nos tipos: dispersivo e não dispersivo.

a) ESPECTROFOTÔMETRO DISPERSIVO

Muitos espectrofotômetros dispersivos são instrumentos de duplo feixe. Dois feixes equivalentes de energia oriundo de uma fonte, são atravessados através dos caminhos da e da amostra. No sistema óptico-nulo o detector responde apenas quando a intensidade dos feixes é desigual. Um anteparo óptico ou pente obturador acoplado ao registrador move apenas dentro ou fora do eixo de referência para restaurar a balança.

Para cobrir o grande intervalo de comprimento de onda, várias grades com diferentes intensidades de ranhuras e filtros de alta ordem associados são necessários. Duas grades são montadas costa a costa, cada um é usado na

primeira ordem. As grades são trocadas a 2000cm^{-1} em instrumentos médios infravermelho. Indesejável recobrimento de sinais são eliminados por um conjunto de filtros conforme a faixa de comprimento de onda. A figura 5 mostra o esquema óptico para um espectrofotômetro de duplo feixe.

b) ESPECTROFOTÔMETRO TRANSFORMADO I.V (FT-IR)

O espectrofotômetro (FT-IR) propicia velocidade e sensibilidade. Um interferômetro Michelson, um componente básico, consiste de dois espelhos e um separador de feixe (figura 6). O separador de feixe transmite metade de toda radiação incidente oriundo de uma fonte para um espelho móvel e reflete metade para um espelho estacionário. Cada componente refletido pelos dois espelhos retorna para os anteparos de feixe, onde as amplitudes das ondas são combinadas tanto destrutivamente ou construtivamente para formar um interferograma como visto pelo detetor por meio de algoritmo, o interferograma transformador-Fourier para, o aspecto de frequência. Essa técnica tem várias vantagens distintas sobre a técnica dispersiva convencional.

1-) O espectrofotômetro FT-IR varre o espectro infravermelho em frações de segundo, a moderada resolução e isto é constante através do seu intervalo óptico. Ele é usado especialmente em situações onde requer rapidez, varredura repetitiva (por exemplo cromatografia gasosa ou HPLC).

2-) O espectrofotômetro mede todos os comprimentos de onda simultaneamente. Varredura são adicionadas. O sinal é N vezes mais forte e o ruído é $N^{1/2}$ grande tal que, a vantagem sinal e ruído é $n^{1/2}$.

3-) Um interferômetro não tem fenda grande, sua energia atravessada é alta e isto significa mais energia no detetor onde ele é mais necessário.

Os aspectos foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR 5ZDX, com amostras em pastilhas de KBr na região de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} .

3.3.12. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

O húmus natural e artificial foram separadamente colocados em um vibrador e posteriormente peneirados com uma peneira de 400 mesh. Estes húmus foram prensados até obter uma pastilha que foi levada a um espectrômetro Mössbauer do INSTITUTO DE FÍSICA DA U.F.C.

Os espectros Mössbauer foram obtidos a partir dos dados coletados por um equipamento Mössbauer convencional de aceleração constante, do Instituto de Física da U.F.C, cujo diagrama de bloco é mostrado na figura 7.

Na obtenção de um espectro Mössbauer, a fonte de raios gama (1) deve mover-se, de modo que a energia E do raio gama desloque-se de uma quantidade vE/c , onde v é a velocidade de movimentação da fonte ao longo da direção de propagação do raio gama e c é a velocidade da luz. O movimento vibratório e com aceleração constante é feito por um transdutor eletromecânico (2) acoplado a fonte e comandado por um gerador de funções (3) operando no

modo triangular. O multicanal (4) opera com 512 canais no modo "multichannel-scaling" com o avanço de canais sincronizados com o movimento da fonte. Os raios gama não absorvidos pela amostragem atingem o contador, (9) cujo gás é ionizado, gerando pulsos que são duplamente amplificados e enviados ao analisador (5). O analisador é munido de um discriminador, cuja janela e linha de base são ajustadas de modo que somente permita a passagem dos raios gama de 14,4Kev. Estes são endereçados ao multicanal que está devidamente sincronizado com a fonte. Os dados são levados através de uma interface de comunicação paralela do multicanal ao microcomputador (10) que está interfaceado com o sistema de Dec-10 da DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION, onde os espectros são ajustados.

O espectro foi calibrado utilizando-se, como absorvedor padrão, uma folha de ferro metálico de 25 μ m de espessura, fornecida pela New England Nuclear.

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas com amostras acondicionadas na forma de pastilhas, em uma caixa de Lucite de 2cm² de área. Todos os espectros foram obtidos com a fonte e o absorvedor a uma temperatura de 300K.

As amostras foram levadas a um espectrômetro Mössbauer - Fonte:57Co em matriz de Rb Multicanal CMCA Wissel (512) e gerador de função (transdutor) com aceleração constante tanto para o húmus natural como para o húmus artificial.

4.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ASPECTOS GERAIS COLETA DE ANÁLISE

4.1.1. HÚMUS NATURAL

A amostra de solo do leito do rio Siqueira passou por um processo de trituração com o emprego de um moinho de bola tendo em vista que o solo é muito compacto e duro. Após a trituração, colocou-se o solo triturado em uma pilha de peneiras com agitador elétrico para poder ter uma granulometria específica. Escolheu-se a peneira de 400mesh com abertura de 0,037mm , e 200mesh com abertura de 0,074mm onde obtivemos um melhor rendimento. No fluxograma 1 observamos a marcha química usada para separar o húmus natural do solo. Iniciou-se a marcha química com a adição de 5 litros de HCl 5% para um quilo do solo. A solução foi mantida a uma temperatura de 70 a 80°C com agitações periódicas. A seguir, a solução foi separada para futuros estudos visto ela conter a matéria orgânica não humificada, como: cera, açúcares, proteínas, etc. Ao solo pré-tratado foi adicionado uma solução NaOH 0,5M na proporção de 1 quilo de solo para 5 litros de NaOH 5,0M, o solo tratado foi armazenado e a matéria humificada isolada. Na fração húmica, obtivemos frações de ácido himatomelânico, húmico, fúlvico e também de huminas. O material humificado seco foi estocado em dessecador.

4.1.2. HÚMUS ARTIFICIAL

O esterco de gado passou por um miocário durante 40 dias, foi seco à temperatura ambiente e logo após, selecionado para eliminar minerais presentes e submetido a um processo de trituração em moinho de bola. Usou-se peneira de 400mesh para homogeneizar a granulometria.

TAB. 1 Uma flotação foi realizada utilizando tetracloreto de carbono em uma proveta onde a sílica, por ser mais densa fica no fundo do recipiente e o húmus como é menos denso, flutua no líquido ocorrendo a separação da sílica contida no húmus artificial. No fluxograma 1 observamos a marcha química para separar os ácidos himatomelânico, fúlvico, húmico e também a humina.

É válido salientar que somente os ácidos fúlvico e o himatomelânico foram obtidos. As frações húmicas após estes processos, foram estocados em dessecador.

4.2. DETERMINAÇÃO DE HUMIDADE NOS HÚMUS NATURAL E ARTIFICIAL

Foram colocados três cadinhos na estufa durante um período de duas horas com temperatura constante de 105°C. Em seguida, eles foram colocados em um dessecador durante 30 minutos e pesados. Este processo foi repetido até que o peso do cadinho ficasse constante. Neles adicionados húmus natural e artificial, cujas massas iniciais foram respectivamente de 4,0132g; 3,9987g; 4,0023g. Após 30 minutos os cadinhos foram retirados do dessecador e pesados para se obter a percentagem de água perdida. Sendo que, primeira amostra pesou 3,8647g; a segunda e a terceira pesaram 3,8587g e 3,8502g respectivamente. Estes valores representam 3,7%; 3,5%; 3,8% de umidade do húmus natural, conforme tabela 1.

Nesta tabela também observamos para o húmus artificial, que as massas iniciais foram respectivamente 4,0382; 4,000g; 4,1090g. Após serem retiradas do dessecador, as massas finais pesadas foram: 3,9170g; 3,8400g; 3,9939g que correspondem a 3%; 4%; e 2% respectivamente, de umidade no húmus artificial.

Os valores de variação de massas iniciais e finais nos húmus natural e artificial estão contidos na tabela 1.

TABELA I: Determinação de umidade do Húmus Natural (Hn) e Húmus Artificial (Ha) a 120°C.

ESPÉCIE	Mi (g)	Mf (g)	ΔM	% UMIDADE
Hn (1)	4,0132	3,8647	0,1485	3,70
Hn (2)	3,9987	3,8587	0,1400	3,50
Hn (3)	4,0023	3,8502	0,1521	3,80
Ha (1)	4,0382	3,9170	0,1212	3,00
Ha (2)	4,0000	3,8400	0,1600	4,00
Ha (3)	4,1090	3,9939	0,1151	2,80

Hn (x) = N^o de amostras analisadas (x = 1,2,3)

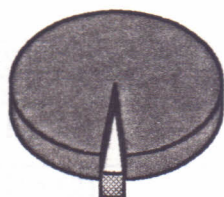
Ha (x) = N^o de amostras analisadas (x = 1,2,3)

$\Delta M = M_f - M_i$

Observamos na tabela 1 que o húmus natural apresenta um teor médio de umidade (3,66%) maior do que o teor médio do húmus natural (3,26%) gráfico 1. Deve-se isto ao fato de a água ser uma substância polar e seus dipolos interagirem eletrostaticamente com húmus através de interação do tipo Wan der Walls. Com isto o teor médio de umidade do húmus natural é maior do que o do húmus artificial, pois o primeiro apresenta um maior número de grupos funcionais, o que favorece a interação água-húmus.

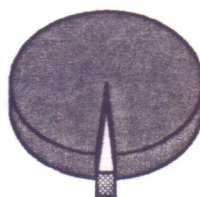
GRÁFICO I: Teores médio de umidade no húmus natural e artificial

TEOR MÉDIO DE HÚMUS NATURAL



□ PERDA DE
ÁGUA 3,66%
■ MASSA
REstante
96,34%

TEOR MÉDIO DE HÚMUS ARTIFICIAL



□ PERDA DE
ÁGUA 3,26%
■ MASSA
REstante
96,74%

4.3. DETERMINAÇÃO DE CINZAS NOS HÚMUS NATURAL E ARTIFICIAL

Para a determinação de cinzas, os cadinhos vazios foram levados à estufa à 120°C e a seguir, colocados em um dessecador durante um período de 30 minutos. O processo foi repetido até o peso do cadinho se tornar constante. Após este procedimento, os cadinhos com as amostras foram colocados em uma mufla à temperatura constante de 900°C por um período de duas horas. Suas massas iniciais pesaram respectivamente 4,0340g; 3,8710g e 4,0000g. Quando retiradas dos dessecador após um período minutos, os cadinhos foram pesados obtendo-se as seguintes massas de 3,4289g; 3,2207g e 3,4804g respectivamente. Estes valores representam 85%; 83,2% e 87,04% de perda na calcinação no húmus natural.

As massas iniciais do húmus artificial foram: 4,1032g; 4,0083g e 4,0382g; após serem retiradas da mufla e do dessecador, pesaram 1,2105g; 1,1945g e 1,2357g, estes valores representam respectivamente 30,20%; 28,18% e 31,98% de perda de massa na calcinação no húmus artificial, ou seja, teores de cinzas. Os valores da variação de massa final dos húmus natural e artificial estão na tabela II.

TABELA II: Determinação de cinzas do Húmus Natural (Hn) e Húmus Artificial (Ha) a 900°C.

ESPÉCIE	Mi(g)	Mf(g)	ΔM(g)	%(cinzas)
Hn (1)	4,0340	3,4289	0,6051	85,00
Hn (2)	3,8710	3,2207	0,6503	83,20
Hn (3)	4,0000	3,4804	0,5190	87,04
Ha (1)	4,1032	1,2392	2,8640	30,20
Ha (2)	4,2392	1,1945	3,0447	28,18
Ha (3)	3,8640	1,2357	2,6283	31,98

Hn (x) = N° de amostras analisadas (x = 1,2,3)

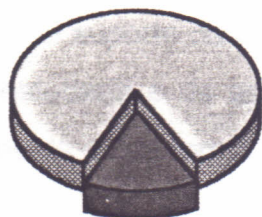
Ha (x) = N° de amostras analisadas (x = 1,2,3)

$$\Delta M = Mf - Mi$$

Na tabela II Observamos que o teor de cinza médio do húmus artificial (30,12%) é bem menor do que o teor de cinza médio do húmus natural (85,08%). Esta grande diferença entre os teores de cinza atribui-se ao fato de que no processo de obtenção de húmus artificial a flotação permite a extração com bom grau de pureza enquanto que as amostras de húmus natural analisadas, estão contidos bastante material silicoso.

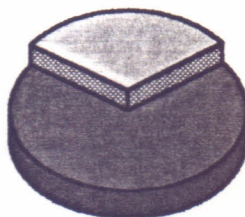
GRÁFICO II: Teores médio de cinzas no húmus natural e artificial

TEOR DE CINZAS NO HÚMUS NATURAL



□	QUANTIDADE DE CINZAS	85,08%
■	MASSA RESTANTE	14,92%

TEOR DE CINZA NO HÚMUS ARTIFICIAL



□	QUANTIDADE DE CINZAS	30,12%
■	MASSA RESTANTE	69,88%

4.4. TERMOANÁLISE

As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida em que ela é aquecida (caso do trabalho realizado) ou esfriada.

A temperatura do forno e/ou da amostra é determinada por meio de um par termoelétrico, ou, mais raramente, através de um termômetro de resistência. A localização do sensor de temperatura é crítica, devido estar um tanto quanto possível em contato com a amostra.

Com relação à balança, metade dos aparelhos comerciais utiliza um dos modelos moderno da balança elétrica da Cahn Instrument Co. (modelos Perkin-Elmer), por se tratar de balanças exatas, reprodutíveis e de custo relativamente baixo. As balanças Cahn se baseiam no princípio da balança de nulo. Elas operam continuamente em equilíbrio, pois os eventuais deslocamentos do travessão são deslocados por um arranjo feixe luminoso anteparo-fotoválvula e o equilíbrio é restabelecido através da força de um motor de toque magnético.

Os fornos, via de regra, são construídos para operar até temperatura de 1000 a 1220°C, sendo também, disponíveis, fornos que podem ser utilizados até 1600°C ou até mesmo 2400°C.

O suporte da amostra deve ser escolhido de acordo com amostra que vai ser estudada e de acordo com a temperatura máxima em que ela deverá ser aquecida e sua forma geométrica vai depender de alguns fatores.

Em análise termogravimétrica são obtidos curvas de perda ou ganho de massa em função da temperatura, ou seja de um aquecimento ou resfriamento lineares denominados termogramas.

As curvas de variação, em geral perda, mas raramente ganho de massa em função da temperatura obtida, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo.

Os fatores que podem influenciar o aspecto dos termogramas de uma amostra pertencem a dois grandes grupos:

i) - FATORES INSTRUMENTAIS

i.a) Velocidade de Aquecimento do Forno. De modo geral, a diminuição da velocidade de aquecimento provoca uma diminuição aparente das áreas de decomposição.

i.b) Efeito da Atmosfera do Forno. Ao se registrar uma curva de perda de peso em função da temperatura, a amostra pode libertar substâncias gasosas ou reagir com um dos componentes da atmosfera que a envolve no interior do forno. No caso da libertação de substância gasosa, a dissociação da amostra se inicia tão logo sua pressão de dissociação se iguale à pressão parcial do gás ou vapor em sua vizinhança imediata.

i.c) Outros Fatores Instrumentais. A forma dos termogramas também pode ser modificada pela ação de outros fatores instrumentais como: geometria do

cadinho, sensibilidade da balança e mecanismo registrador. De modo geral, estes fatores são controlados pelos fabricantes de sistemas termoanalíticos que os comentam detalhadamente nos catálogos que acompanham tais sistemas.

ii) - FATORES LIGADOS ÀS CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA

ii.a) Efeito do Tamanho das Partículas da Amostra. De modo geral, afirma-se que a diminuição do tamanho das partículas provoca uma diminuição das temperaturas nas quais a reação de decomposição se inicia e termina.

ii.b) Efeito do calor de Reação da Reação. O calor envolvido nas reações que ocorrem com a amostra, pode também afetar o aspecto dos termogramas, pode alterar a igualdade que sempre deve existir entre as temperaturas do forno e da amostra.

ii.c) Solubilidade de Gases em Sólidos. A solubilidade de gases em sólidos, em alguns casos, pode impor limitações ao método termogravimétrico, pois, dificilmente, pode ser eliminado ou medida, sendo em geral desconhecida.

Nas termoanálises realizadas, os perfis das curvas termogravimétricas do húmus natural e húmus artificial apresentaram semelhanças entre si. Discutiremos os resultados obtidos comparando-os. Várias curvas termogravimétricas de húmus natural e artificial foram obtidas, e estão apresentadas nas figuras 8,9,10,11 e 12 onde observamos o comportamento médio dessas curvas.

Nota-se que a termodecomposição das amostras nas figuras 8 e 9 que representam o húmus natural e artificial respectivamente, ocorrem em três etapas básicas e que as amostras são instáveis termicamente até 910°C. Na figura 8 na primeira etapa ocorre perda de massa até uma temperatura de 162°C que está relacionada com o teor de umidade. A etapa seguinte vai na

faixa de 258°C a 705°C, é uma etapa intermediária que devido a complexidade estruturais do húmus não podemos fazer atribuições. A curva apresenta uma variação significativa entre 705°C a 895°C e a massa residual corresponde às cinzas do húmus natural.

Para o húmus artificial (figura 9), a primeira perda de massa ocorre até 294°C e esta perda está relacionada com o teor de umidade, a etapa seguinte vai de 294°C a 784°C, é uma etapa intermediária, a curva apresenta uma variação significativa entre 784°C e 895°C que correspondem a transformações de carbonatos em óxidos, e a massa residual corresponde ao teor de cinzas.

4.4.1. UMIDADE DO HÚMUS NATURAL E ARTIFICIAL PELA TG

Nas figuras 8 e 9 observa-se que em ambas, à temperatura 110,04°C , ocorre uma perda de massa que é atribuída a saída de água conforme a tabela III. Observou-se que no húmus natural, a uma temperatura de 110°C (figura 8), obtiveram-se 99,8500g e 96,6400g de massa inicial e final respectivamente e ainda 3,207% de umidade valor que foi atribuído a perda de água.

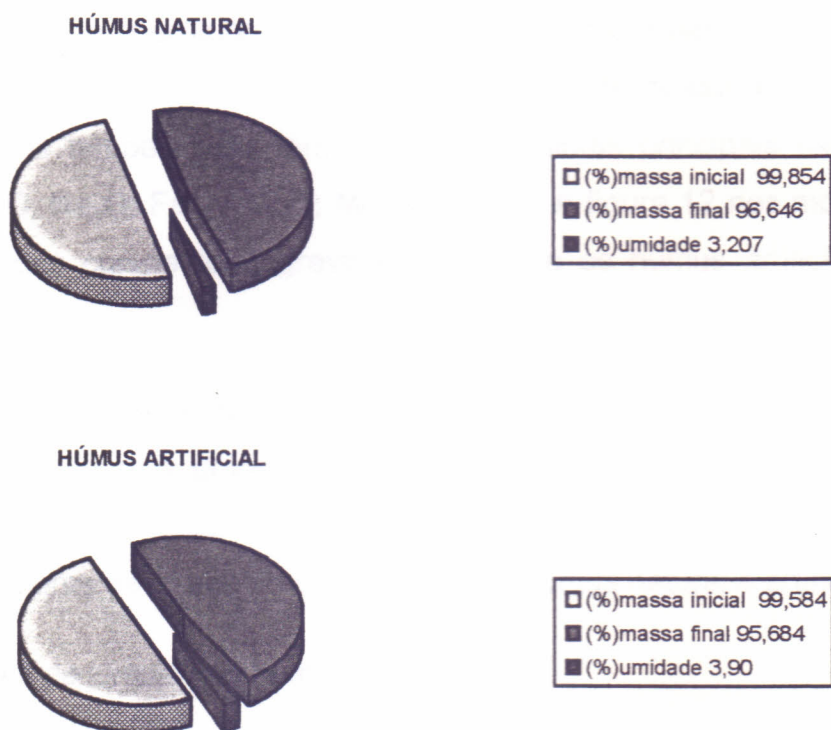
TABELA III: Determinação de umidade a 110°C, nos húmus natural e artificial obtidos das curvas de Tg.

	(%) massa inicial	(%) massa final	(%) umidade
Húmus Natural	99,854	99,646	3,207
Húmus Artificial	99,584	95,684	3,90

Observando a figura 9, que representa o húmus artificial, percebe-se que houve uma perda de massa de 3,90% em relação a massa inicial de húmus

artificial. Isto deve-se ao fato de que o húmus natural é um material envelhecido lentamente durante um grande tempo (anos) através de reações de Decomposição Química enquanto que o húmus artificial, que é um processo rápido (40 dias), sua perda de massa inicial, talvez deva-se a presença de mais grupos funcionais que retêm água na sua composição química. Os dados da tabela III estão mostrados no gráfico III.

GRÁFICO III: Teores de Umidade no húmus natural e artificial



4.4.2. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CINZAS NOS HÚMUS NATURAL E ARTIFICIAL

ATRAVÉS DA TG

Na figura 10, observamos que até à temperatura de 705°C, restava no cadinho uma massa residual que correspondia a 87,45% da massa inicial do húmus natural. Esta massa foi atribuída a cinzas que contém carbonatos, tais como Na₂O, K₂CO₃, CaCO₃, Fe₂CO₃, MgO; MnO etc. Quando a temperatura

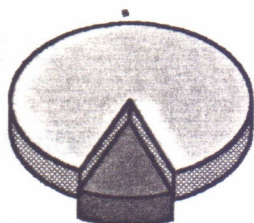
passou de 705°C para 895,1°C, observamos uma variação de massa no resíduo final que correspondia 87,23% da massa inicial do húmus natural. Este resíduo também chamamos de cinza que contém provavelmente os seguintes óxidos: CaO; Na₂O; FeO₃; MgO; MnO₃; K₂O, todos oriundos de sais livres ou combinados existentes no húmus natural.

Na figura 11, observamos que à temperatura 784,1°C restava no cadinho uma massa residual que correspondia a 30,34% de massa inicial de húmus artificial que foi denominada, cinzas. Nestas cinzas estão presentes os carbonatos. Quando a temperatura foi elevada até 895,1°C restou ainda no cadinho, uma massa residual que correspondia a 30,25% da massa inicial. As cinzas obtidas nestas temperaturas têm como constituintes principais óxidos que podem ser: CaO; Na₂O; FeO₃; MgO; MnO₃ ou K₂O. A figura 12 nos mostra uma sobreposição das curvas termogravimétricas entre os húmus artificial e natural.

A grande diferença determinada nos teores de cinza entre o húmus natural e artificial se deve a grande diferença existente nos processos de humificação e nos métodos de purificação empregados. Os gráficos IV e V nos mostram respectivamente os teores de cinzas para os húmus natural e artificial.

GRÁFICO IV: Teores de cinzas nos húmus natural.

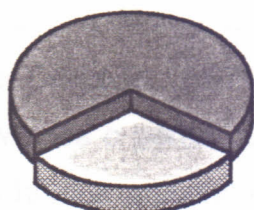
TEOR DE CINZAS DO HÚMUS NATURAL



□	Quantidade de cinzas 87,23%
■	Massa restante 12,77%

GRÁFICO V: Teores de cinzas nos húmus artificial.

TEOR DE CINZAS NO HÚMUS ARTIFICIAL



□ Quantidade de cinzas 30,25%
■ Massa restante 69,75%

4.5.1. Com estes dados, observamos que a percentagem do teor de cinzas, é de 87,23% e 30,25% de húmus natural e artificial respectivamente.

4.5. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CARBONO NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO.

As determinações quantitativas de carbono, nitrogênio e hidrogênio apresentam os seguintes resultados sem umidade:

TABELA IV: Valores de carbono, nitrogênio e oxigênio.

