

**JENIFFER VANELLE DOS SANTOS**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE SOLOS DE ÁREA  
RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO DE XISTO**

**Dissertação apresentada como  
requisito parcial à obtenção do grau de  
Mestre em Química, Curso de Pós-  
Graduação em Química, Setor de  
Ciências Exatas, Universidade Federal  
do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio  
Mangrich**

**CURITIBA  
2009**

TERMO DE APROVAÇÃO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE SOLOS DE ÁREA  
RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO DE XISTO**

por

**JENIFFER VANELLE DOS SANTOS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

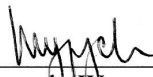
Orientador:



Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich  
Dep. de Química – UFPR



Dr. Etelvino Henrique Novotny  
Embrapa Solos - RJ



Prof. Dr. Fernando Wypych  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 23 de março de 2009.

*Aos meus pais, Edinorá e Marcos, por todo o carinho e dedicação durante toda a  
minha vida.*

*À minha irmã, Lisiane, pelas palavras de incentivo nas horas difíceis.*

*Ao Thiago, minha paixão, por todo o amor e paciência em todos os momentos.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por não ter me deixado desistir inúmeras vezes...

Agradecimentos ao Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich pela oportunidade de estágio voluntário já no primeiro ano da graduação, pela excelente orientação, pelo apoio durante todos estes anos, pela amizade e lição de vida.

Aos Prof. Dr. Fernando Wypych, do Departamento de Química da UFPR, e ao Dr. Etelvino Novotny, da EMBRAPA Solos/RJ, por terem gentilmente aceitado o convite para compor a Banca Examinadora.

Às amigas Kátia, Cristiane e Elisete que me orientaram durante a iniciação científica no LabPPAm.

À amiga Betânia pelo convite para fazer parte do Projeto Xisto Agrícola como aluna de iniciação científica e posteriormente como pesquisadora visitante, e principalmente agradeço por toda a força e incentivo nos momentos mais difíceis.

Obrigado a todos os colegas do LabPPAm que estiveram presentes desde o estágio voluntário até o final do mestrado, que me apoiaram e me deram força em todos os momentos: Kátia, Cristiane, Elisete, Betânia, Rodrigo, Tatiane, Fábio, Júlio Caetano, Júlio Santos, Arai, Andréia, Ingrid, Ademar, Jaqueline, Keller, Solange, Silvio, Ana Paula, Fernanda, Francielle, Estela, Rafael, Valentim.

Obrigada aos Professores Dr. Marco Grassi e Dr. Fernando Wypych pela grande contribuição no conteúdo do trabalho.

Agradeço à Prof. Dra. Iara Messerschmidt pelo apoio e contribuição durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço à Eryza pela disponibilidade nas análises por Difratometria de Raio X e Raman quando necessário.

Agradecimentos ao Dr. Clenio Pillon e ao Dr. Carlos Augusto Silveira (EMBRAPA Clima Temperado – Pelotas) pela confiança nos resultados obtidos na pesquisa desenvolvida em parceria.

À Dra. Betânia Pereira e à equipe da EMBRAPA Clima Temperado que fizeram a coleta dos solos para a realização desta pesquisa.

Agradeço à Daiane (EMBRAPA Clima Temperado – Pelotas) pela análise elementar de CHN das amostras utilizadas no trabalho.

Obrigada à Dra. Claudia Maia (EMBRAPA Floresta – Colombo) pela realização da análise de carbono das amostras de solos.

Agradecimentos ao Dr. Ronny Ribeiro pela disponibilidade para as análises de EPR.

Agradeço ao Dr. Etelvino Novotny (EMBRAPA Solos – Rio de Janeiro) por ter colaborado, e muito, para o artigo que será publicado com alguns resultados da pesquisa realizada durante este trabalho.

Agradecimentos a todos os funcionários do Departamento de Química da UFPR.

Agradecimentos à FAPEG, Fundação de Apoio à Pesquisa Edmundo Gastal, pelo apoio financeiro desde o ingresso no Projeto Xisto Agrícola.

Agradeço ao CNPq pela bolsa durante todo o período do mestrado.