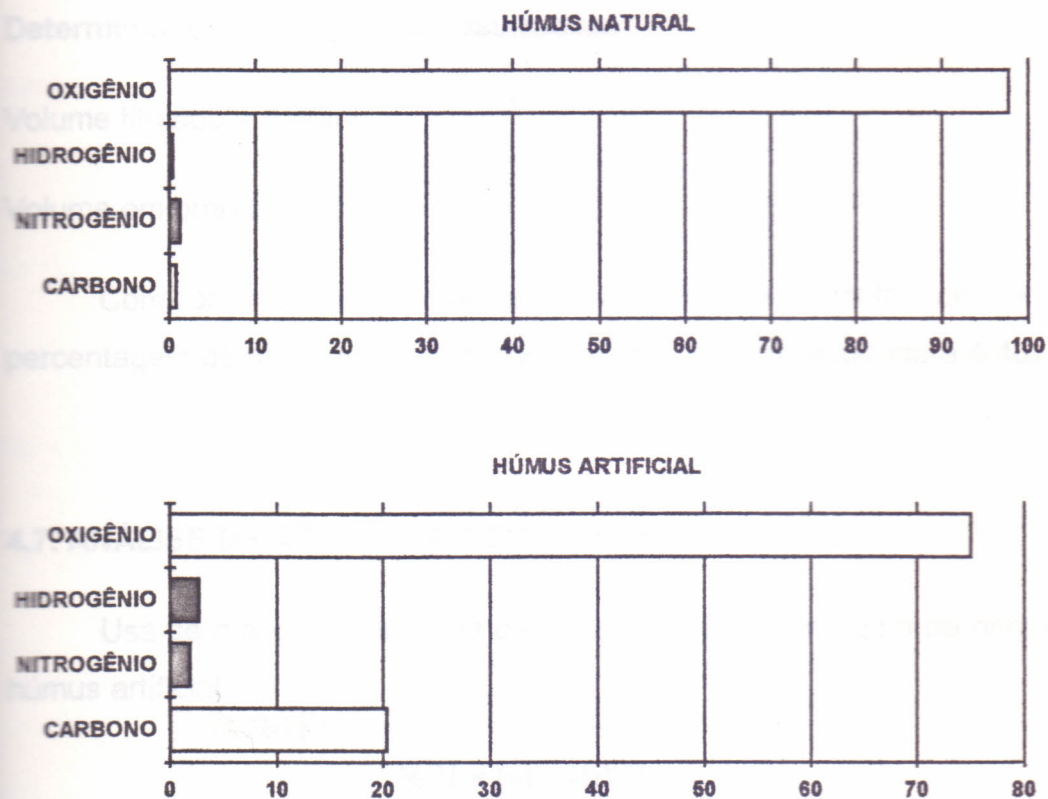
	<u>Húmus natural</u>	<u>Húmus artificial</u>
	%	%
CARBONO	0,80	20,34
NITROGÊNIO	1,25	1,87
HIDROGÊNIO	0,17	2,72
OXIGÊNIO	97,78	75,07

4.5. A De acordo com a tabela IV, a microanálise nos revela que o húmus natural é constituído de 0,80% de Carbono, 0,17% de Hidrogênio, 1,25% de Nitrogênio e, por diferença, obtivemos 97,78% de Oxigênio.

Na tabela IV, a microanálise nos revela que o húmus natural é constituído de 20,34% de Carbono, 1,87% de Nitrogênio, 2,72% de Hidrogênio e, por diferença, obtivemos o percentual de 75,07% de Oxigênio. Tais resultados nos revelam que o húmus artificial é bem mais rico em matéria orgânica do que o húmus natural.

4.5.1. GRÁFICO VI: Análises Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio Para Húmus

Natural e Artificial



4.6. ANÁLISE DE NITROGÊNIO DO HÚMUS NATURAL

As determinações quantitativas de nitrogênio em húmus natural são feitas através da seguinte fórmula:

$$\%N = (vb - vt).0,028 \quad (I)$$

ONDE:

N = percentagem de nitrogênio

vb = volume em branco

vt = volume titulado

Determinamos os seguintes resultados:

Volume titulado = 8,40ml

Volume em branco = 10,0ml

Com os resultados calculados através da fórmula, obtivemos uma percentagem de nitrogênio, em húmus natural, que corresponde a $4,48 \times 10^{-2}\%$.

4.7. ANÁLISE DE NITROGÊNIO DO HÚMUS ARTIFICIAL

Usa-se a seguinte fórmula para calcular a percentagem de nitrogênio em húmus artificial:

$$\% N = (vt - vb).M.14 \quad (II)$$

ONDE:

N = percentagem de nitrogênio

vb = volume em branco

vt = volume titulado

Temos os seguintes resultados:

Volume titulado = 15,50ml

Volume em branco = 0,40ml.

Com os resultados obtidos pela fórmula obtivemos 2,11% no húmus artificial

4.8. ANÁLISE DE CARBONO DO HÚMUS NATURAL E ARTIFICIAL

Usa-se a seguinte fórmula para o cálculo de percentagem de carbono para o húmus natural e artificial.

$$\%C = (Vb - Va) \cdot 0,06 \text{ (III)}$$

Onde:

%C = Percentagem de carbono

Vb = Volume branco

Va = Volume amostra

Para o húmus natural e artificial obtivemos as seguintes percentagens de carbono:

$$\%C_{HN} = 52,2 \times 10^{-2}$$

$$\%C_{HA} = 23,4 \times 10^{-2}$$

4.9. ESPECTRO DE FOTOMETRIA DE CHAMA

4.9.1. ORIGEM DO ESPECTRO DE EMISSÃO

Quando uma energia de certa grandeza é aplicada num átomo, a energia é absorvida por este e os elétrons são promovidos para uma camada de maior energia, encontrando-se assim no estado excitado. Devido à instabilidade desse estado, os elétrons retornam a um estado de menor energia ou ao estado fundamental, emitindo energia na forma de uma radiação onde:

$$E_j - E_o = h\nu$$

E_j = energia do nível mais elevado

E_o = energia do nível mais baixo

h = constante de Planck

ν = frequência da radiação

A emissão não necessariamente ocorre como uma radiação de onda. O elétron pode retornar em uma etapa ou em uma série de etapas, originando várias linhas espectrais. Como a temperatura de uma chama é relativamente baixa, apenas as linhas espectrais de baixo potencial de excitação serão excitados. As transições provenientes do estado fundamental para o nível superior, conhecidas como linhas de ressonância, são as linhas mais comuns observadas na fotometria de chama. Tem-se então a linha proeminente amarela do sódio a 589nm (dublete) e as linhas violetas do potássio a 766nm e 769nm (dublete resolvido).

Quando uma amostra é introduzida numa chama, esta converte os constituintes da amostra líquida para o estado gasoso, decompõe os constituintes em átomos mais simples e excita-os obedecendo a uma sucessão de etapas:

- 1 - Evaporação do solvente, deixando um resíduo sólido;
- 2 - Vaporização do sólido, com dissociação em seus átomos componentes que inicialmente estão no estado fundamental;
- 3 - Os átomos neutros, ou espécies moleculares são, em parte, excitados às custas da energia térmica da chama;
- 4 - As espécies atômicas, iônicas ou moleculares excitadas, retornam ao estado fundamental, emitindo energia radiante.

4.9.2. INTERFERÊNCIAS NA DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E DO POTÁSSIO.

O dublete amarelo do sódio a 589nm encontra poucas interferências espectrais de outros elementos. As bandas emitidas pelas espécies CaOH e SrOH se situam próximas das raias do sódio e são, por conseguinte, consideradas sérias interferentes na determinação do sódio. Essas interferências, no entanto, são mais significativas em chamas de elevada temperatura, e quando a relação Ca-Na é elevada. A utilização de um sistema munido de monocromador minimiza essas interferências. Alguns ácidos inorgânicos e seus ânions, tais como PO_4^{3-} , Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , em determinadas concentrações, exercem efeitos depressivos sobre a intensidade de emissão do sódio, principalmente, quando este se encontra em baixas

concentrações. O dublete violeta do potássio a 766/769nm sofre sérias interferências espectrais da linha do rubídio e do espectro de bandas do óxido de lantânio em torno de 741 e 791nm.

4.9.3. MÉTODO DE AVALIAÇÃO

O método da adição padrão é preferencialmente aplicado na análise de materiais complexos ou de composição exatamente conhecida e é válido, desde que exista uma relação linear entre as concentrações e as leituras. Nessa técnica, quantidades conhecidas do elemento que se deseja determinar são adicionadas à amostra e a partir do acréscimo da intensidade de luz, a concentração desse elemento na amostra é lida sobre um gráfico calculada a partir de uma razão matemática simples, obtidas das propriedades dos triângulos. Se a as adições dos padrões de elemento em estudo são iguais ao dobro e a metade da concentração original, os resultados são estatisticamente satisfatórios. A aplicação desse método elimina interferências de radiação e também efeitos de matriz que se relacionam principalmente com viscosidade, tensão superficial e concentração dos sólidos nas soluções.

TABELA

4.9.4. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO FOTÔMETRO DE CHAMA

Para se determinar as concentrações de Na e K, faz-se necessário construirmos um gráfico de absorvância (%) versus concentração ppm de soluções de sais desses elementos cujas concentrações sejam conhecidas conforme a tabela VII.

TABELA V - Curva de calibração do fotômetro de chama para determinação da concentração de sódio e potássio.

Concentração de Na (ppm)	Absorbância (%)	Concentração de K ppm	Absorbância (%)
5	19	1	34
10	40	2	67
15	55	3	101
20	70	4	140
25	85	5	178

4.9.5. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Toma-se uma amostra de aproximadamente 0,5g de húmus natural e artificial respectivamente, e juntamente com a mistura $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ em uma proporção de 2:1 v/v num volume total de 6ml são colocados em erlenmayer que é deixado em repouso durante 10 horas onde ocorre uma pré-digestão. A seguir a mistura foi aquecida à temperatura em torno de 160°C até aparecer uma fumaça branca e em seguida, foi resfriada e filtrada.

TABELA VI: Determinação de K, Na, por fotometria de chama.

		ABSORBÂNCIA(%)		TEOR(%)	
	Diluição v/v	Húmus Natural	Húmus Artificial	Húmus Natural	Húmus Artificial
Potássio	1:4	56	46	$1,68 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-3}$
Sódio	-	24	15	$0,29 \times 10^{-3}$	$0,9 \times 10^{-3}$

De acordo com a tabela VI percebe-se que há um percentual maior de K e percentual menor de Na para o húmus natural e artificial respectivamente.

Para se obter os dados da tabela, foi necessário construir um gráfico dentro de uma curva de calibração. Foi necessário fazer uma diluição 1:4 (v/v) das soluções de húmus natural e húmus artificial para que a leitura do fotômetro de chama caísse dentro da curva de calibração, onde obtivemos absorbância de 56% e 24% para Na e K respectivamente, existente no húmus natural; e através de gráfico com a curva padrão, obtivemos as percentagens indicadas na tabela VI.

Para o húmus artificial, o procedimento foi o mesmo para determinar os teores de Na e K, onde os valores de absorbância foram 46% e 15% respectivamente, e estão representados nas figuras 13 a 16.

4.10. ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Absorção atômica é o processo que ocorre quando um átomo no estado fundamental absorve energia na forma de radiação eletromagnética e um comprimento de onda específica é levado a um estado excitado. O espectro de absorção atômica de um elemento consiste de uma série de linhas todas iniciando com um estado eletrônico fundamental e terminando nos vários estados excitados. Geralmente a transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é a linha com maior absorvidade, é a linha geralmente usada. Transições entre os estados fundamental e excitado, ocorrem apenas

quando a energia incidente de uma fonte é exatamente a frequência de uma transição especificada.

ΔE é determinada pela equação de Bohr.

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (IV)$$

Onde:

h = constante de Planck

c = velocidade da luz

ν = frequência

λ = comprimento de onda da radiação absorvida.

Da mesma forma, a transição de E_1 para E_0 corresponde a emissão de radiação com frequência (ν).

4.11.1. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA.

Na amostra, tal procedimento é repetido no espectrofotômetro de absorção atômica, para diferenciações dos percentuais de (Mn; Fe; Cu; Zn).

As soluções foram diluídas para poder se enquadrar dentro das curvas de calibração. As diluições foram feitas para o espectrofotômetro de absorção atômica.

4.11.2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Para adicionar a água deionizada até 500ml de solução foi feito um teste preliminar para se determinar contaminações com Fe^{+3} com adição de tiocianato e peróxido de hidrogênio para Fe^{+2} , onde ambas apresentaram negativos. As

soluções foram levadas para o espectrofotômetro de chama e para o espectrofotômetro de absorção atômica para serem analisadas.

TABELA VII : Tabela para a curva de calibração para o Fe, Cu, Mn, Zn na absorção atômica

C(ppm) Fe	A(% Fe	C(ppm) Cu	A(% Cu	C(ppm) Mn	A(% Mn	C(ppm) Zn	A(% Zn
0,5	0,0405	0,1	0,010	0,5	0,076	0,1	0,032
1,0	0,6800	0,2	0,021	1,0	0,155	0,2	0,063
2,0	0,1270	0,3	0,031	2,0	0,305	0,3	0,103
3,0	0,1810	0,4	0,040	3,0	0,440	0,4	0,122
4,0	0,2160	0,5	0,050	4,0	0,571	0,5	0,164
5,0	0,2790	-	-	5,0	0,678	-	-

C = concentração A = absorbância

TABELA VIII: Determinações Fe, Cu, Mn, Zn por absorção atômica.

	diluição v/v	Húmus Natural	Húmus Artificial	Húmus Natural	Húmus Artificial
Ferro	1:4	0,087	-	-	$7,91 \times 10^{-3}$
Ferro	1:50	-	0,223	$22,98 \times 10^{-3}$	-
Cobre	-	0,019	0,032	$38,65 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-5}$
Manganês	-	0,224	0,114	$17,40 \times 10^{-4}$	$8,82 \times 10^{-4}$
Zinco	1:6	0,035	0,055	$7,92 \times 10^{-4}$	$12,67 \times 10^{-4}$

Para se obter os teores de Fe, Cu, Mn, Zn na tabela VIII, foi necessário fazer também uma curva de calibração para construir um gráfico.

Para analisar o teor de Fe, foi necessário fazer uma diluição de 1:4 v/v na solução de húmus artificial e de 1:50 v/v na solução de húmus natural, onde

obtivemos a leitura de 0,087% e 0,223% respectivamente. Através da curva de calibração, determinamos os percentuais mostrados na tabela VIII.

Para as análises de cobre não houve necessidade de diluição e a leitura obtida foi de 0,019% e 0,032% para o húmus natural e artificial respectivamente e o valor tabelado foi colocado nas figuras 17 a 20.

O mesmo processo foi repetido para o manganês e o zinco. Na análise do manganês a leitura realizada no espectrofotômetro foi a de 0,224% para o húmus natural e 0,144% para o húmus artificial que, na curva de calibração, correspondem aos valores da tabela VIII. Para o zinco, a leitura obtida foi de 0,035% e 0,055% para o húmus natural e artificial respectivamente, que correspondem aos teores vistos na tabela VII, e estão representados nas figuras 21 a 24.

4.12. TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

Durante o percurso de uma Titulação Condutométrica, a variação da condutividade elétrica de uma substância é projetada de tal forma que a espécie iônica a ser determinada possa ser substituída por uma outra espécie iônica de condutância significativamente diferente. O ponto final da titulação é obtido através da intercessão de duas linhas retas que são obtidas pela metade da condutância após cada adição do titulante. O titulante será pelo menos 10 vezes tão concentrado quanto o analisado, visando manter uma pequena mudança de volume. Se necessário, uma correlação pode ser aplicada onde todas as leituras de condutância sejam multiplicadas pela razão:

$$\frac{V_0 + V}{V_0} \quad (V)$$

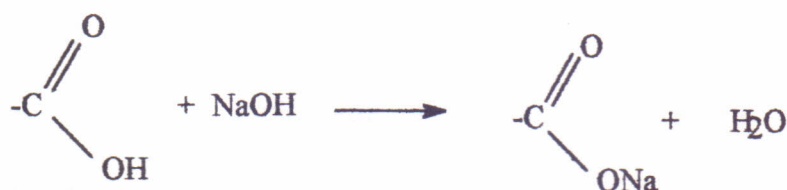
V_0 = volume inicial

V = volume do titulante adicionado para uma partícula a leitura de uma determinada condutância.

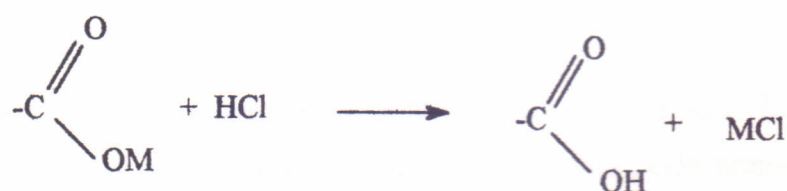
A titulação com NaOH 1M, figura 25, apresenta uma curva característica de titulação de ácido fraco com base forte, onde observamos que quando o volume de NaOH aumenta, a condutância diminui devido a presença do OH existente na base. O íon H^+ está sendo substituído pelo Na^+ , resultando uma menor mobilidade iônica da solução titulada. A titulação feita por HCl 0,052M com uma solução de NaOH 1M com húmus natural (figura 26), apresenta uma curva característica de titulação de ácido forte mais base forte com interferência de ácido fraco, onde podemos citar, talvez, dois pontos de virada: o primeiro em 2,0ml, uma viragem característica de ácido e base forte e segundo ponto, em torno de 14,5ml, um pequeno deslocamento devido a existência de ácido fraco.

No húmus artificial também fez-se uso do mesmo procedimento, onde na figura 27, observamos uma curva característica de ácido fraco com base forte (NaOH 1M). A titulação de HCl 0,052M com uma solução de NaOH 1M com húmus artificial (figura 28), apresentou uma curva característica de uma titulação de ácido forte mais base forte e também de ácido fraco com ácido forte, onde apresentou provavelmente, dois pontos de viragem: o primeiro em torno de 2,0ml e o outro em torno de 14,4ml.

As titulações condutométricas estão baseadas nas seguintes equações:



Forma ácidos livres:



Forma ácidos combinados com metais:

Baseado nos volumes obtidos dos pontos de equivalência no gráficos 25 a28, obteve-se os seguintes resultados:

TABELA IX: Teores de ácidos húmicos nas formas livres e combinadas

	Ácidos livres (M)	Ácidos combinados (M)
Húmus Natural	0,0136	0,0150
Húmus Artificial	0,0134	0,1435

Determinou-se que os teores de ácidos livres são praticamente iguais tanto para o húmus natural como para o húmus artificial. O húmus natural apresentou o maior teor de ácido combinado com metais, do que o húmus artificial.

4.13. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os movimentos de moléculas e átomos na matéria estão todos associados com energia. Se a molécula vibra mais rápido, é dita ter passado para um estado de mais alta energia vibracional, como mostra a figura V. Essa energia pode ser adquirida por absorção de energia radiante e energia vibracional. É expressa matematicamente como $E = hv$.

A diferença de energia entre os dois estados vibracionais (E_a e E_b), deve ser igual a radiação absorvida (hn), portanto a molécula pode absorver radiação apenas com energia igual a diferença entre os níveis de energia vibracional 1 e 2. Conseqüentemente, uma dada molécula só pode absorver radiação de energia característica (é portanto freqüência), que corresponde a diferença nos níveis de energia da molécula, uma dada molécula pode absorver radiação somente de certas freqüências definidas. Essas freqüências de absorção são as mesmas para todas as moléculas de mesma espécie química. A imparidade das freqüências as quais uma espécie molecular absorve radiação infravermelha, ele deve ter um dipolo elétrico variável. Uma molécula tem um dipolo elétrico quando existe uma pequena carga elétrica positiva-negativa sobre seus átomos componentes. Essa pequena carga não é igual a de um próton ou elétron como um todo, mas representa um ligeiro excesso ou deficiência de elétrons em algumas áreas. Esse excesso ou deficiência tem o efeito de produzir uma carga fracionária. Ressalta-se, que duas cargas fracionárias adjacentes (mas opostas) criam um dipolo. Esse dipolo deve variar de intensidade como um resultado da excitação vibracional ou caso contrário, a absorção de infravermelho não ocorrerá.

O espectro de absorção na região do infravermelho é uma das propriedades mais características de um composto¹⁰.

A interpretação de espectros de infravermelho permite uma análise qualitativa para grupos específicos de átomos e estima a pureza de uma amostra¹¹. As figuras 29 e 30 mostram os espectros de infravermelho do húmus natural e artificial respectivamente, e a tabela III, as suas atribuições^{11,12,13,14}.

Pelas análises dos espectros do húmus natural e artificial pode ser observado que o aspecto geral se manteve. Isso porque o espectro do húmus natural não sofre modificações muito drástica, quando comparado com o húmus artificial.

TABELA X: Valores de possíveis atribuições para o húmus natural.

Posição das bandas observadas cm^{-1}	Intensidade	Possíveis atribuições
3550	LFr	$\nu_{\text{O-H}}$
2929	LF	$\nu_{\text{C-H}}$
2880	LF	$\nu_{\text{C-H, OH, N-H}}$
2358	M	Deformação axial C tripla e C tripla N
1864	Fr	ν_{COO^-}
1440	M	
1040	LM	$\nu_{\text{simétrico C=O}}$
944	Fr	
672	Fr	δ_{COH}^- (fora do plano) δ_{OH} (fora do plano) δ_{H}

LFr = larga e fraca; M = média; LM = larga e média; LF = larga e forte Fr = fraca

Observando os espectros infravermelho, verifica-se que existe uma banda larga centrada em torno de 3560cm^{-1} que é atribuída ao estiramento vibracional do grupo OH e uma banda de menor intensidade ao redor de

2928cm⁻¹ que pode ser atribuída à deformação axial da ligação C-H superposta com a deformação axial do grupo OH.

Percebemos que também existe uma banda fraca, em torno de 1864cm⁻¹, atribuída a um estiramento assimétrico C=O, e outra mais intensa, em torno de 1440cm⁻¹, atribuída a um estiramento simétrico C=O do íon carboxilato. Há também, uma deformação axial C=O em 1864cm⁻¹ e duas deformações angulares, em torno de 1040cm⁻¹ (dentro do plano) e a outra em 944cm⁻¹ (fora do plano) onde envolvem interações C-O-H. Sabemos que a amostra é uma mistura e como tal, nos espectros infravermelho, só podemos fazer atribuições a grupos funcionais presentes nos húmus.

4.12.1. ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO HA

TABELA XI: Valores de possíveis atribuições para o húmus natural.

Posição das bandas observadas cm ⁻¹	Intensidade	Possíveis atribuições
2928	LF	ν_{C-H}
2358	LF	ν_{C-H}
1864	Fr	ν_{COO^-}
1440	M	$\nu_{C=O}$
1040	Lm	$\delta_{\text{ANGULAR COH}}$
944	Fr	δ_{OH}
672	Fr	δ_H

LFr = larga e fraca; M = média; LM = larga e média; LF = larga e forte Fr = fraca

Nos espectros infravermelho de húmus artificial verifica-se que existe uma grande semelhança com o espectro de húmus natural. Havendo no primeiro, uma banda ao redor de 2928cm^{-1} que pode ser devido ao recobrimento das bandas que é, por sua vez, atribuído ao estiramento do grupo OH. Temos também, uma banda fraca e outra forte, sendo isso atribuído a um estiramento assimétrico e outro simétrico em torno de 1864 e 1440cm^{-1} respectivamente, relacionados ao íon carboxilato existente no húmus artificial.

4.122. ESTUDOS DO β -HÚMUS, ÁCIDO FÚLVICO E HUMINA

Os estudos dos espectros infravermelho de β -húmus ácido fúlvico e humina isolados, e dos complexos apresentam maior interesse na região entre 1880cm^{-1} e 1220cm^{-1} onde observamos os estiramentos simétricos e assimétricos do íon carboxila, (tabela XI).

TABELA XII: Atribuições do espectro infravermelho do β -húmus, huminas e ácido fúlvico, na região entre 1880cm^{-1} e 1200cm^{-1} de húmus natural e artificial.

	$\nu_{s(\text{COO})}$ cm^{-1}	$\nu_{A(\text{COO})}$ cm^{-1}	Δ cm^{-1}
β -Húmus	1864	1440	424
Humina	1864	1440	424
Ácido fúlvico	1864	1440	424

ν_A = estiramento assimétrico

ν_s = estiramento simétrico

Autores ^{15,16}, correlacionam o valor da diferença entre estes estiramentos ao modo pelo qual o íon-carboxilato liga-se ao metal, conforme os modelos do ESQUEMA I. Quando o grupo -COOH se desprotona para -COO⁻, a absorção no infravermelho para a (-C=O) é substituída por duas bandas próximas a 1880cm⁻¹ e 1440cm⁻¹ correspondendo a uma vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo -COO⁻. Para o complexo carboxilato-metal, a diferença entre as frequências de estiramento assimétrico $\nu_{A(COO^-)}$ e simétrico $\nu_{S(COO^-)}$ é relacionado com o método de complexação ¹⁶. A diferença é maior em complexo unidentado (estrutura 1) do que no íon carboxilato não complexionado. No complexo bidentado, (estrutura 2) é menor do que no íon carboxilato não complexionado, e no complexo ponte (estrutura 3), tem um valor próximo ao íon carboxilato não complexionado ¹⁵. Observando estudos anteriores ^{16,17,18}, de ácido fúlvico, β -húmus e humina deduzimos que há indicativos de estruturas 1 e 3 representarem ácido fúlvico e β -húmus enquanto estrutura 2 representa a humina, mas é válido salientar que nossos espectros representam uma mistura e não elementos puros.

4.13. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A figura 31.A nos mostra um experimento Mössbauer, onde temos uma fonte que se move de modo controlado ao observador fixo ou vice-versa. O quanta γ transmitido é registrado como uma função da velocidade relativa (velocidade Doppler) o espectro Mössbauer, o gráfico da transmissão relativa versus velocidade Doppler, mostra ressonância máxima e portanto transmissão

relativa mínima velocidades relativas onde as linhas de transmissão e absorção recobrem-se idealmente.

4.13.1. DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

Existe uma probabilidade finita para a presença de elétrons atômicos na região do núcleo do átomo. A carga nuclear interage então eletrostaticamente com a carga eletrônica e o resultado é uma alteração no nível de energia nuclear, quer do estado fundamental quer do estado excitado. Essa alteração é, em geral, diferente para os dois estados tendo em vista que a distribuição da carga nuclear é diferente entre eles. Isso implica que a energia de transição nuclear é diferente da que teria o núcleo, se completamente isolado. Notemos ainda que um mesmo núcleo deve ter energias de transições diferentes quando situados em materiais diferentes pois, neste caso, suas estruturas eletrônicas deverão ser diferentes. Assim, na espectroscopia Mössbauer a energia da transição do núcleo emissor deverá ser diferente da energia de transição correspondente ao núcleo observador. O deslocamento isomérico δ é justamente a diferença, δ entre as energias de transição do observador e do emissor e pode ser observado experimentalmente pelo deslocamento do centróide do espectro de Mössbauer. Do ponto de vista teórico, δ pode ser calculado classicamente tendo em vista o efeito da interação da densidade de elétrons com a densidade de carga nuclear. É necessário lembrar que são os elétrons que tem probabilidades finita de uma superposição com a densidade de

carga nuclear e desse modo, de interagir com ela. Além disso, existe duas condições restritivas:

- a - O núcleo é considerado uma esfera de raio R uniformemente carregado;
- b - A densidade de elétrons é suposta constante em toda a região nuclear entre as interações eletrostáticas da densidade de cargas eletrônica com núcleo finito de raio R e como núcleo pontual, ambos com carga Ze formalmente.

4.13.3. DESDOBRAMENTO QUADROPOLAR

Para o cálculo do desdobramento isomérico, o núcleo do átomo emissor foi considerado como sendo uma esfera com densidade de carga uniformemente distribuída. Ainda que para tal cálculo essa consideração seja razoável mesmo quando a distribuição de carga não é verdadeiramente uniforme, uma outra modificação no espectro Mössbauer surge, justamente devido a essa não uniformidade. Nos referimos ao chamado desdobramento quadrupolar.

A ocorrência no núcleo de uma distribuição de carga não uniforme dá lugar a um momento quadrupolar elétrico eQ , que pode ser diferente para cada estado de excitação nuclear. Núcleos com estados nucleares de spin 0 $1/2$, não possuem momento quadrupolar, ou seja $Q=0$. Entretanto, estados nucleares com spin $I > 1/2$ tem momento quadrupolar não nulo, isto é, Q diferente de 0 . Quando presente, o momento quadrupolar pode interagir com gradientes de campo elétrico que aparecem na região nuclear resultando daí uma modificação na linha de ressonâncias, quer por desdobramento dessa linha, quer por

disposição na sua forma. Esta interação é chamada interação quadrupolar elétrica. É bom lembrar, que para um dado núcleo Mössbauer, Q é constante mesmo quando em composto diferente porém, a interação quadrupolar elétrica produz efeitos diferentes.

A quantidade E_q que pode ser determinada pela espectroscopia de Mössbauer. Consideremos, por exemplo o ^{57}Fe como núcleo absorvedor numa experiência Mössbauer. O estado fundamental desse núcleo tem spin $\frac{1}{2}$ e portanto, este nível de energia não se separa, uma vez $Q=0$. Já o primeiro estado excitado tem spin $3/2$ e, desse modo, se desdobra em dois subníveis com separação E_q , como vimos antes. Assim duas transições podem ocorrer e na verdade, ambas são permitidas do ponto de vista físico.

É freqüentemente importante, informações a respeito das intensidades dos picos no espectro Mössbauer. Os picos do D_q aparecem como tendo a mesma intensidade. Na verdade isto pode ocorrer se a amostra é um material policristalino, onde há uma distribuição isotrópica da direção do eixo-z. Contudo, se a amostra é mono cristal cujo eixo-z tem a inclinação θ com a direção da radiação gama incidente, a probabilidade de cada transição tem uma dependência angular diferente e, em conseqüência, as linhas de absorção correspondente, sigma e pi, terão intensidades diferentes.

Através do modelo da teoria do campo cristalino, esperamos que a população 3d do ferro e desdobramento quadrupolar aproximados, ΔE_a , para os estados ferroso alto spin, ferroso baixo spin, e férrico baixo spin de composto de ferro pseudo-octaédrico comportem-se na figura 31.B.

O deslocamento isomérico δ , está relacionado com a interação eletrostática entre a distribuição de carga nuclear e os elétrons S, que possuem probabilidade finita de penetrarem no núcleo, devido as variações nas populações dos orbitais de valência do ^{57}Fe se refletirão no valor deste parâmetro.

Os estudos dos espectros Mössbauer de ^{57}Fe , para o húmus natural e artificial nos possibilita saber a espécie do ferro existente, se é Fe^{+2} , ou Fe^{+3} . Os espectros Mössbauer dos húmus natural e artificial são ilustrados nas figuras 32 e 33. Estes se apresentam de uma forma típica com uma linha de absorção, confirmando a presença do ferro.

Nos espectros 32 e 33, observamos um deslocamento isomérico $d=0,27\text{mms}^{-1}$ para o Hn e $d=0,29\text{mms}^{-1}$ para o Ha respectivamente. Estes deslocamentos são consistentes com a indicação da presença de Fe^{+3} , alto spin tanto para o Húmus natural como para o Húmus artificial.

5.0. CONCLUSÃO

Os Húmus natural coletados do leito do rio Siqueira (Periferia de Fortaleza) foi oriundo de restos de vegetais e animais que tomaram-se material polimérico, onde durante o processo de sua transformação passam, primeiramente pela degradação química e polimerização, de seus constituintes básicos. Nesse processo de polimerização a incorporação de compostos inorgânicos aos polímeros orgânicos constituem a fração de matéria não alterada.

O húmus artificial é proveniente do esterco de gado, onde as minhocas têm papel crucial na velocidade de formação desse húmus, que durante 40 dias são processados pelas moelas e enzimas do estômago das minhocas.

O húmus natural apresenta em média 3,66% de umidade e 85,08% de cinzas. Através de uma termoanálise obtivemos a confirmação destas percentagens de perda de massa: 3,9% foi atribuído a saída de água do húmus natural, e uma massa residual de 87,23% atribuído a cinzas. Para o húmus artificial umidade e cinzas foram de 3,00% e 30,20% respectivamente. Tais resultados foram confirmados através da termoanálise onde obtivemos 3,20% de umidade e 30,25% em cinzas. Podemos observar que há maior teor de umidade no húmus natural, pois há quantidades maiores de água oclusa em sua molécula, isto por ser um material envelhecido lentamente e, como a água é uma substância polar, seus dipolos interagiram eletrostaticamente com o húmus. Esse maior teor de umidade, deve-se também ao fato de o húmus

natural poder apresentar maior número de grupos funcionais favorecendo assim, a interação água-húmus.

Há pequena quantidade de cinzas no húmus artificial em relação ao húmus natural devido ao fato de que no processo de obtenção de húmus natural permite a sua extração com bom grau de pureza enquanto que nas amostras de húmus artificial analisadas, estão contidas bastante material silicoso. Também o processo de degradação acentuado no húmus natural favorece uma polimerização, com isso a quantidade de cinzas do húmus natural é bem diferente da do húmus artificial. No espectro de infravermelho para o húmus natural observamos que em 3560cm^{-1} e 2928cm^{-1} podem ser atribuídos à deformação axial da ligação C-H superposta com a deformação axial do grupo OH e em 1864cm^{-1} é atribuído um estiramento assimétrico de C=O e a outra, mais intensa, em torno de 1440cm^{-1} que é atribuída a um estiramento simétrico. Observamos que para o húmus artificial houve as mesmas bandas só que a intensidade dos picos foram diferentes talvez porque ao fato das concentrações contidas nos húmus eram diferentes. Podemos observar que há uma formação de ácido nos compostos que é atribuída à presença dos ácidos, húmico, fúlvico e himatomelânico. Ao fazer a medida de condutância no húmus natural e artificial, a curva se mostra característica de ácido fraco com base forte, onde estes ácidos fracos devem ser os ácidos húmicos fúlvicos e himatomelânico. Nas análises fotométricas o húmus artificial apresenta K, Fe, Cu e Mn em percentual maior, enquanto que o húmus natural as análises fotométricas indicam maiores teores de Na e Zn. A diferença entre os teores de metais

determinados nas análises espectrofotométricas, deve-se entre os seguintes fatores:

1 - Os teores de metais são funções do teor e da qualidade mineralógica do solo onde ocorrem os processos de degradação da matéria orgânica durante sua polimerização;

2 - Com relação aos húmus artificiais, os teores de metais obtidos nas análises espectrofotométricas são funções do tipo de alimentação ingerido pelo gado.

Na espectroscopia Mössbauer, através do deslocamento isomérico, nos proporciona a indicação da presença de Fe^{+3} alto spin, tanto para o húmus natural como para o húmus artificial, sendo seus deslocamentos isoméricos de $d=0,27\text{mms}^{-1}$ e $d=0,29\text{mms}^{-1}$ respectivamente. Fe^{+3} é um sistema d^5 com 1 elétron em cada orbital d nos húmus natural e húmus artificial o Fe^{+3} coordena-se com moléculas doadoras de pares de elétrons, tais como o ácido húmico, fúlvico e himatomelânico, através do oxigênio de suas carboxilas formando um complexo de coordenação alto spin. Para as análises elementar o húmus natural tem 0,80% de carbono e 0,17% de hidrogênio, 1,25% de nitrogênio e 97,78% por diferença, de oxigênio, e para o húmus artificial obtivemos 20,34% de carbono, 1,87% de nitrogênio, 2,72% de hidrogênio e 75,07% de oxigênio, por diferença. Para os dados feitos no departamento de solos, obtivemos para o húmus natural $4,48 \times 10^{-2}\%$ e $52,2 \times 10^{-2}\%$ de nitrogênio e carbono respectivamente e para o húmus artificial, 2,1% de nitrogênio e $23,4 \times 10^{-2}\%$ de carbono.

6.0. BIBLIOGRAFIA

01. COSLEY, D. E. EDWARDS C. A. Intake and Turnover of Radiative Cesium by Earth-worms (Lumbricidae). *Pedobiologia* II, 71-76
02. BOLTON, P. J. e PHILLIPSON, J. Energia Equivalentents of Earth Worms Their Egesta and Mineral Soil *Pedobiologia*. (1976)
03. DEAN, J. A. Flame Photometry. New York, McGraw Hill, 1960.
04. DYER, J. R. Aplicações de Espectroscopia de Absorção dos Compostos Orgânicos.
05. LAKER, M. C. & BENNIE, T. P. Agrochenophysc . 3, 47-48 (1971).
06. CZANDERNA, A. W. and WOLSKY, S,P Microweighinginvocuun and controlled enviroments, Amsterdam, El Sevier, (1980)
07. KEATTCH, C. J. and DELLIMORE, D. An Introducion to Termogramivimitry. 2.ed. London, Heyden, (1975).
08. DANIELS, T. Termal analysis. London, Kogan Page, , 1973
09. MCLAVERN, R. G. Swift, R. S. e WILLIAMS, J.G.J. of soil sci 32 247 (1981).
10. HERGERT, L. J. Infrared Spectra in Lignins. New York,Wiley, Internsciencie.(1971).
11. TIPSON, R, S e HORTAN, D. Advance In Carbohydrats Chemistry and Biochemistry, New York, Academic press, v.44. (1968)
12. ANDERSON. D. M. W. e HINDRIE, A. Phytochemistry . 9, 1595(1970)
13. WENDIANDT, W. W. e COLLINS, L, W. Thermalanalysis. Stroudsburg, John Wiley Sons, (1976).
14. TIPSON, R, S, e HORTON, D, Advance in Carbohydrates Chemistry and Biochemistry, New York, Academic press, v.44. (1980).
15. NAKANISHI, K, e SOLO MON, PH. Infrared absorption Spectroscopy.2.ed. Oakiona, Holden Day Inc, (1978).
16. NAKAMOTO, K Infrared and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds. New York, John Wiley e Sons, (1978).
17. BOYD, S.A.; SOMMERS, L.E, e NELSON, D. W. Soil Am , J, 45, 1241 (1981).

18. LAKER, M, C. e BENNIE, T, P, Agrochemiphysica 3, 47 (1941).
19. PHILLIPSON, J. Abel; STEEL. J. R. e WOODDELL, S. R. J. Earthworms and the factors Governing their Distribution in an English Beechwood. Pedobiologia 16, 1975).
20. BACCAN, N, et al Quimica Analitica quantitativa Elementar. São Paulo, Edgard Blucher, 1979.
21. BATAGLIA, O. C. et alli.. Métodos de Análises químicas de Plantas. Campinas Instituto Agronomico, 1883.
22. BASSETT, J. et al Vogel Analise Inorganica Quantitativa. 4.ed. Rio de Janeiro, Guanabara dois, 1981.
23. BOUCHE, M. B. Lombriciens de France: Ecologie Et Systeemati que Institut nacional de la Recherche annales de Zoologie-Ecologie anilame (numero hors-serie)pp. 1-671 (1972).
24. BRUGEL, Weener -An Introduction to Infrared Spectroscopy.
25. CHUVELEVA, E. A.; NAZAROV, P.P. e CHMUTOV, K. V Russ J. of Chem-36
26. CONN, G.K.T. e AVERY, D.G. - Infrared Methods
27. COOK, B.W. e JONES K - A Programmed Introducion to Infrared Spectroscopy
28. DAWSON, R.G. Earthworm Microbiology and Formation of Wate Stable Aggregates. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 12,512-516(1974).
29. DAY, G. M. The Influence of Earthworms on Soil Microorganisms. Soil Sci. 69, 175-184(1959).
30. EVANS, A.C. A Method of Studying the Burrowing Activities of Earthorms. Ann. Mag. Nat. Hist. 14,643(1947).
31. EMBRAPA -Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de Métodos de Análise do Solo. Rio de Janeiro, SNLCS., 1979.
32. EWING, Galen W. - Métodos Instrumentais de Análise Química.
33. FERUZZI, C. Manual de Minhocultura (Trad. Mairu F. Bento ed. Litexa Ltda, Lisboa Porto, 1984, 164p.

34. GAWRONSKI, E. Soluble Fractions of the Humus of Excreta of *Allophora caliginosa* .Sav. Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, sect.C. Biologia 15, 225-552 (1960).
35. GRANT, W. C. Jr. An Ecological of the Peregrine Earthworm *Pheretima hupeiensis* in the Eastern United States Ecology 37, 648-658(1956).
36. GUILD, W. J. Mcl. The Lumbricidae in Upland Areas. Population Variation on Hill Pasture. Ann.mag.Nat.Hist.Ser.12, 5, 286-292(1952a).
37. GUILD, W. J. Mcl. Variation in Earthworm Numbers Within Field Populations. J. Anim. Ecol.21, 169-181(1952b)
38. LAMBERT, J. B. S et alli... -Organic Structural Analysis.
39. LUNT, H.A. H.G.M. The Chemical Composition of Earthworm Casts. Soil Sci. 58, 367-375(1944).
40. MARTI, F.B.& MUNHOZ, J.R. Flame Photometry, a Manual of Methods and Applications. London, Elsevier Publishing.
41. LOPES, Melo. Produção de Humus com Verme Compostagem Estudos Preliminares. in Fortaleza, U.F.C. 1990.
42. MURCHIE, W. R. Biology of the Oligochaetae *Eisenia rosea* (Savigny) in an upland forest soil of southern Michigan, amer.midi.nat. 60.113-131(1958).
43. NEEDHAM, A. E. Componentes of Nitrogen in the Earthworm *Lumbricus terrestris* L. and *Eisenia foetida* Sav. J. Exp. Biol. 34, 425-446 (1957).
44. OHLWEILER, O.A. Química Analítica Quantitativa.4.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, v. 3, 1976.
45. PARLE, J. N. Micro-organisms in the Intestines of Earth Worms. J. Gen. Microbiol. 31, 1-11(1963).
46. PHILLIPSON, J.e BOLTON, P. J. Growth and Cocoon Production by *Allophora rosea* (Savigny) (Lumbricidae). Pedobiologia (in press 1976).
47. PICARCE, T.G. The Calcium Relations of Selected Lumbricidae. J.Anim. Ecol. 41, 167-188(1972).
48. RAO, C.N.R. -Chemical Applications of Infrared Spectroscopy.

49. RHEE, J.A. Van Earthworm Activities and the Breakdown of Organic Matter in Agricultura soils. Amsterdam North Holland, Soils Organisms J. Doeksen J. Van der Drift, p.55-99., 1963.
50. ROBINSON, J. W. Undergraduate Instrument Analyses. 2.ed. New York., Marcel Dekker, 1970.
51. SALISBURY, E. J. Earthworm Activity and Plant Growth in Artificial Cultures. plant & Soil. 22, 45-48(1924).
52. SATCHELL, J. E. Somes Aspects of Earthworm Ecology in Soil zoology (D.K.McE Kevan, ed).pp. 180-201, London:Butterworks 1955.
53. SEN, B.C.J. Indian chem. soc.41, 145(1964).
54. SIMON, Ivan-Radiacion Infrarroja.
55. SILVERSTEIN, R.M.;BASSLER, G.C. e MORRIL, T.C. - Identificação Espectrometria de Compostos Orgânicos.Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro e Roberto de Barros Faria.
56. SVENDER, J.A. Studies on the Earthworm Fauna of Pennine Morland Ph.D. Thesis. University of Durham. U.K.(1955).
57. SWABY. J. soil. sci.. 01 182(1946).
58. WATERS, R.A.S. Numbers and Weights of Earthworm Under a Highty Productivwe Posture N.Z.J. Sci. Tech. 36A, 516-525(1955).
59. WILLARD, .H. H.; MERRITT Jr. L.L. e DEAN, J.A.-Instrumental Methodos of Analysis.
60. WILLARD, H.H. et al. Instrumental Methodes of Analysis. 5 ed London, D. Van Nostrnd Company, 1974.

MECANISMO DE PESO ELETRÔNICO

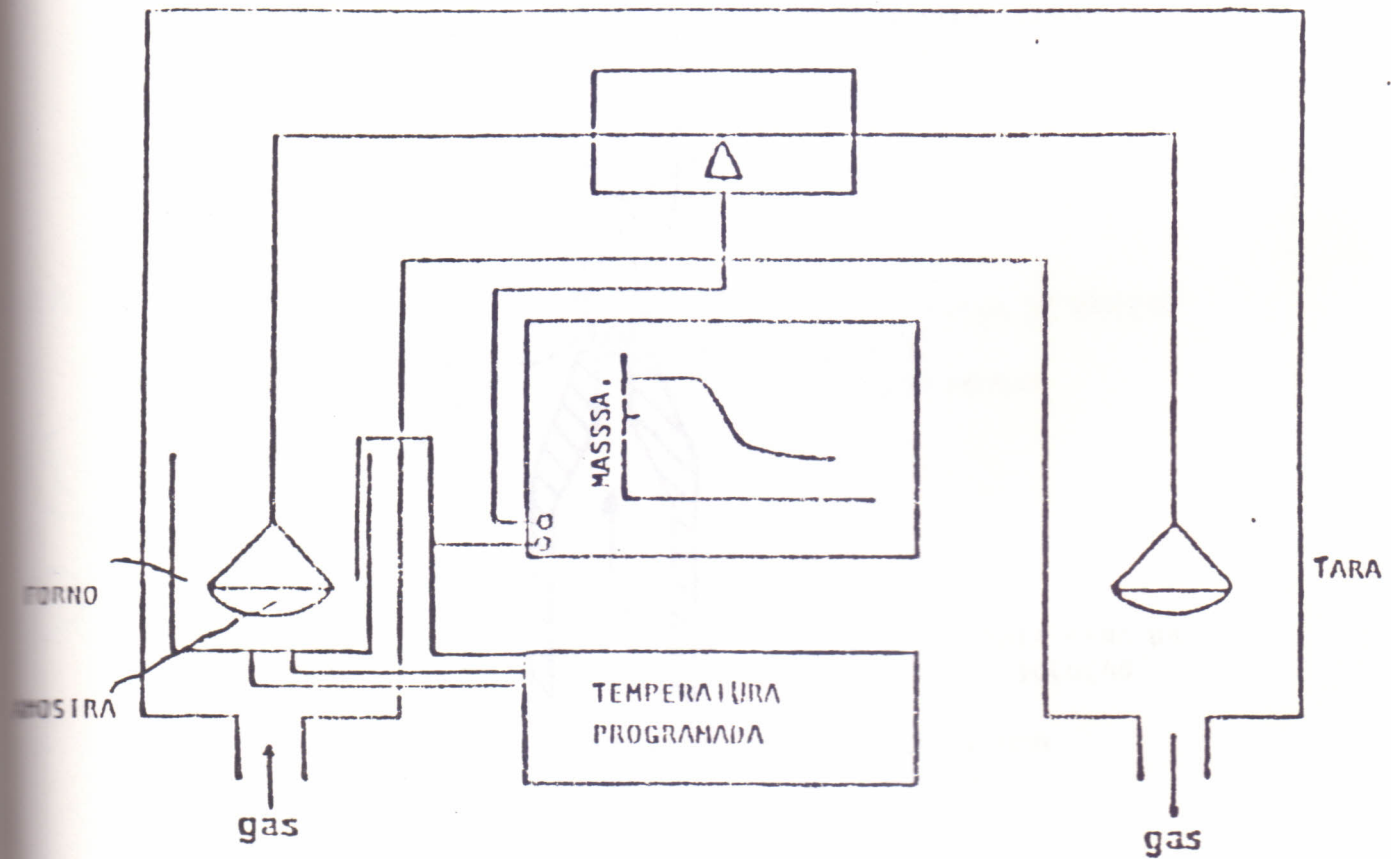


FIGURA 1 : ESQUEMA DE UMA TERMOBALANÇA

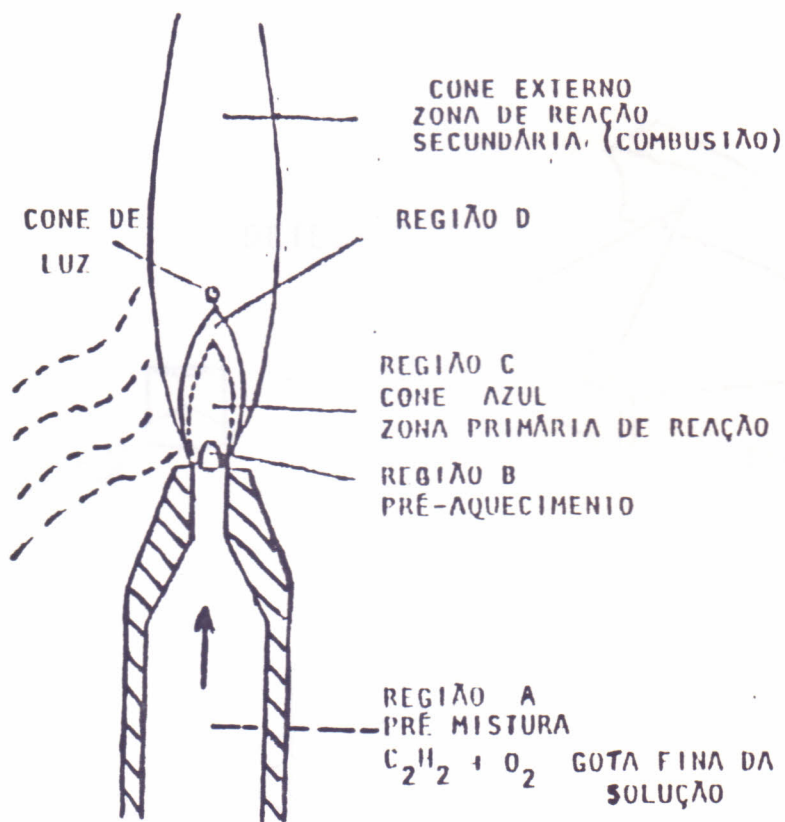


FIGURA : 2 ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DE UMA
 CHAMA DE FEIXO LAMINAR