**“ENTREGA TEU CAMINHO AO SENHOR; CONFIA NELE E ELE O FARÁ.”**

Salmos 37: 5

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES.....</b>	<b>xii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2</b>
2.1 BENEFICIAMENTO DO XISTO CRU.....	2
2.2 MINERAÇÃO E RECUPERAÇÃO DA ÁREA MINERADA.....	3
2.3 SOLOS.....	5
2.4 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	7
2.5 EXTRAÇÃO SEQÜENCIAL DE SH.....	9
2.6 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%.....	10
2.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	11
2.7.1 Análise de Umidade e Cinzas.....	11
2.7.2 Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN).....	12
2.7.3 Análise de Carbono Orgânico pelo Método Walkley-Black.....	12
2.7.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT).....	13
2.7.5 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)..	14
2.7.5.1 Transformação de Kubelka-Munk.....	16
2.7.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	17
2.7.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C (NMR).....	18
2.7.8 Análises Quimiométricas.....	18
2.7.9 Difractometria de Raios X (XRD).....	19
2.8 JUSTIFICATIVA.....	20
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
3.1 OBJETIVO GERAL.....	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>22</b>
4.1 AMOSTRAGEM DOS SOLOS.....	22

4.2 EXTRAÇÃO DOS AH E HU.....	23
4.3 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%.....	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	24
4.4.1 Análise de Umidade e Cinzas.....	25
4.4.2 Análise de Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN).....	26
4.4.3 Análise de Carbono Orgânico pelo Método Walkley-Black.....	26
4.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT).....	28
4.4.5 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)..	28
4.4.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	28
4.4.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C (NMR).....	29
4.4.8 Análises Quimiométricas.....	29
4.4.9 Difratomia de Raios X (XRD).....	30
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DE ÁREA NATIVA (SAN) E DE ÁREA RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO (SAR).....	31
5.1.1 Análise de Umidade e Cinzas.....	31
5.1.2 Análise de Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN).....	32
5.1.3 Análise de Carbono Orgânico pelo Método Walkley-Black.....	33
5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT).....	33
5.1.5 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)..	38
5.1.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	41
5.1.7 Difratomia de Raios X (XRD).....	43
5.1.8 Conclusões Parciais 1.....	46
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DE ÁREA NATIVA (SAN) E DE ÁREA RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO (SAR) TRATADOS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%.....	47
5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR).....	47
5.2.2 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)..	48
5.2.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	52
5.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C (NMR).....	54