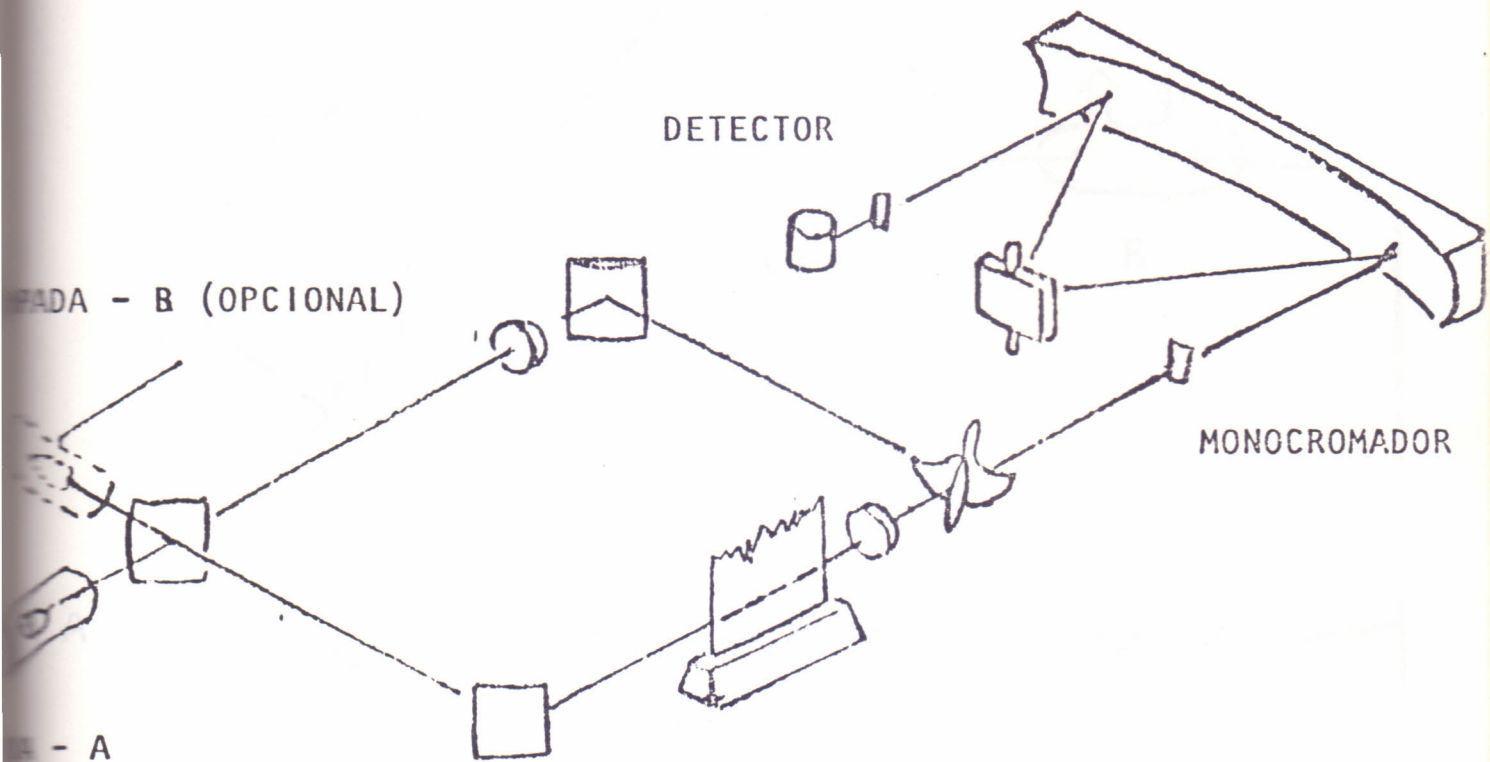


FIGURA : 3 DIAGRAMA ÓPTICO DO ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE DUPLO - FEIXE

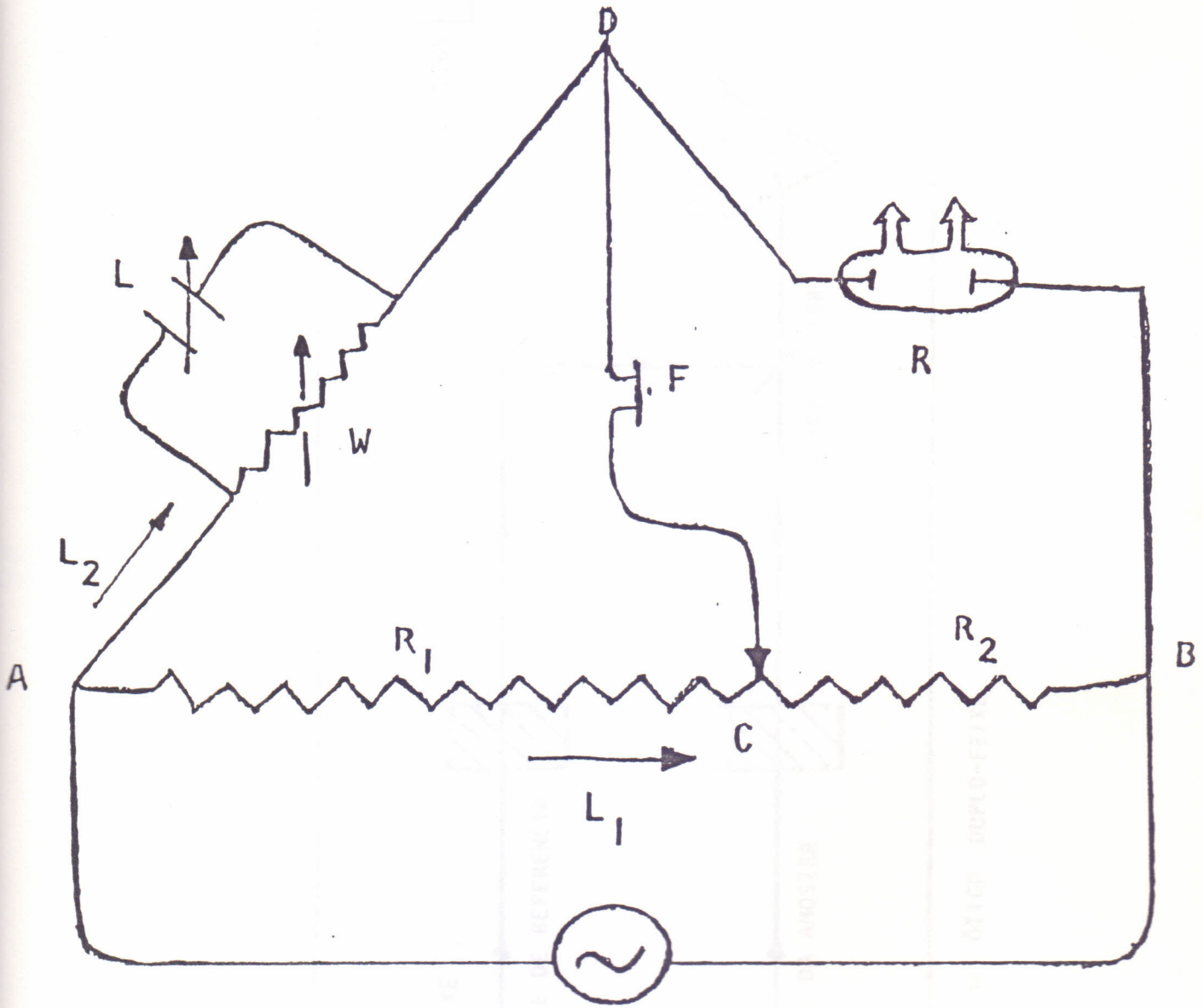


FIGURA: 4

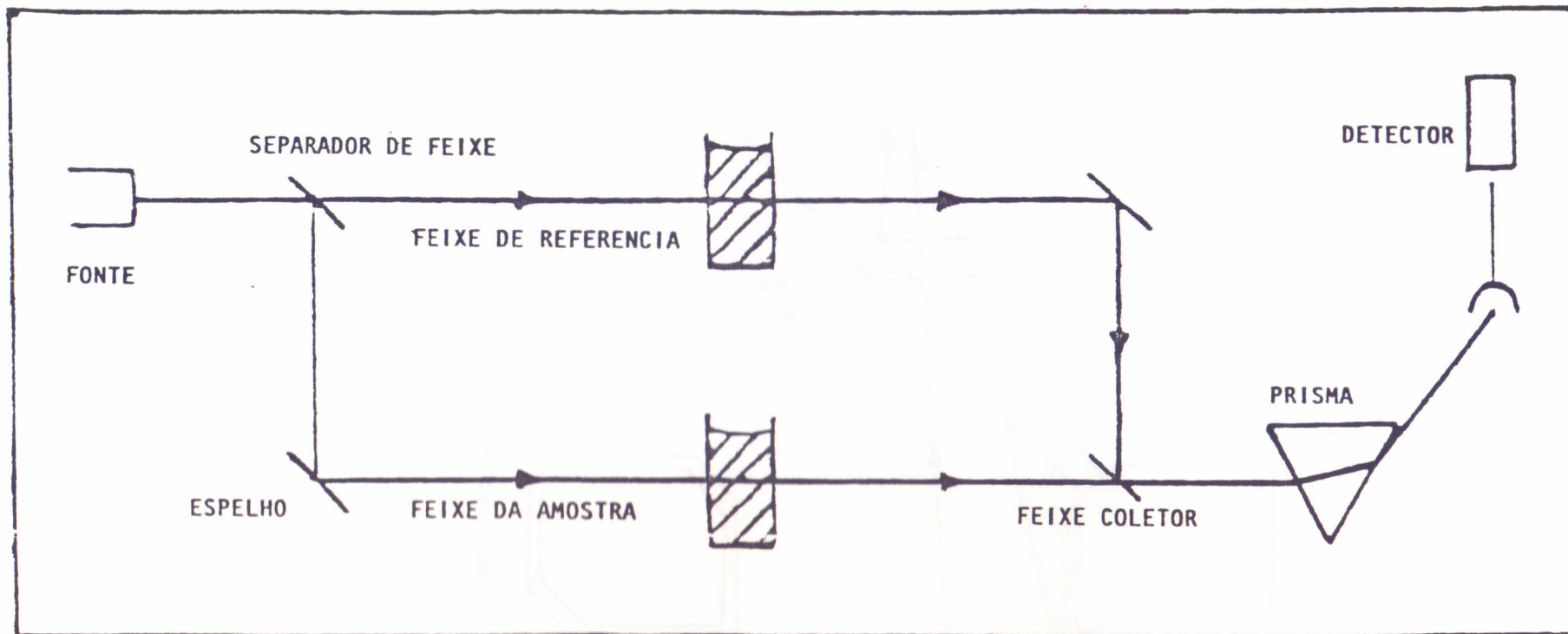


FIGURA : 5 SISTEMA ÓTICO DUPLO-FEIXE

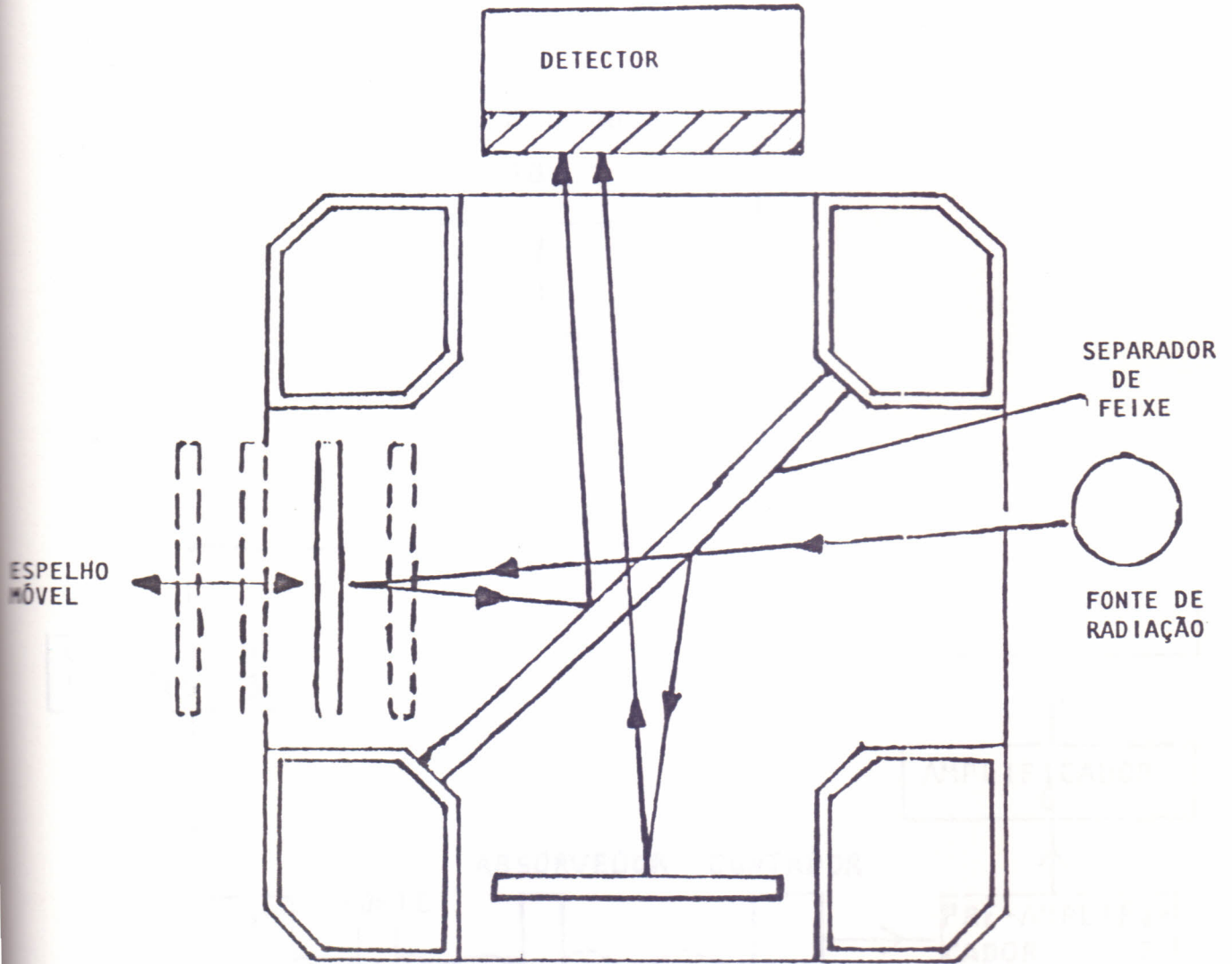


FIGURA : 6 INTERFEROMETRO DE MICHELSON

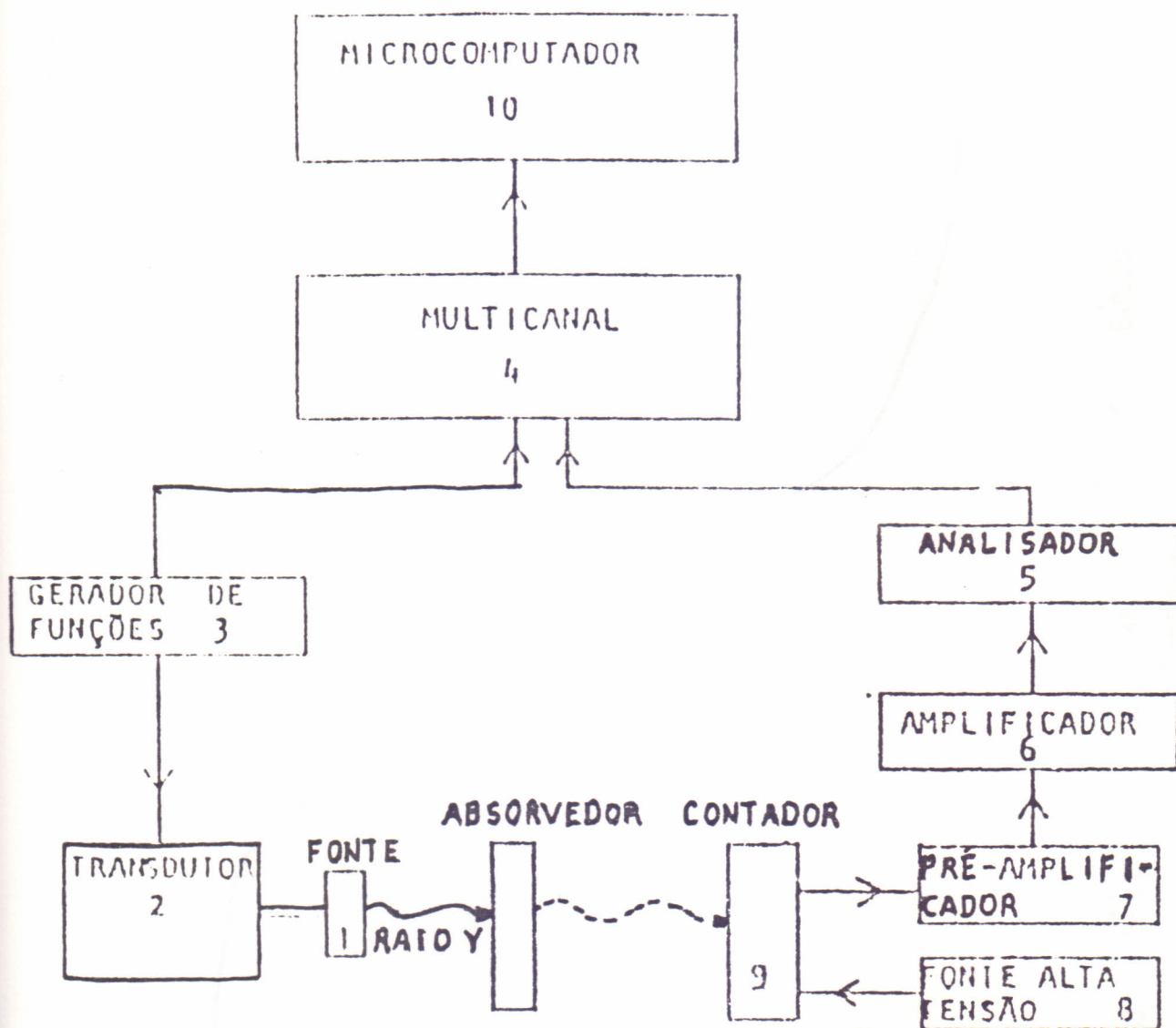
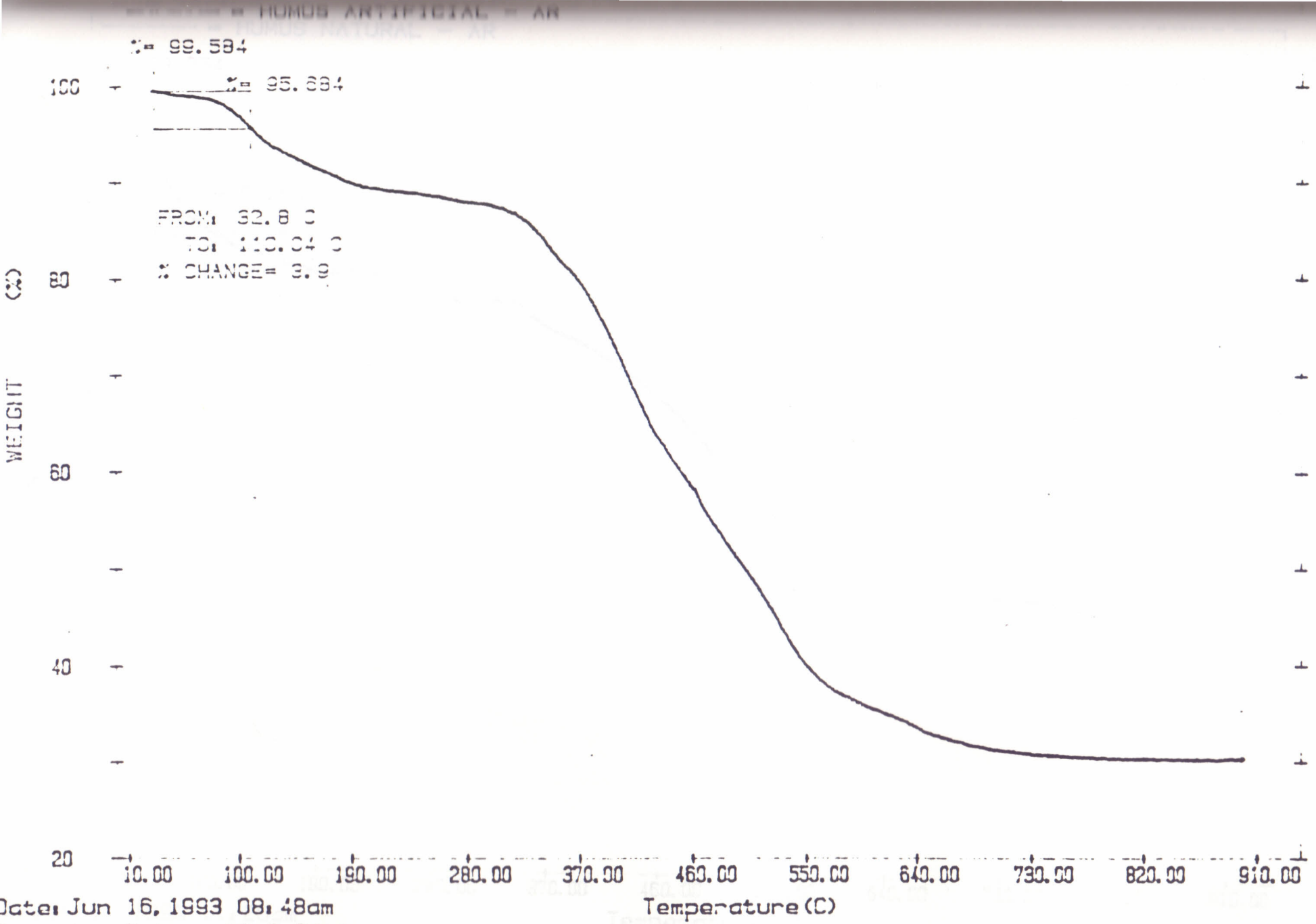


FIGURA : 7

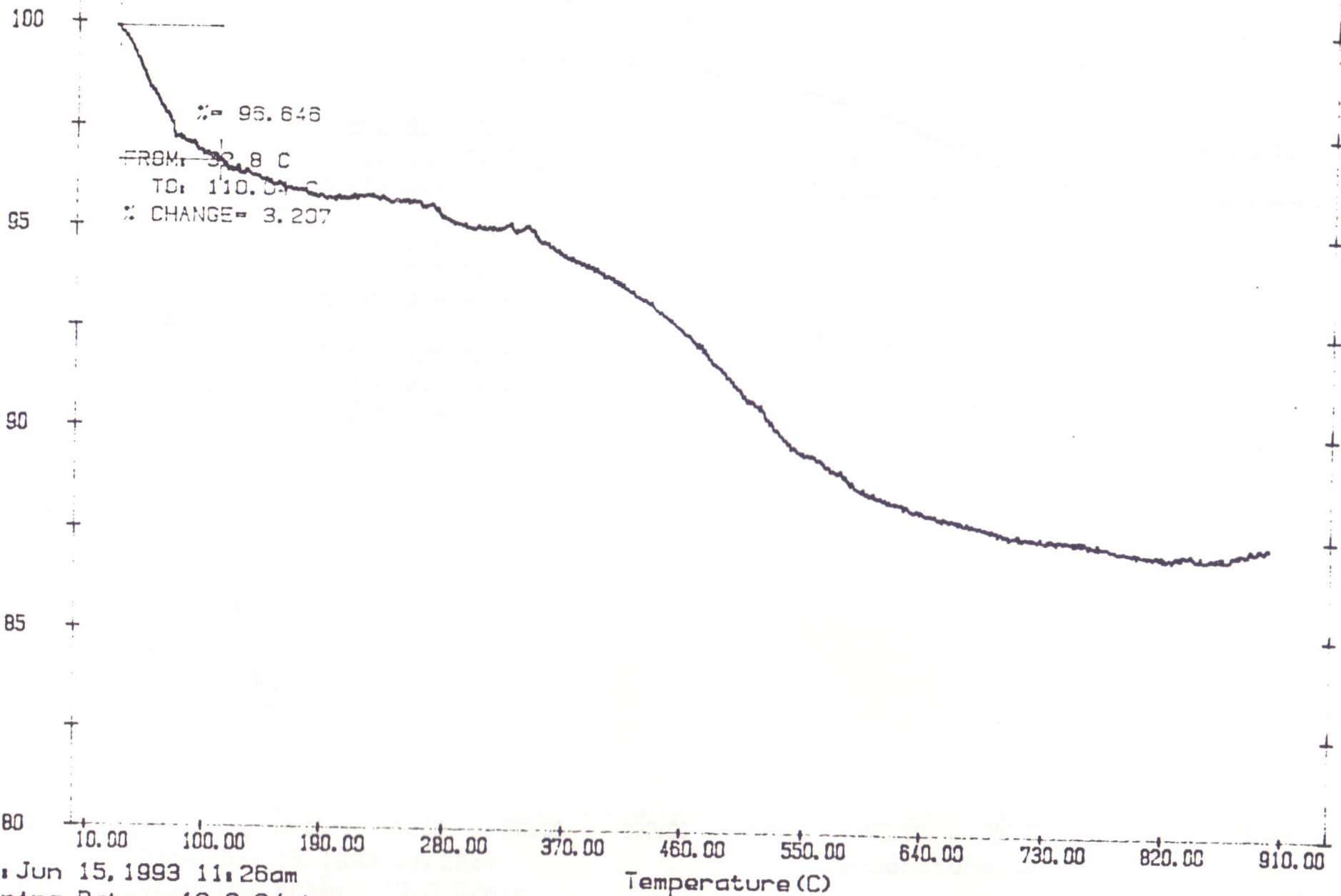


Date: Jun 16, 1993 08:48am
 Scanning Rate: 10.0 C/min
 Sample Wt: 11.936 mg Disk: ST U
 Filer: HA PNB

FIGURA : 8

DELTA SERIES TGA7

% = 99.854

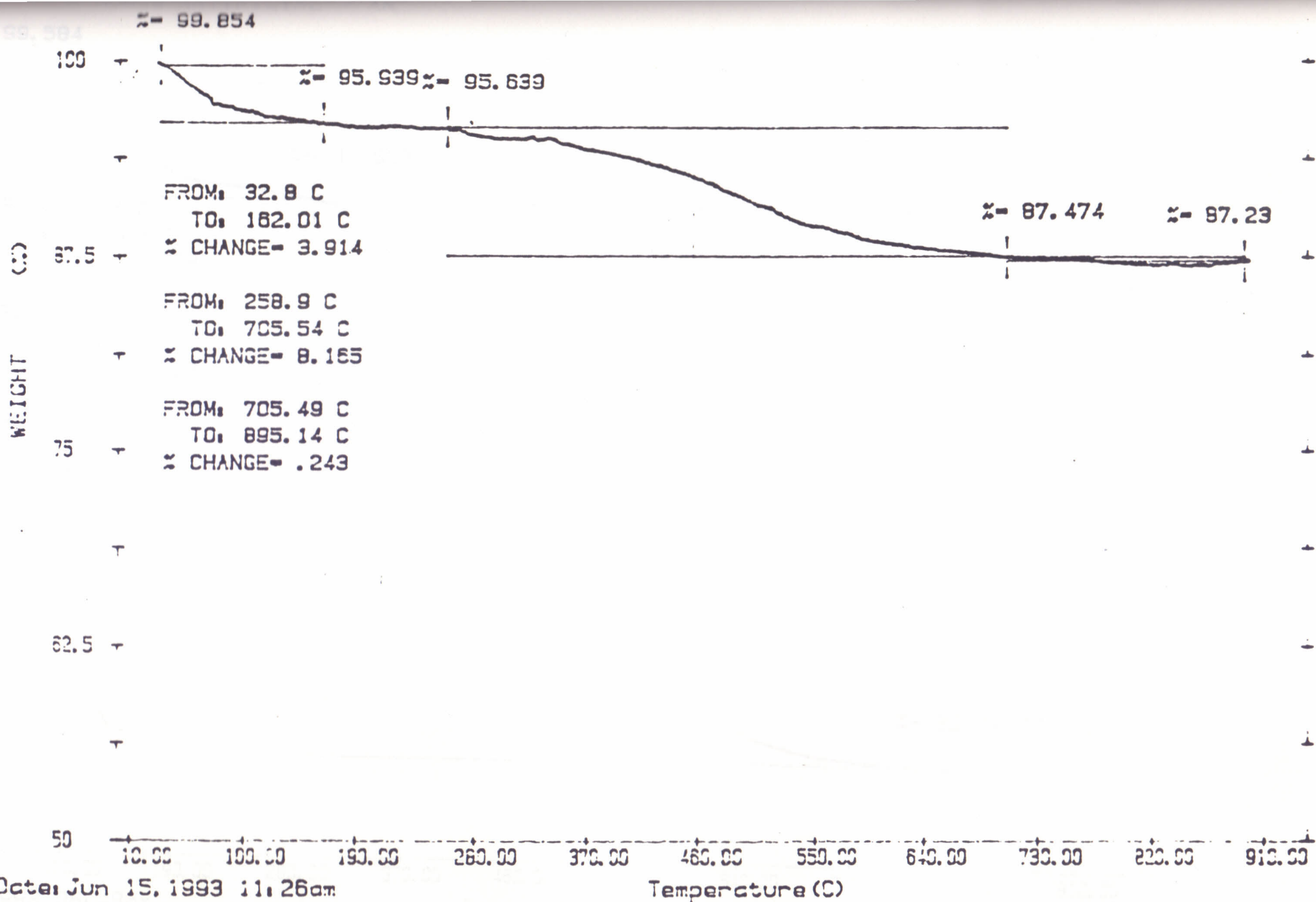


Date: Jun 15, 1993 11:26am
 Heating Rate: 10.0 C/min
 Sample Wt: 9.228 mg Disk: ST U
 Operator: HN PNB

Temperature (C)

FIGURA : 9

DELTA SERIES TGA7

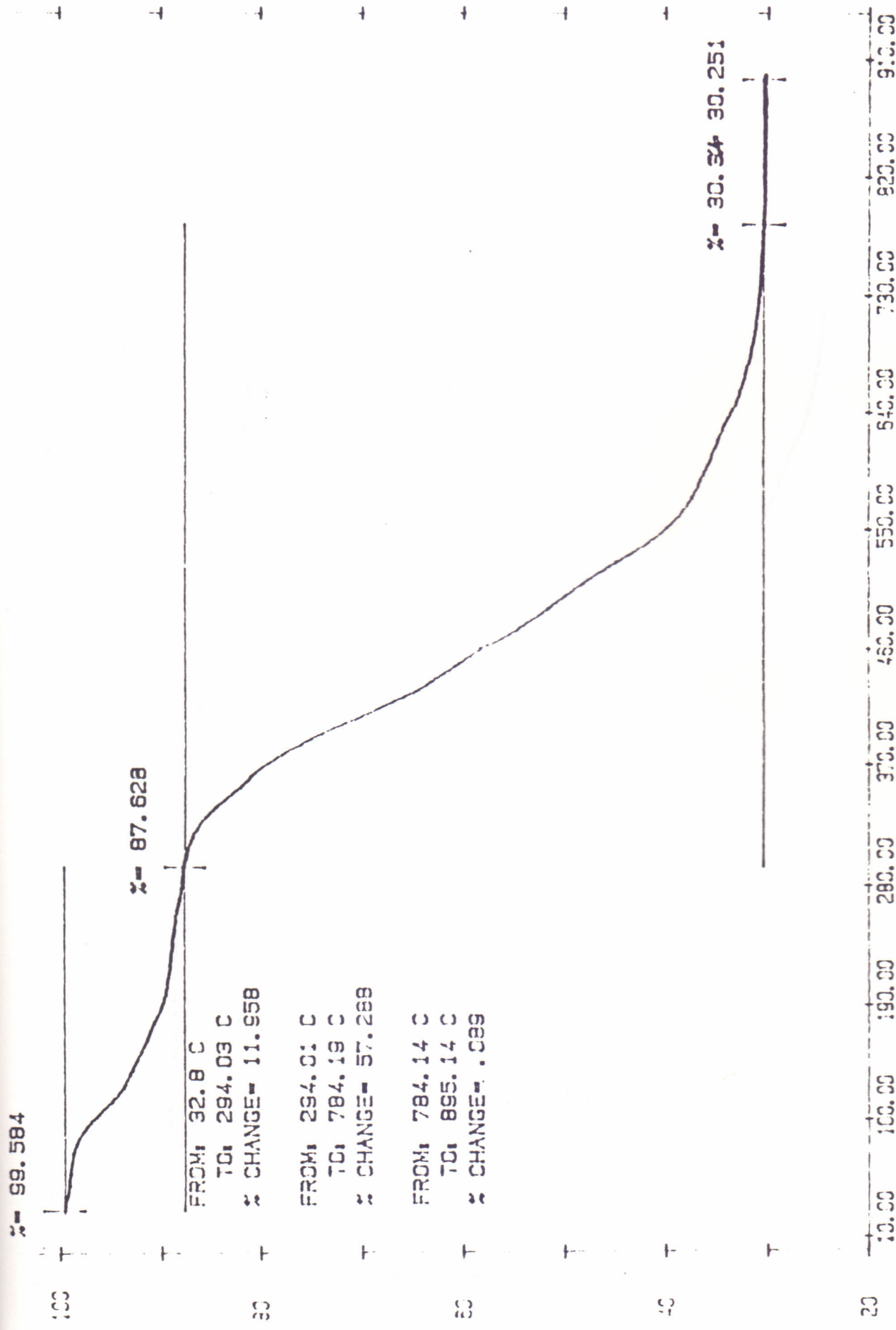


Date: Jun 15, 1993 11:26am
 Scanning Rate: 10.0 C/min
 Sample Wt: 9.228 mg Disk: ST U
 File: HN PNB

Temperature (C)

FIGURA : 10

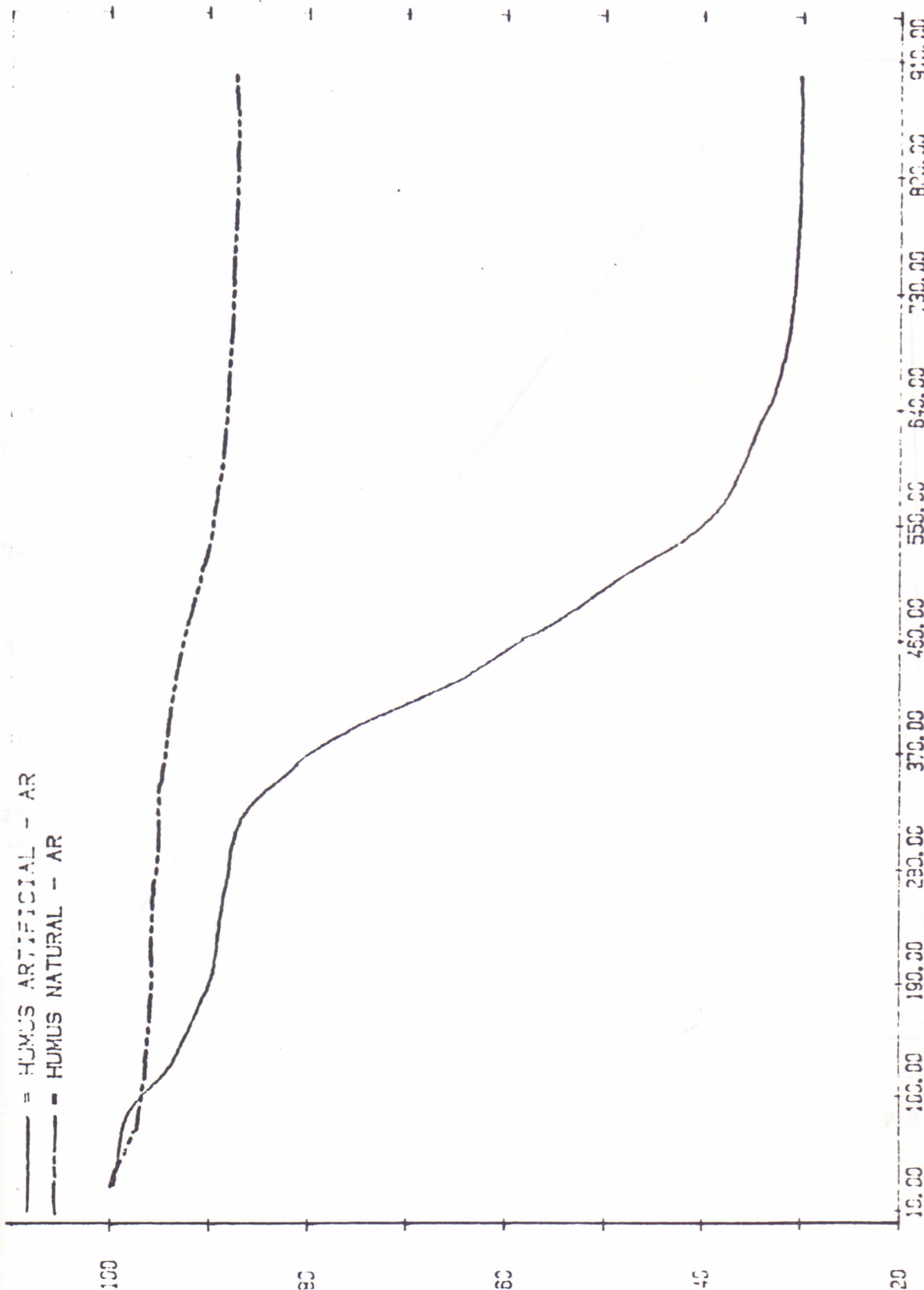
DELTA SERIES TGA.7



Jun 16, 1993 08:48am
 Heating Rate: 10.0 C/min
 Sample Wt: 11.936 mg Dist: ST U
 (er HA) P1V9

DELTA SERIES TGA 7

FIGURA : 11



Jun 16. 1993 08:48am
 Ming Pote: 10.0 C/100

HUMUS NATURAL

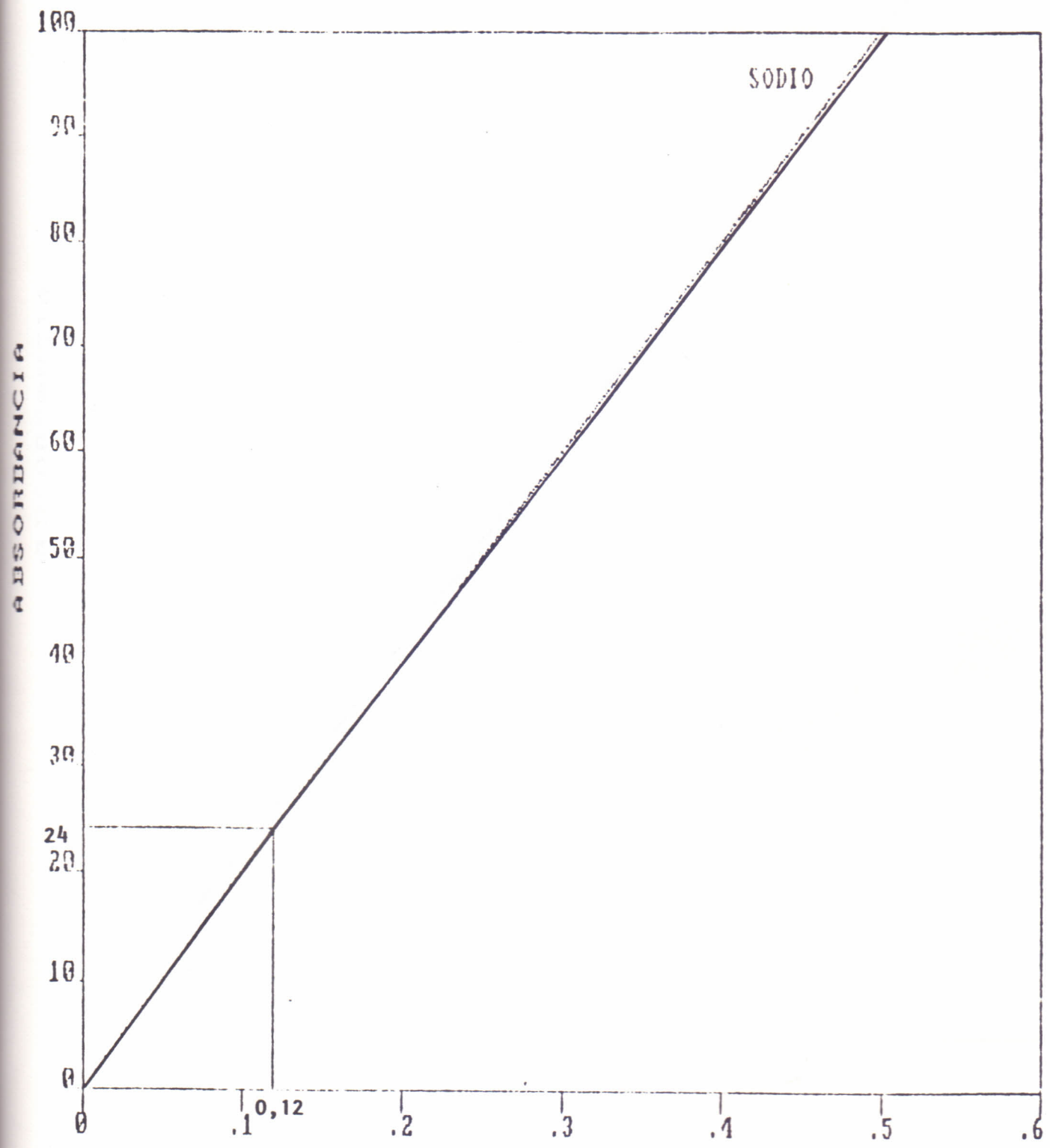
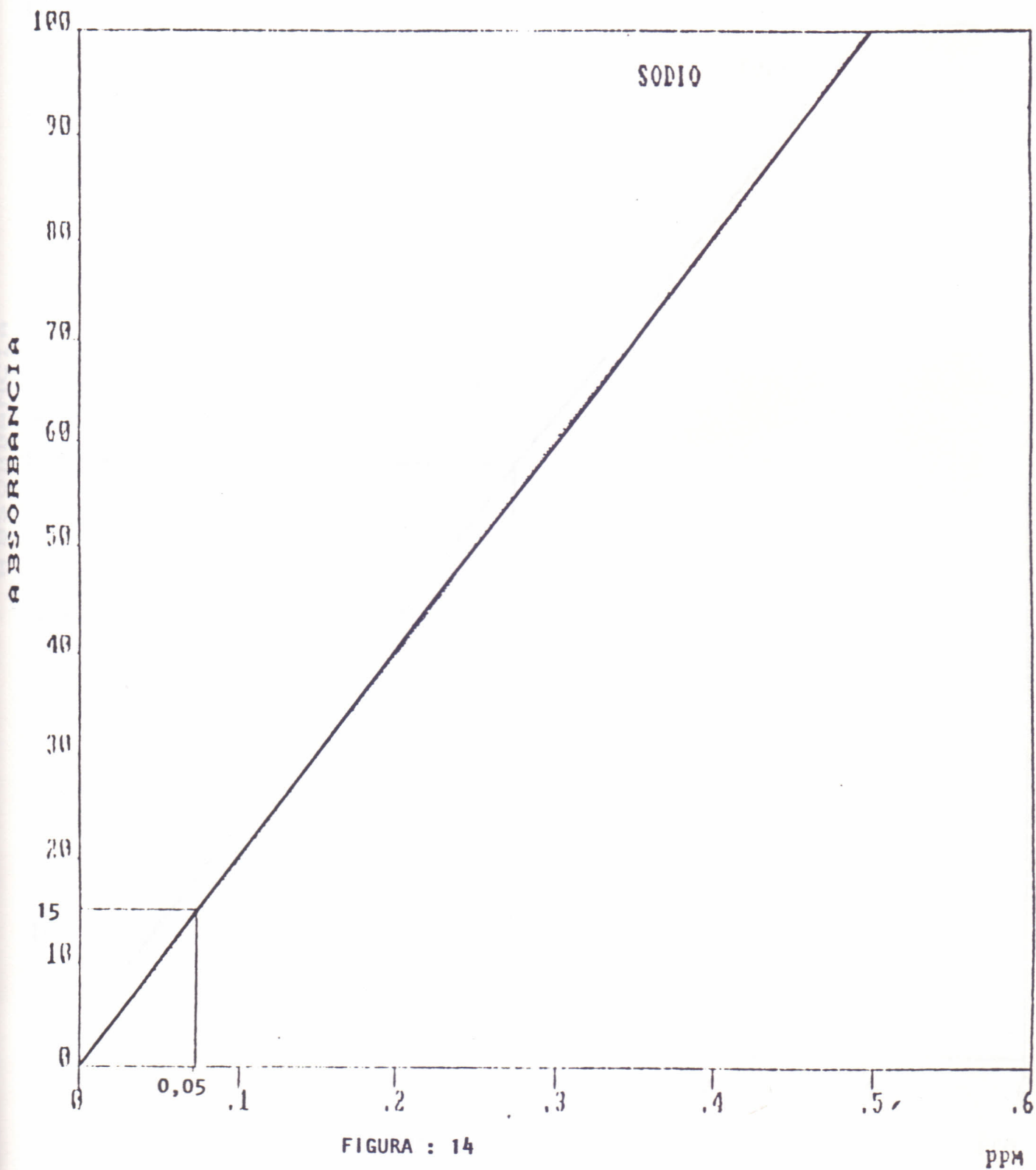


FIGURA : 13

PPM

HUMUS ARTIFICIAL



HUMUS NATURAL.

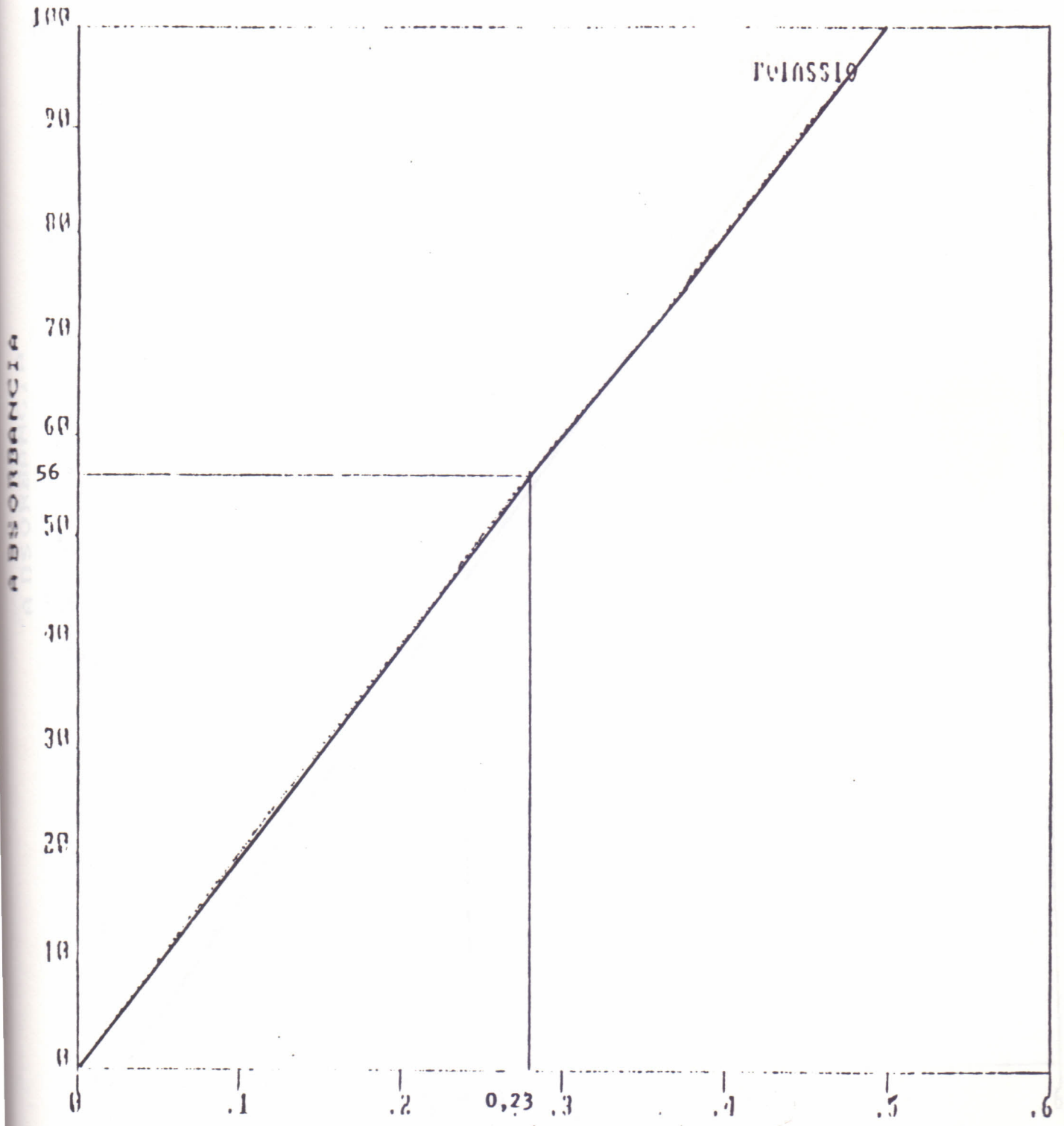


FIGURA : 15

PPM

NUMUS ARTIFICIAL

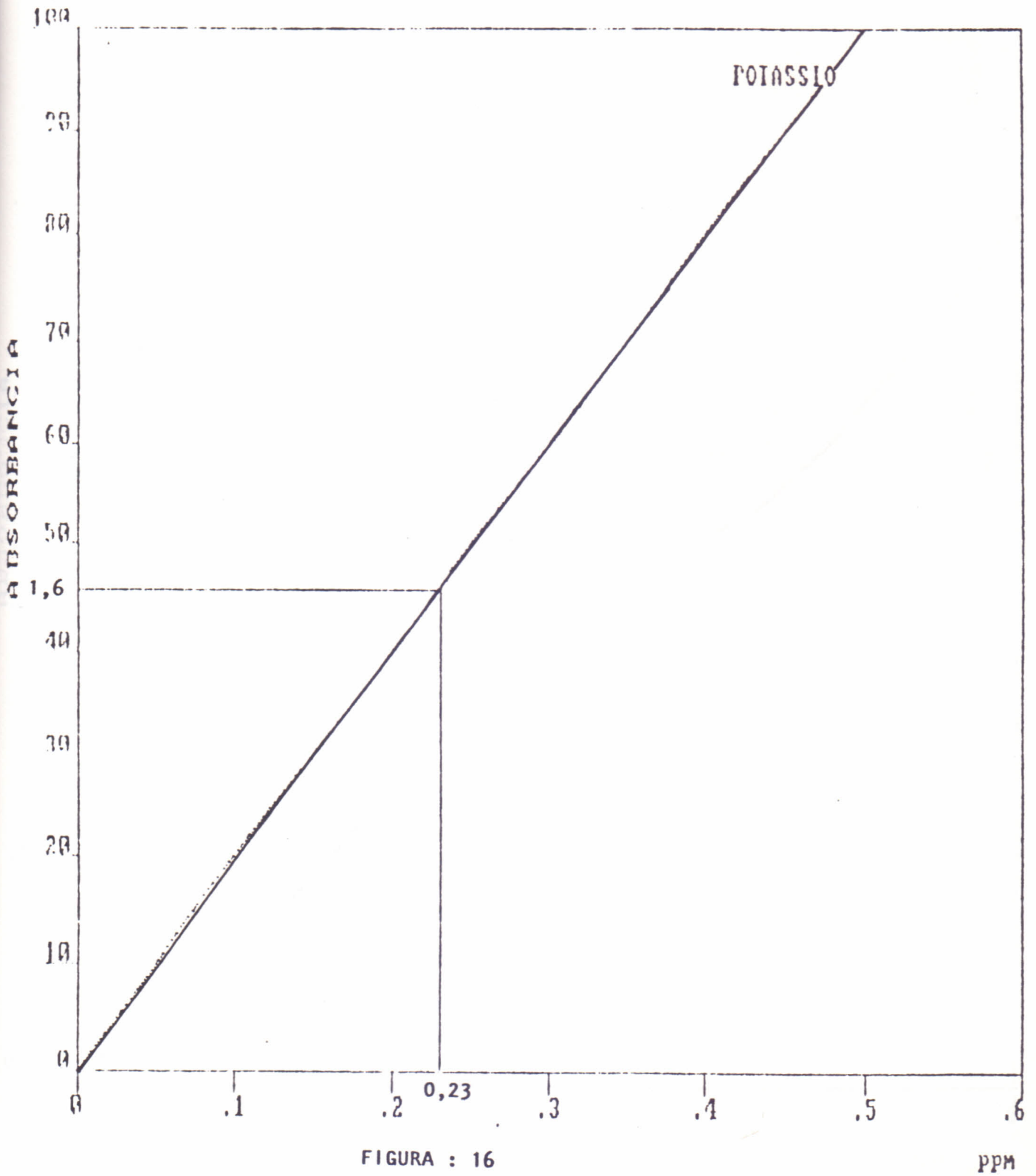


FIGURA : 16

PPM

HUMUS NATURAL

ZINCO

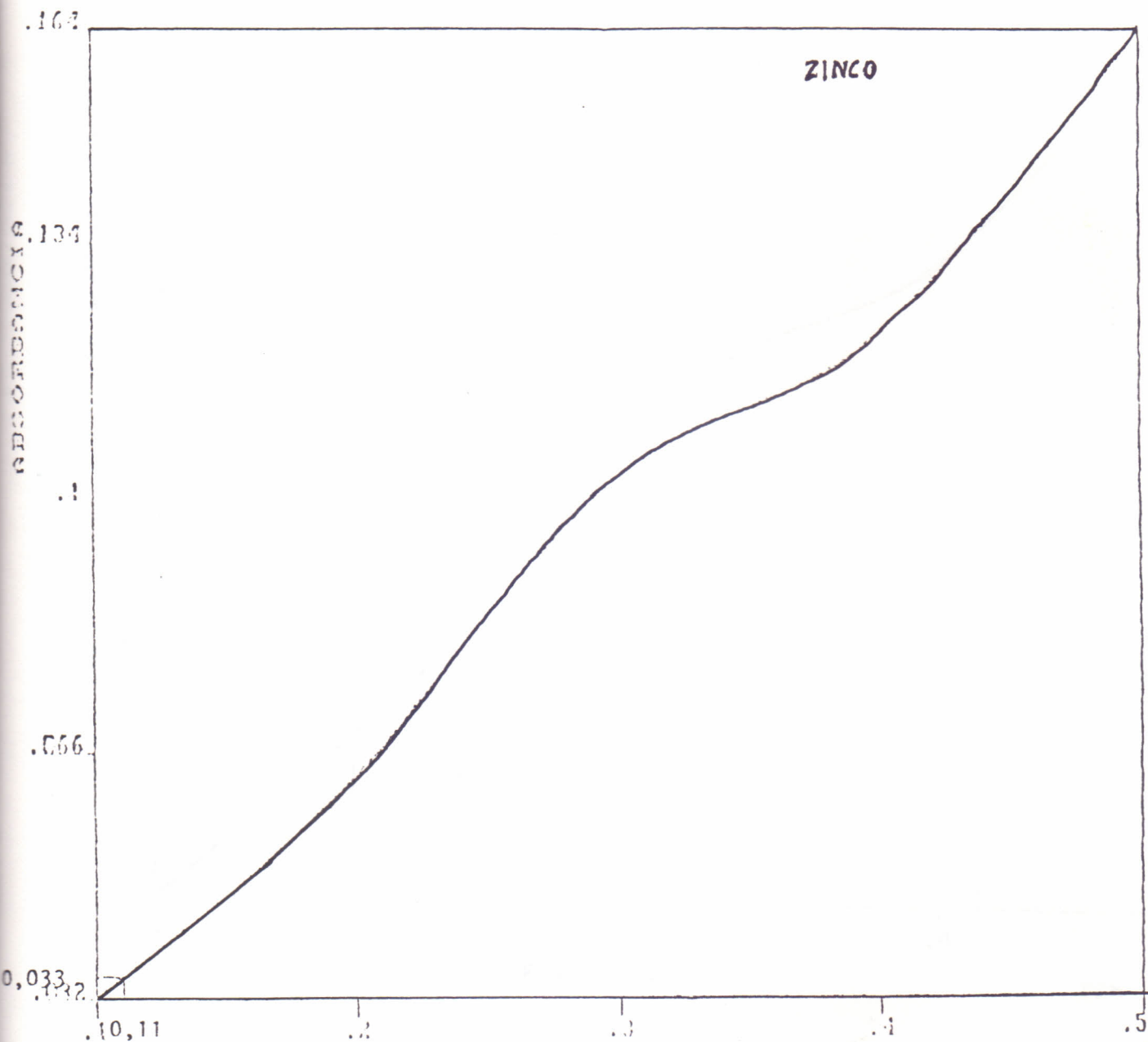
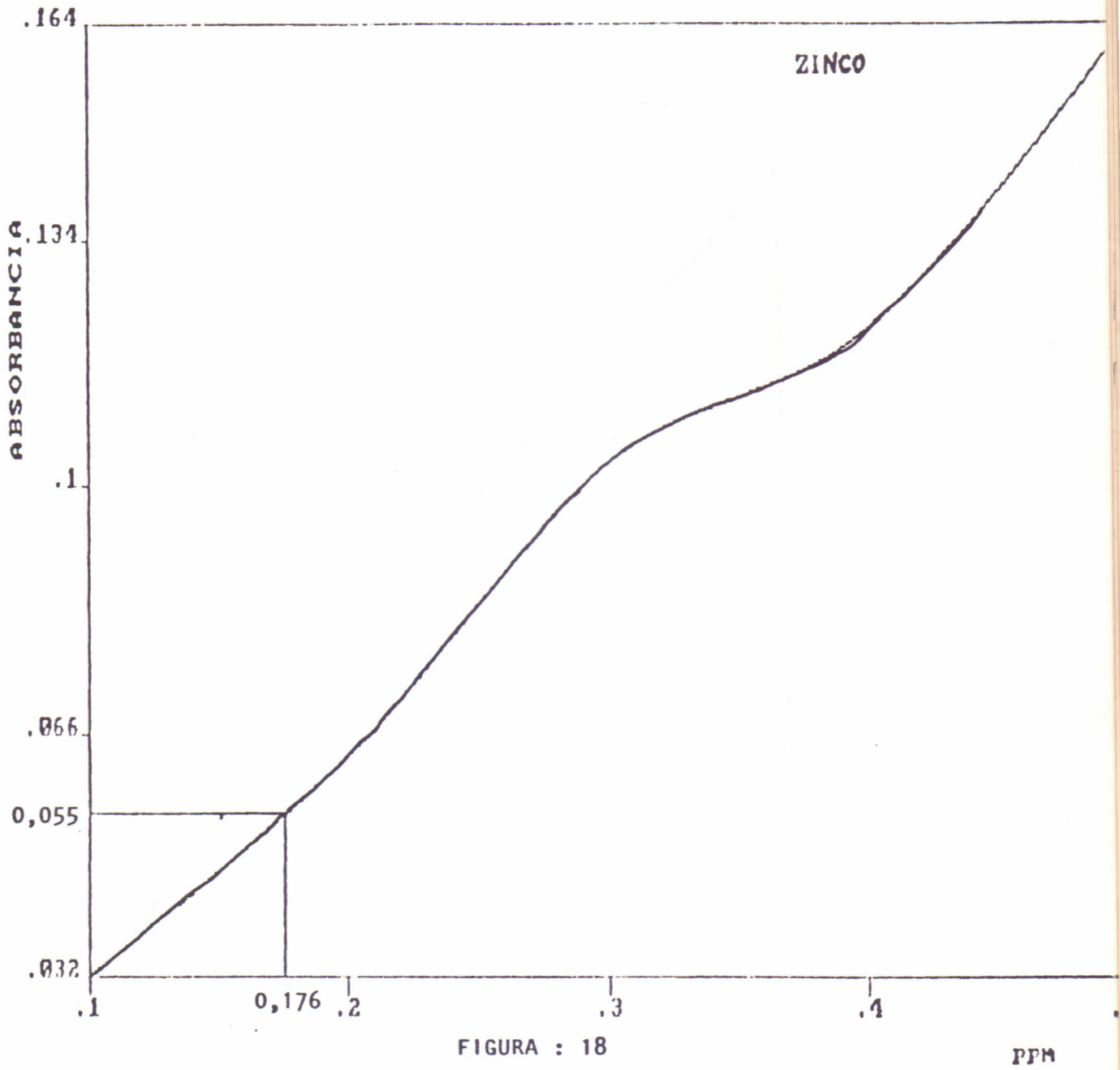


FIGURA : 17

pH

HUMUS ARTIFICIAL



HUMUS NATURAL

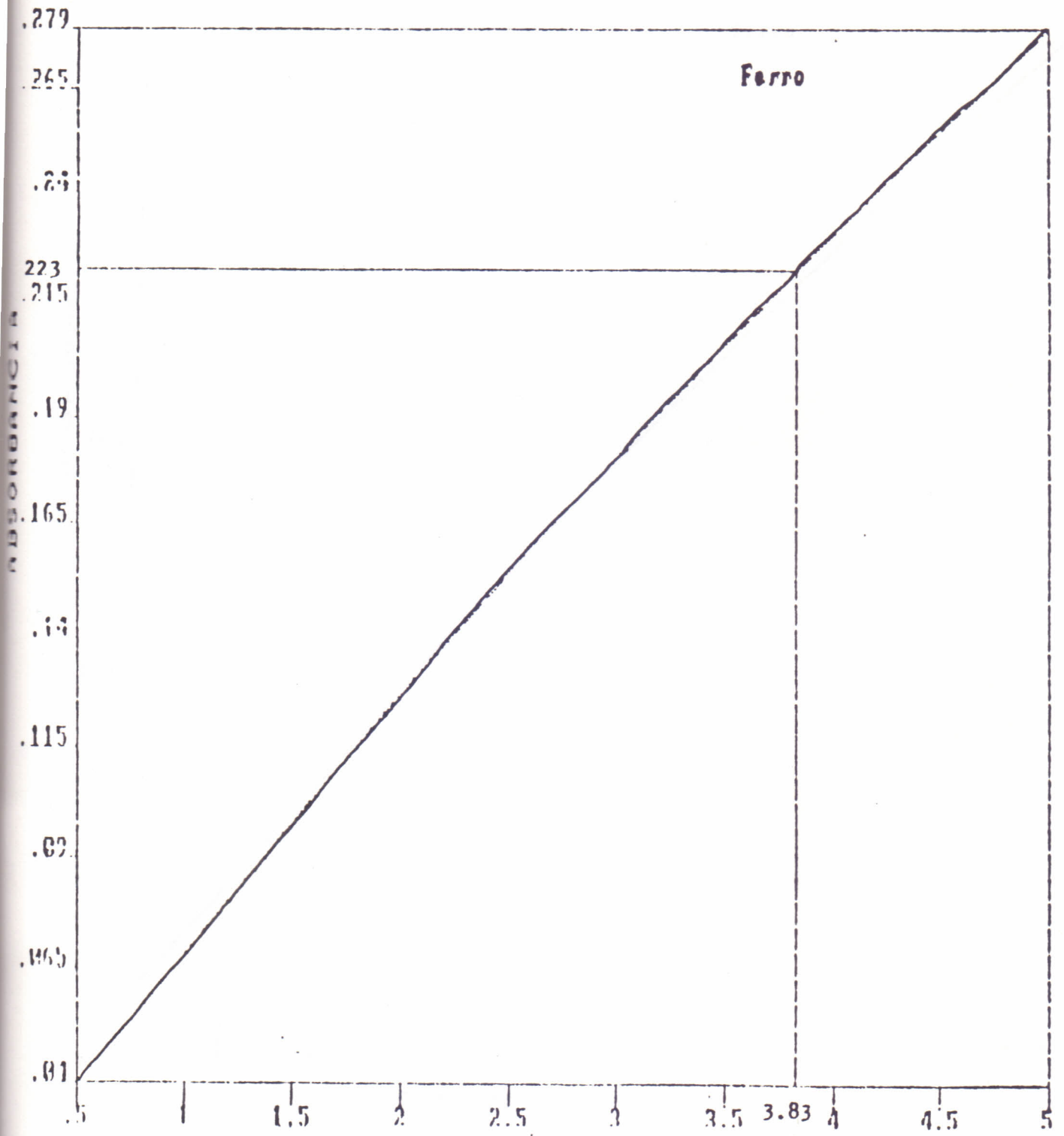
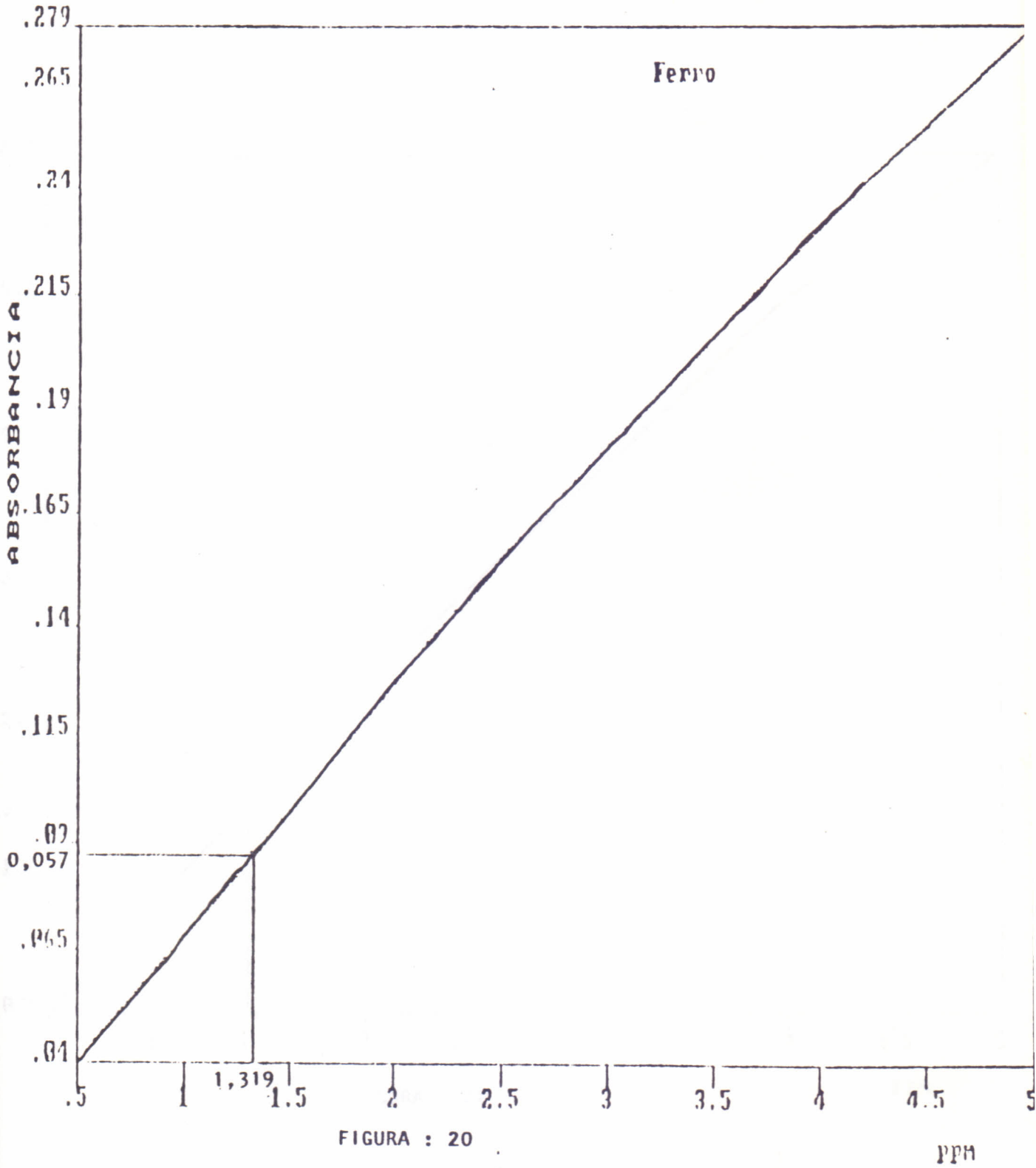


FIGURA : 19

DDM

HUMUS ARTIFICIAL



HUMUS NATURAL

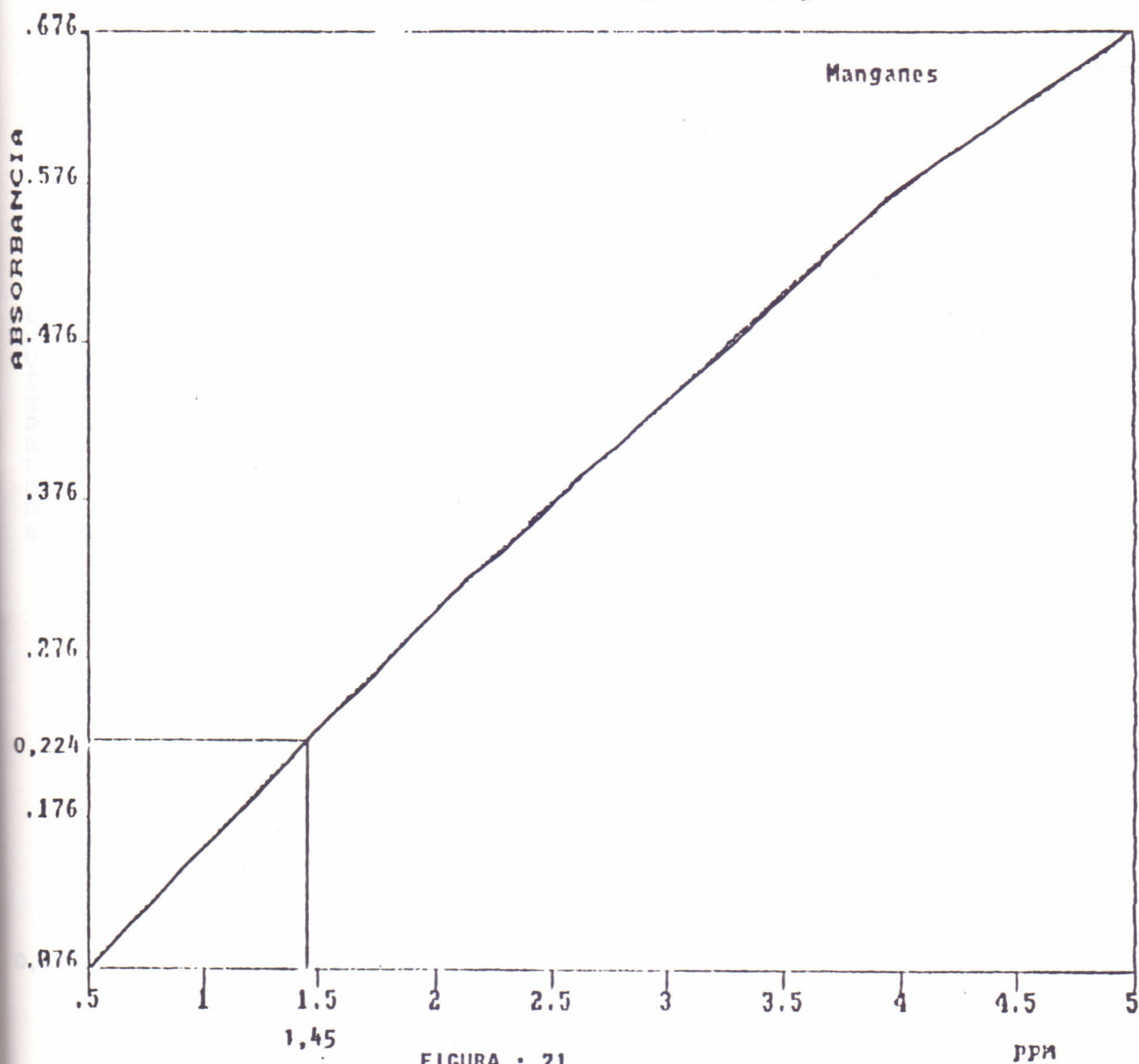
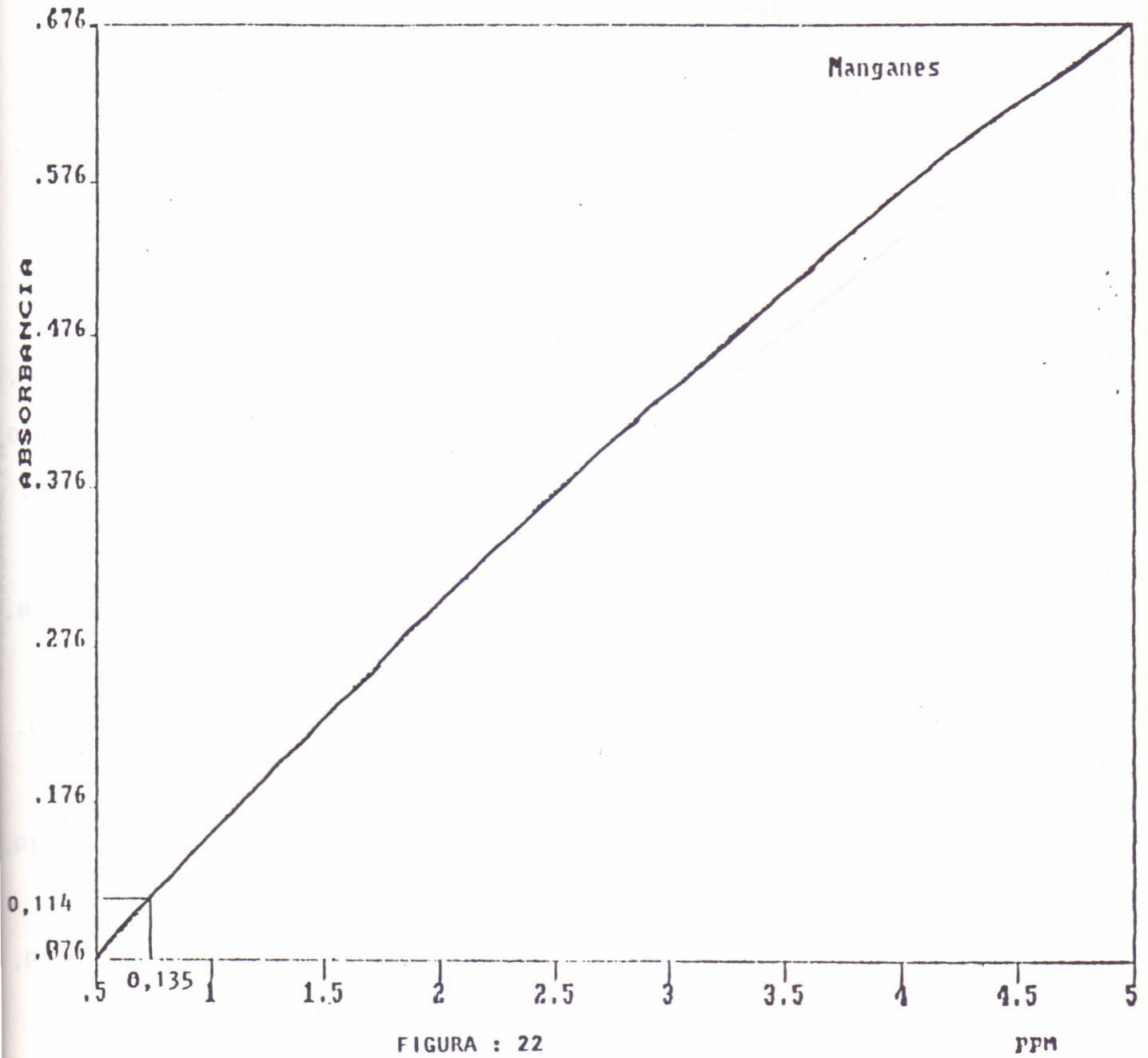


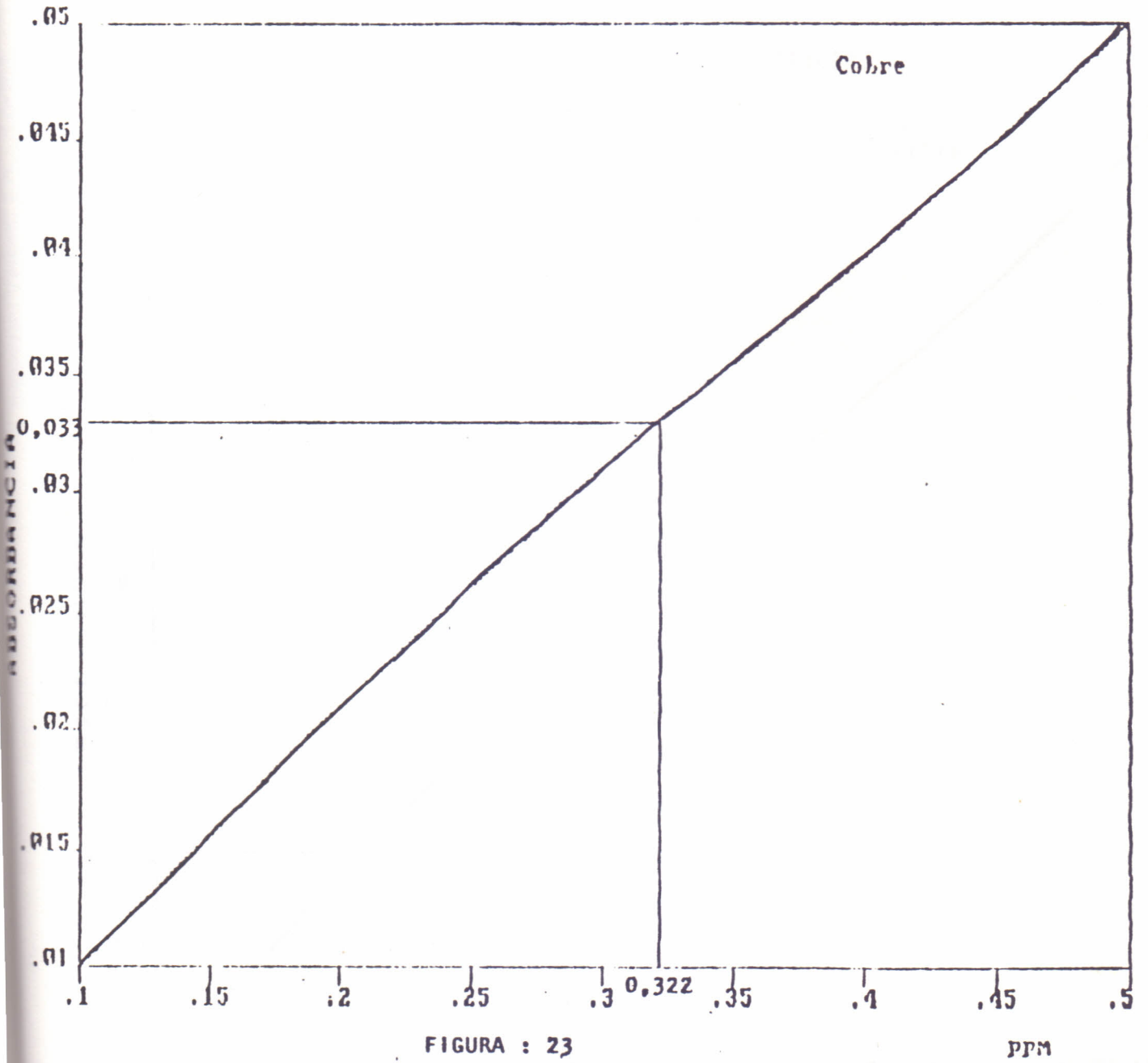
FIGURA : 21

PPM

HUMUS ARTIFICIAL



HUMOS NATURAL



HUMUS ARTIFICIAL

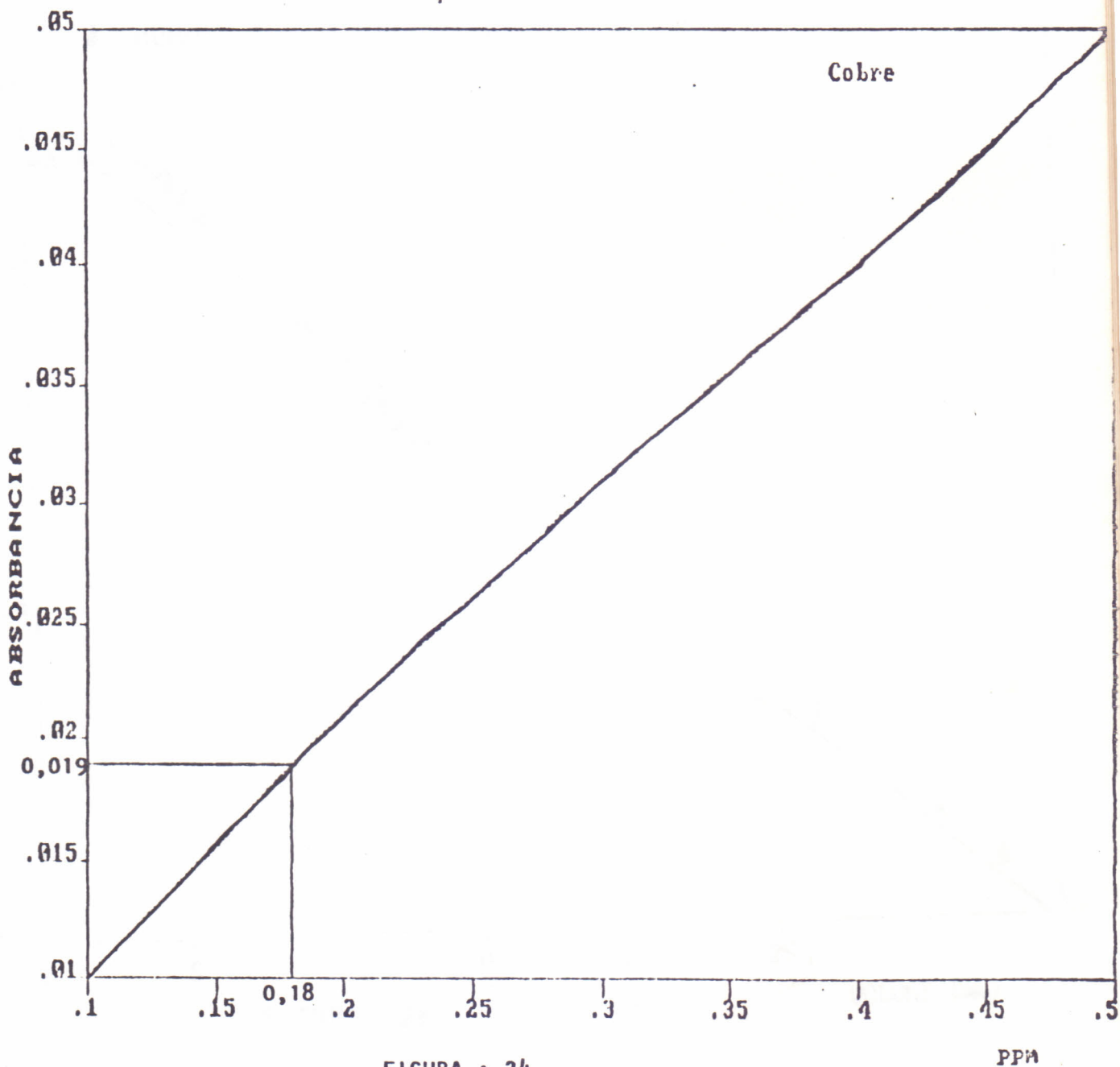


FIGURA : 24

PPM

TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

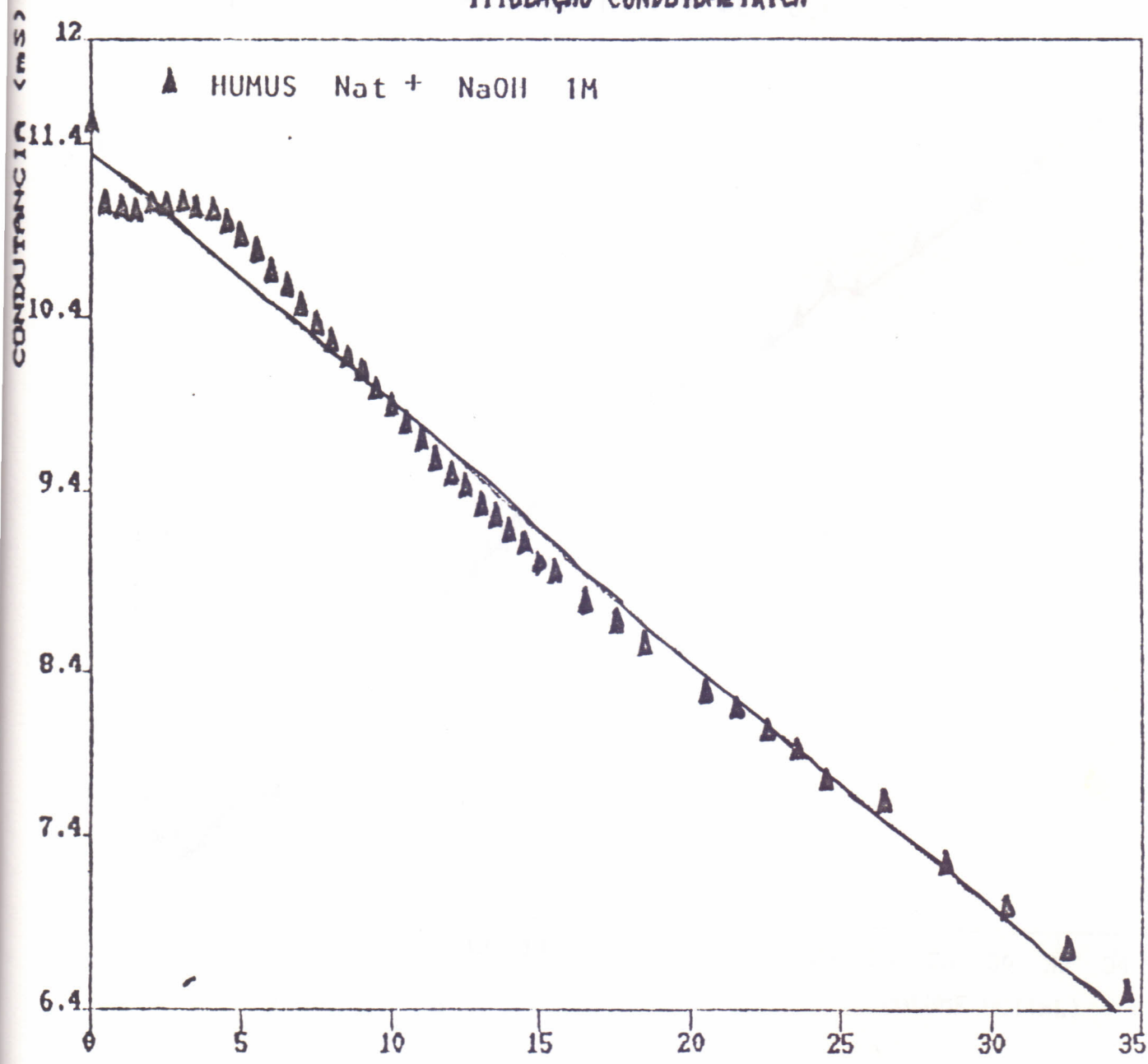
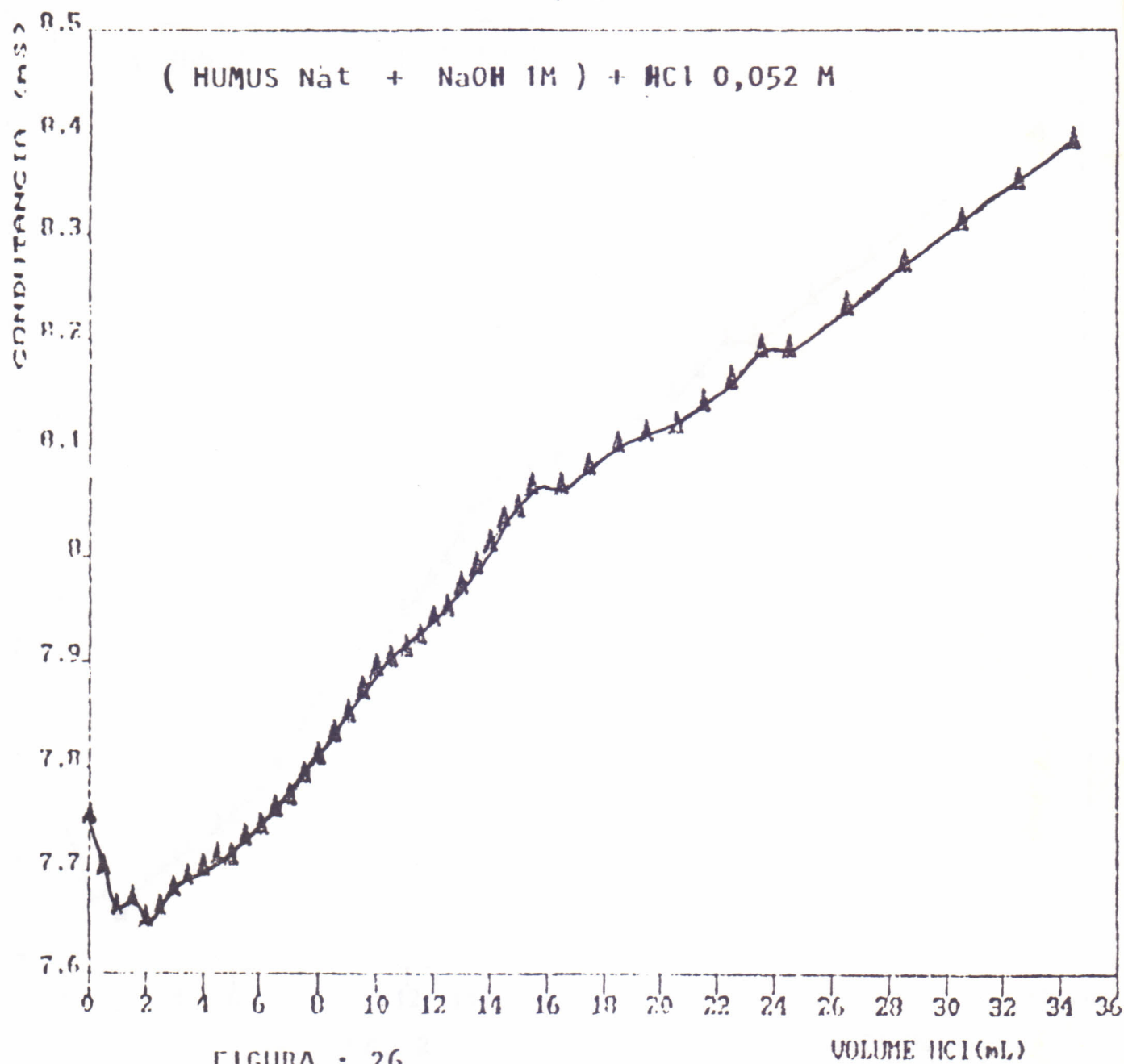


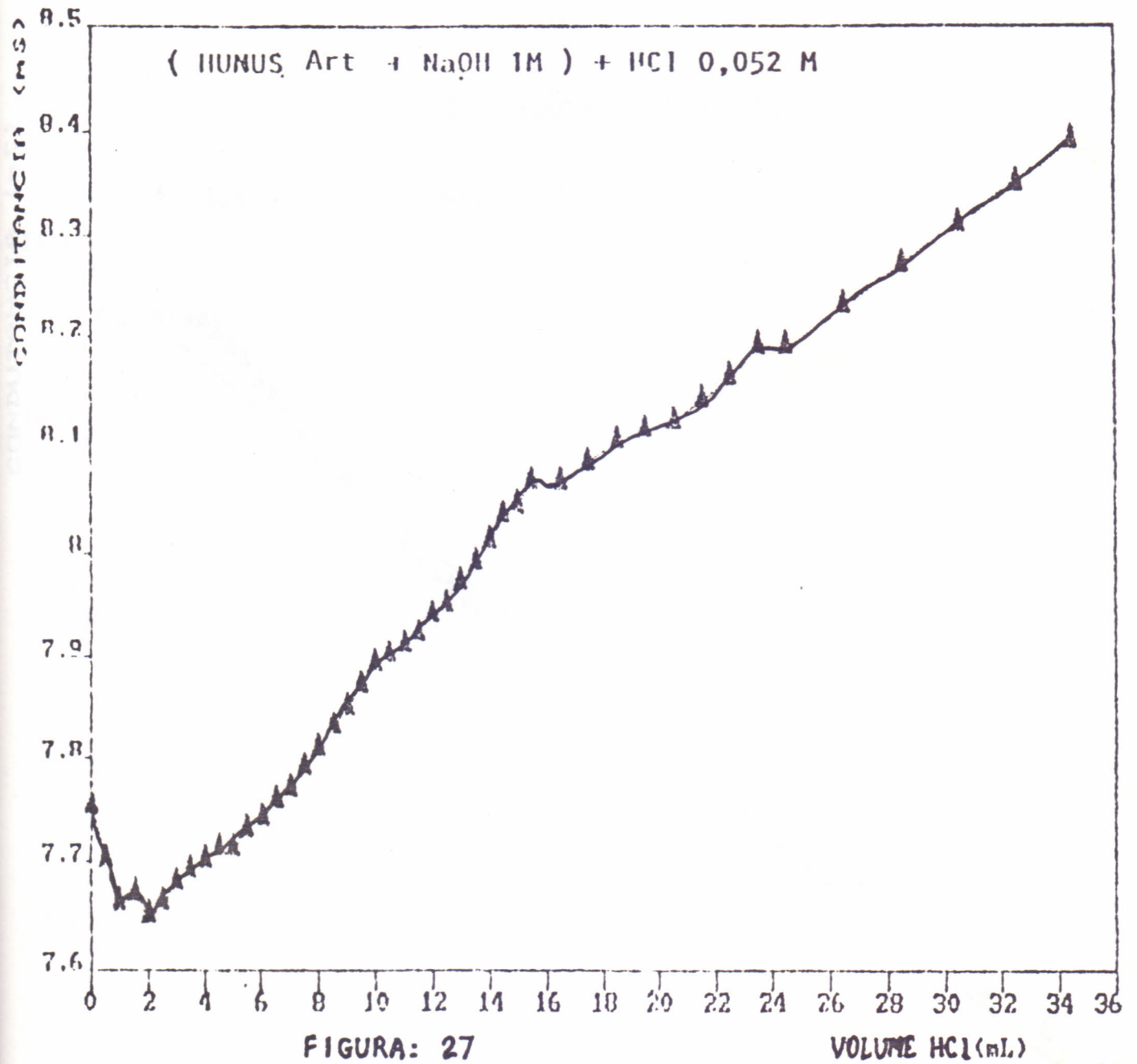
FIGURA: 25

VOLUME (mL)

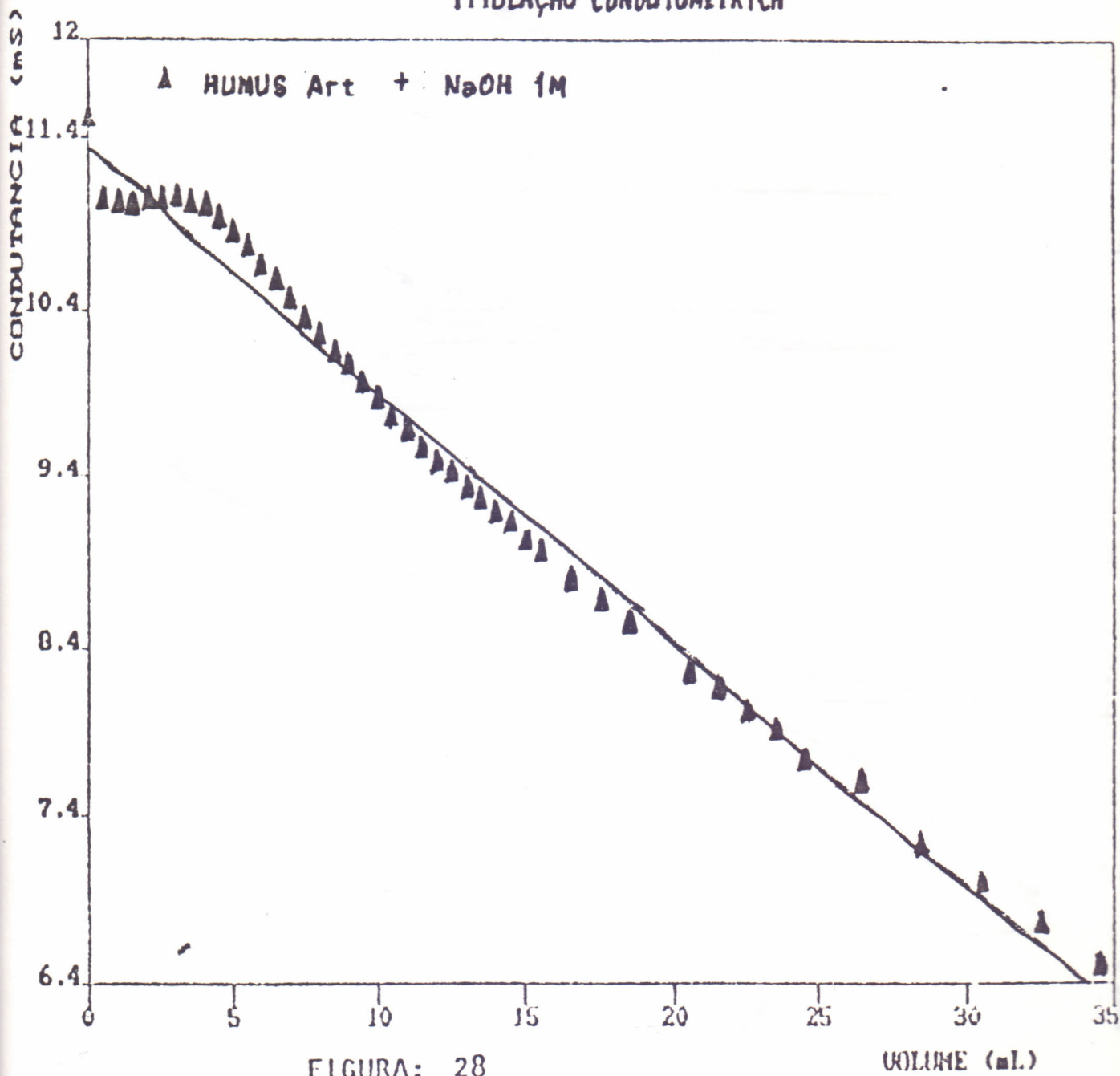
TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA



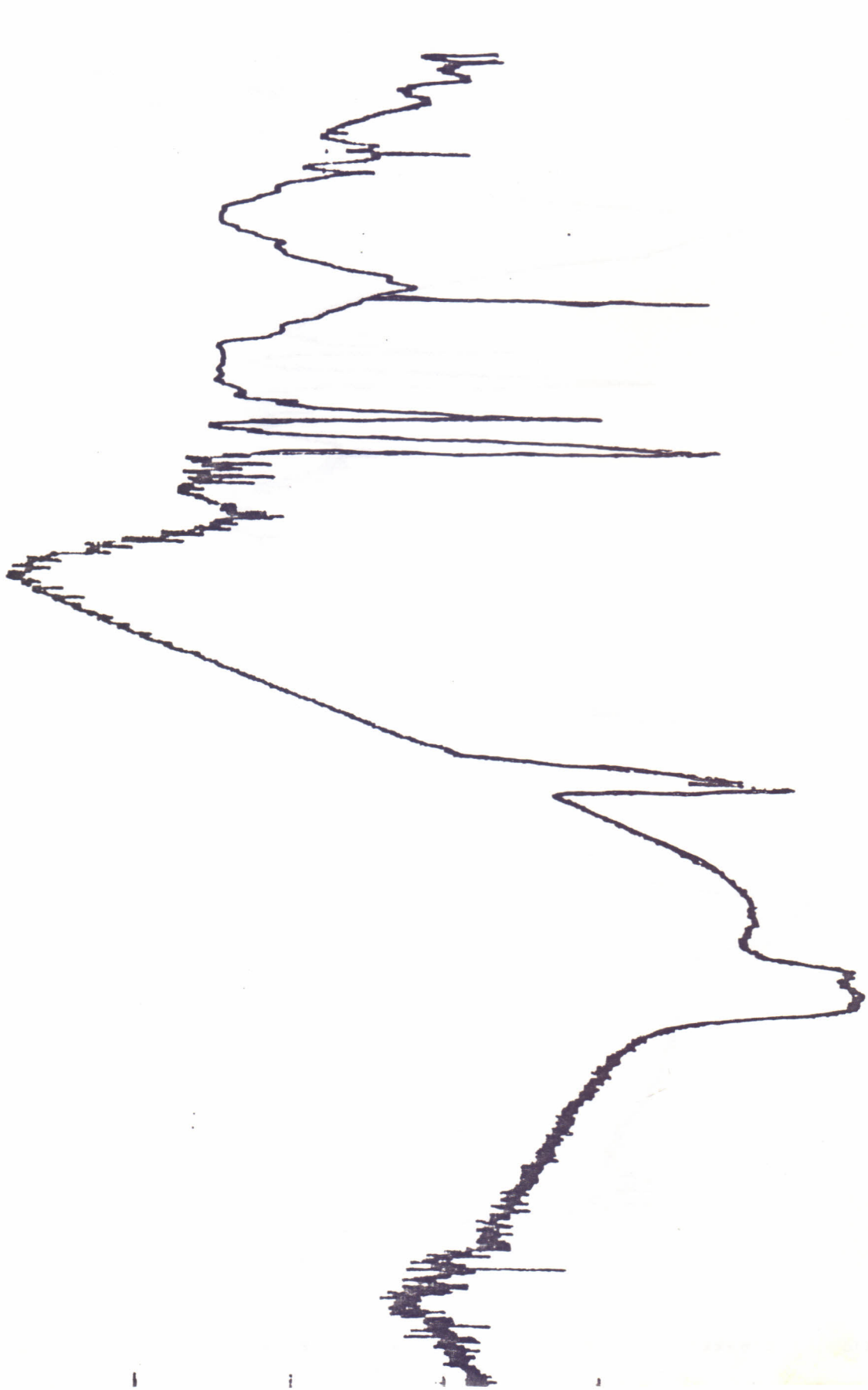
TITULACAO CONDUTOMETRICA



TITULAÇÃO CONDUTOMETRICA



HA 07 JUL 53 18:21:24



WAVENUMBER (CM⁻¹)

400.00

800.00

1200.0

1600.0

2000.0

2400.0

2800.0

3200.0

3600.0

00.0

FICIDA 20



figura : 30

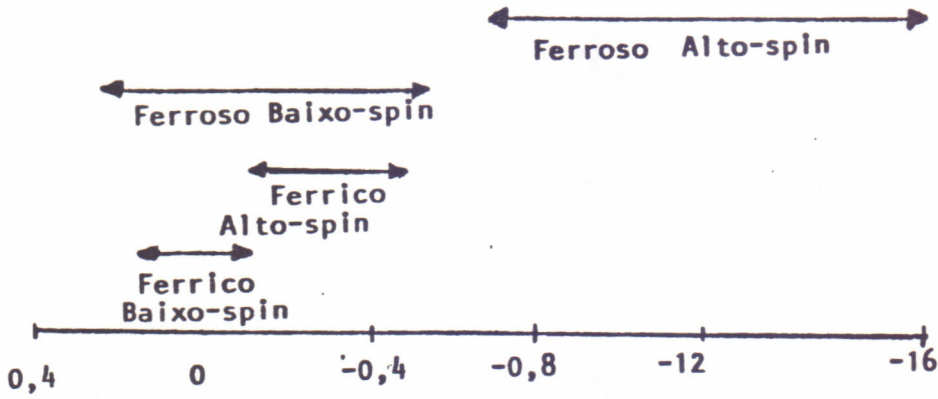


FIGURA: 31-a Deslocamento Isomérico (em mms^{-1} em Fe metálico) Compostos com varias valências

	Ferroso		Ferrico	
	Alto-spin	Baixo-spin	Alto-spin	Baixo-spin
eg	\uparrow — \uparrow —	— —	\uparrow — \uparrow —	— —
t _{2g}	\uparrow — \uparrow — \uparrow —	\uparrow — \downarrow — \uparrow — \downarrow —	\uparrow — \uparrow — \uparrow —	\uparrow — \uparrow — \uparrow —

FIGURA: 31-b DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA DOS ÍONS FERROSO ALTO E BAIXO - SPIN E FERRICO ALTO E BAIXO - SPIN DOS COMPOSTOS PSEUDOS OCTAÉDRICOS.

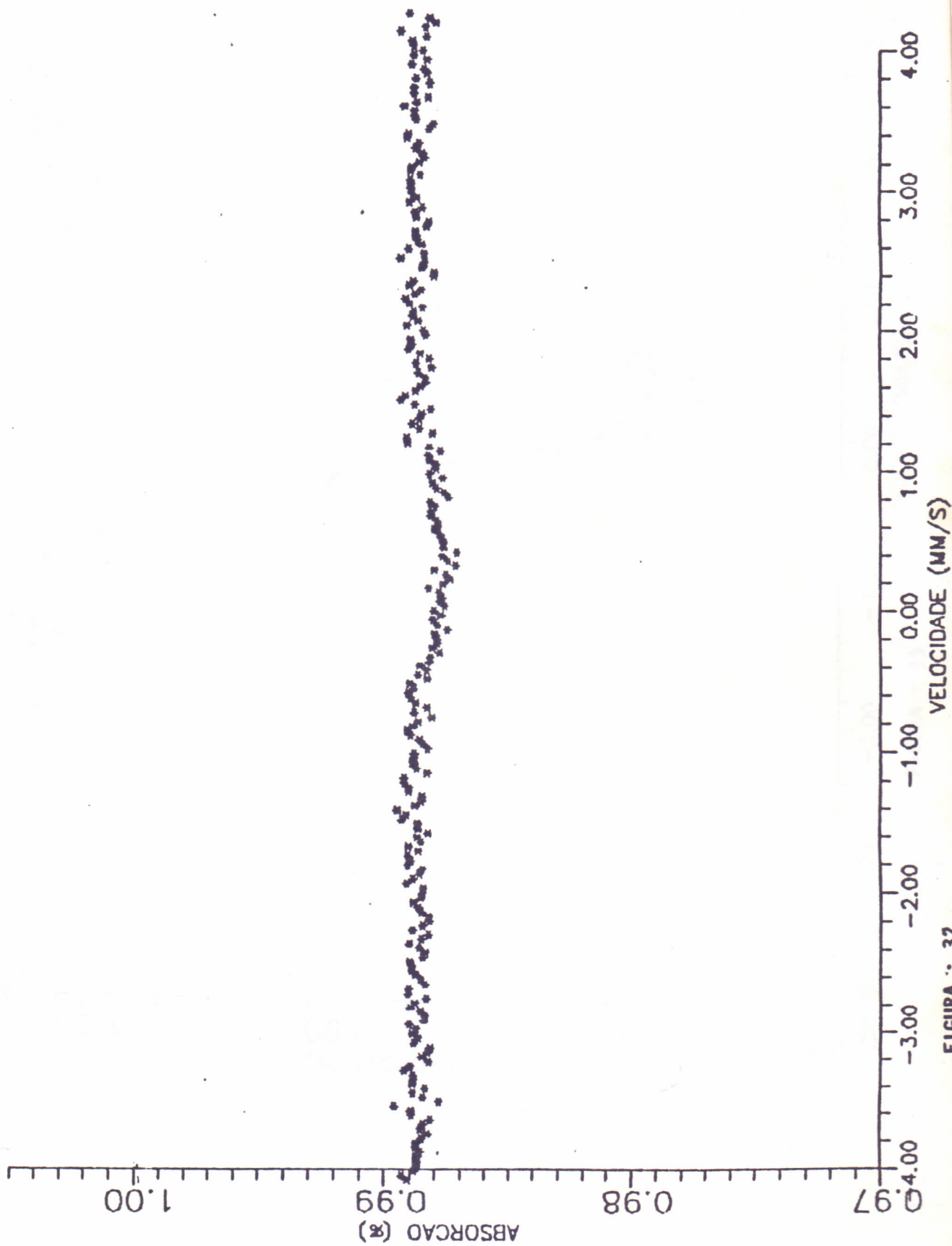


FIGURA : 32

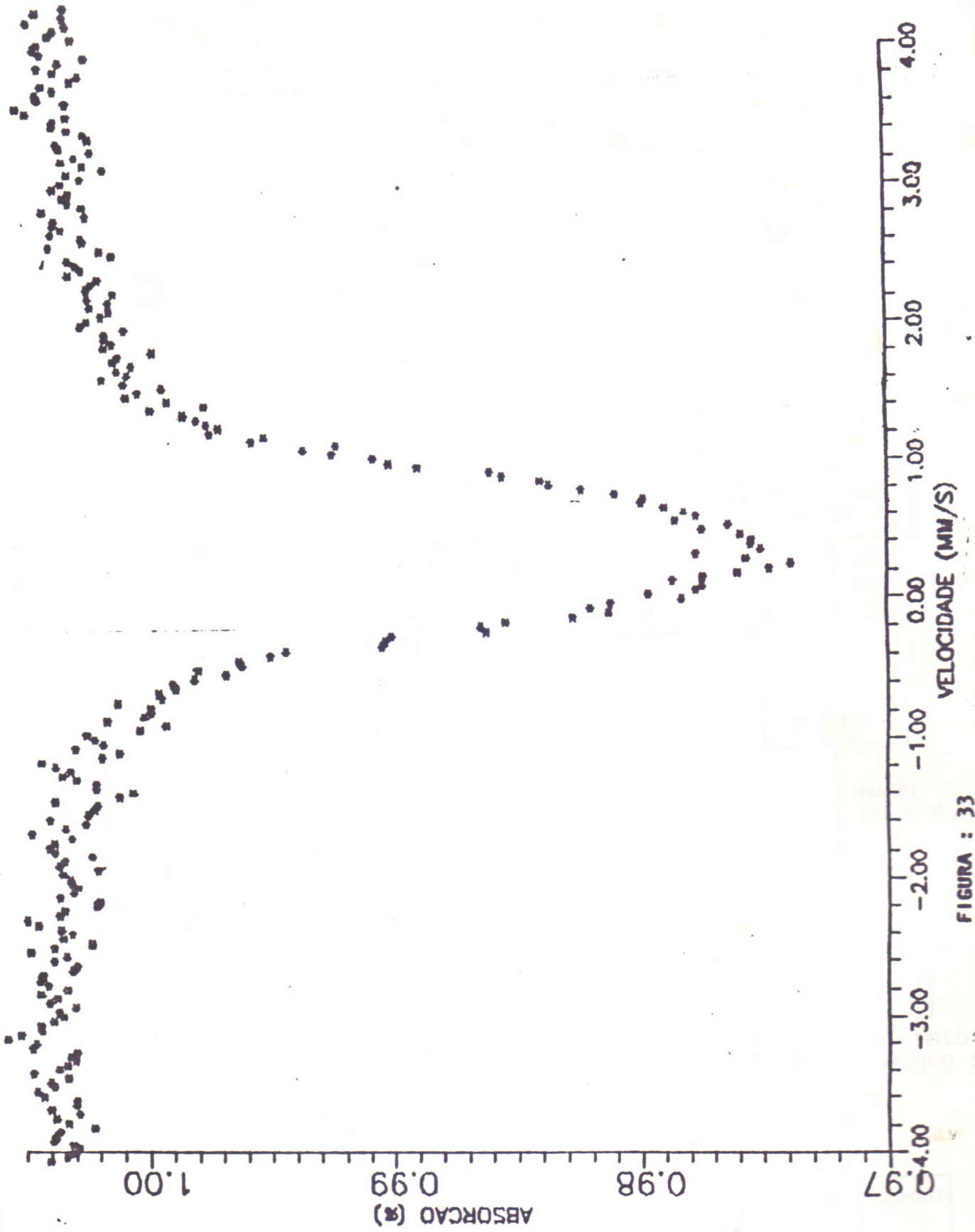
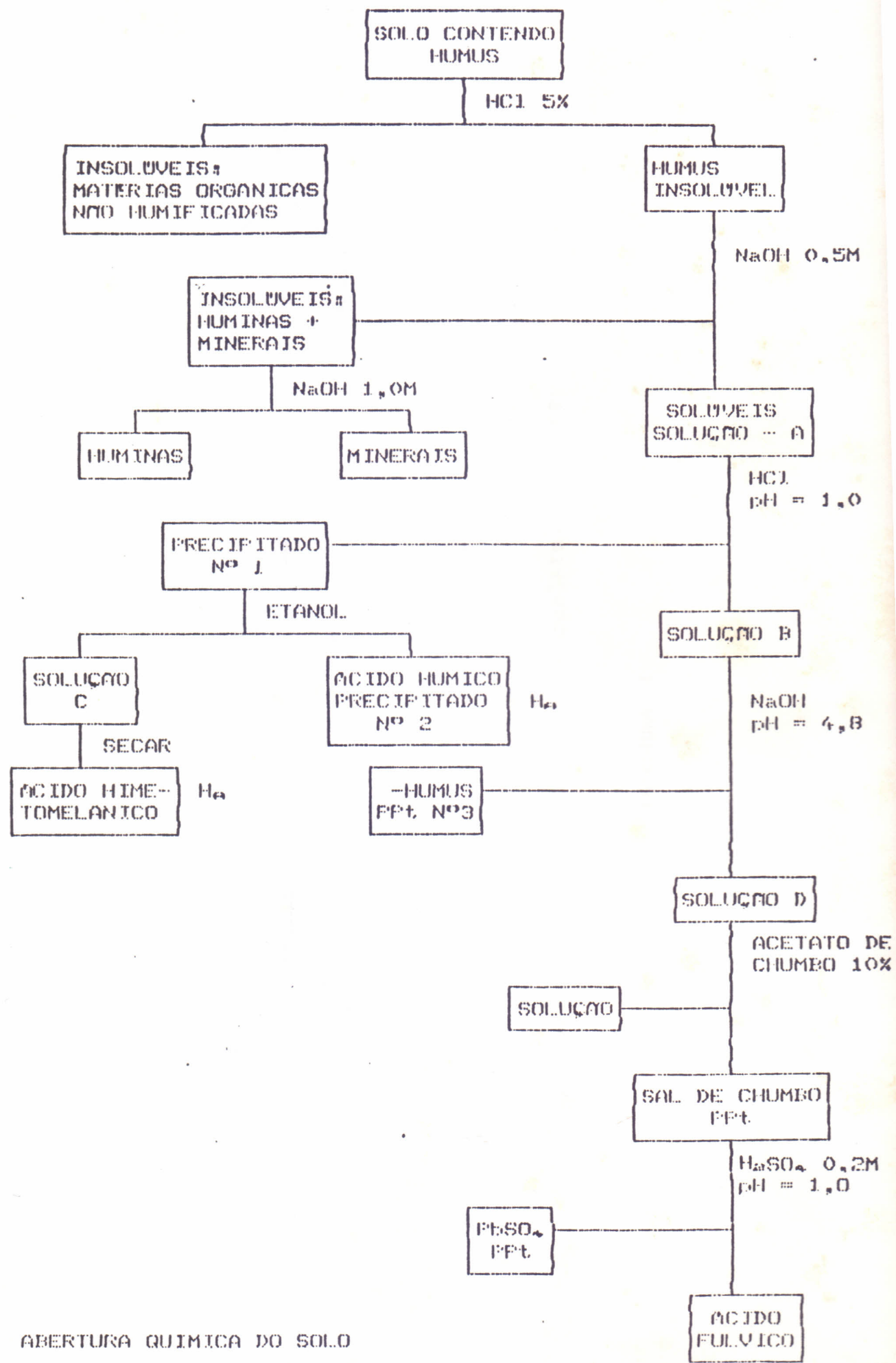
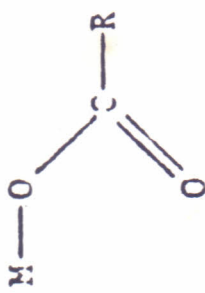


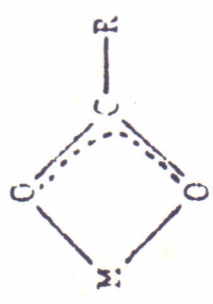
FIGURA : 33





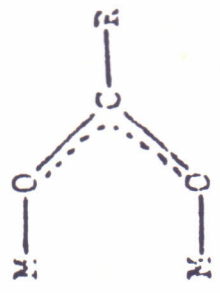
(I)

$\Delta v \text{ comp} > \Delta v \text{ ác. livre,}$
 íon carboxilato monodentado.



(II)

$\Delta v \text{ comp} < \Delta v \text{ ác. livre,}$
 íon carboxilato bidentado - quelato.



(III)

$\Delta v \text{ comp} \approx \Delta v \text{ ác. livre,}$
 íon carboxilato bidentado - ponte.

ESTRUTURA I