5.2.5 Análises Quimiométricas.....	56
5.2.5.1 Análise de Componentes Principais (PCA).....	56
5.2.5.2 Análise Heteroespectral (NMR de <sup>13</sup> C x EPR).....	59
5.2.6 Conclusões Parciais 2.....	62
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS (AH) E HUMINAS (HU) EXTRAÍDOS DOS SOLOS SAN E SAR DE SUPERFÍCIE.....	63
5.3.1 Análise de Umidade e cinzas.....	63
5.3.2 Análise de Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN).....	64
5.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT).....	65
5.3.4 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)..	68
5.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	72
5.3.6 Difractometria de Raios X (XRD).....	74
5.3.7 Conclusões Parciais 3.....	76
<b>6 CONCLUSÕES FINAIS.....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>86</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS CONFORME ÁREA E PROFUNDIDADE DE COLETA.....	22
TABELA 2 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS DE AH E HU EXTRAÍDAS DOS SOLOS SAN 1.1 E SAR 1.1.....	24
TABELA 3 - RESULTADOS DE ANÁLISES DE UMIDADE E CINZAS PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS SAN E SAR ESTUDADOS.....	31
TABELA 4. RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN E SAR ESTUDADOS.....	32
TABELA 5 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARBONO ORGÂNICO.....	33
TABELA 6 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS OBSERVADAS POR DRUV-VIS NAS AMOSTRAS DE SOLOS ESTUDADAS.....	41
TABELA 7 - VALORES DO FATOR G CORRIGIDOS, DA LINHA LARGA DE DOMÍNIOS CONCENTRADOS DOS ÍONS $Fe^{3+}$ , PARA OS SOLOS SAN E SAR.....	43
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MINERAIS ENCONTRADOS NOS SOLOS, AH E HU ESTUDADOS.....	44
TABELA 9 - RELAÇÕES $E_4/E_6$ CALCULADAS PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS TRATADAS E NÃO TRATADAS COM SOLUÇÃO DE HF 10%.....	49
TABELA 10 - VALORES DE SPIN $G^{-1}$ E FATOR G DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN E SAR, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM HF A 10%.....	53
TABELA 11 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE UMIDADE E CINZAS PARA AS AMOSTRAS SAN 1.1, SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, EXTRAÍDOS SEQUENCIALMENTE.....	63
TABELA 12 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CHN CALCULADOS EM BASE SECA PARA AS AMOSTRAS SAN 1.1, SAR 1.1 E SEUS AH E HU, EXTRAÍDOS SEQUENCIALMENTE.....	64
TABELA 13 - RELAÇÕES $E_4/E_6$ CALCULADAS A PARTIR DOS DADOS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE AH E HU EXTRAÍDAS DOS SOLOS SAN 1.1 E SAR 1.1.....	70
TABELA 14 - VALORES DE SPIN $G^{-1}$ E FATOR G CORRIGIDO DAS AMOSTRAS DE AH E HU ESTUDADAS.....	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - PERFIL DO TERRENO NATURAL MOSTRANDO AS DIFERENTES CAMADAS DA COLUNA ESTRATIGRÁFICA.....	4
FIGURA 2 - PERFIL DA ÁREA RECUPERADA APÓS A RECONSTITUIÇÃO TOPOGRÁFICA...	5
FIGURA 3 - ESTRUTURA BI-DIMENSIONAL DO AH PROPOSTA POR SCHULTEN E SCHNITZER (1993) (SPARKS, 2003).....	9
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE BIFENÓIS EM MEIO ÁCIDO (GUIMARÃES, 2006; SENESI, 1990).....	11
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DAS TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA DO LIGANTE PARA O METAL (LMCT, $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ ) (SHERMANN E WAITE, 1985).....	15
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DE TRANSIÇÕES DO TIPO d-d (SHERMANN E WAITE, 1985).....	15
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DE TRANSIÇÕES ENTRE PARES DE $Fe^{3+}$ MAGNETICAMENTE ACOPLADOS (SHERMANN E WAITE, 1985).....	16
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DO EFEITO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E A LEI DE BRAGG.....	19
FIGURA 9 - FLUXOGRAMA DAS EXTRAÇÕES SEQÜENCIAIS (OLENDZKI, 2006).....	23
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HF A 10%.....	25
FIGURA 11 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE SOLO SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	34
FIGURA 12 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE SOLO SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	34
FIGURA 13 - ESPECTROS DE DRIFT NA REGIÃO DE NIR DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA NATIVA (SAN).....	37
FIGURA 14 - ESPECTROS DE DRIFT NA REGIÃO DE NIR DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO (SAR).....	37
FIGURA 15 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APLICANDO-SE A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.....	38
FIGURA 16 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APLICANDO-SE A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.....	39
FIGURA 17 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA NATIVA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	40

FIGURA 18 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA RECUPERADA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	40
FIGURA 19 - ESPECTROS DE EPR, EM TEMPERATURA AMBIENTE EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	42
FIGURA 20 - ESPECTROS DE EPR, EM TEMPERATURA AMBIENTE EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	42
FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES. CÓDIGO UTILIZADO: CAULINITA (K), GIBBSITA (Gi), QUARTZO (Q), ANATÁSIO (An), MONTMORILONITA (Mo), GOETITA (Go) E HEMATITA (He).....	44
FIGURA 22 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES. CÓDIGO UTILIZADO: CAULINITA (K), GIBBSITA (Gi), MONTMORILONITA (Mo), QUARTZO (Q), ANATÁSIO (An), GOETITA (Go), ALBITA (Al), ORTOCLÁSIO (O), CALCITA (Ca) E GIPSUM (Gy).....	45
FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA NATIVA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF A 10%.....	47
FIGURA 24 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF A 10%.....	48
FIGURA 25 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%, APLICADA A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.....	49
FIGURA 26 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%, APLICADA A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.....	50
FIGURA 27 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA NATIVA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO DE HF 10%.....	51
FIGURA 28 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA RECUPERADA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO DE HF 10%.....	51
FIGURA 29 - ESPECTROS DE EPR, EM TEMPERATURA AMBIENTE EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HF A 10%.....	52
FIGURA 30 - ESPECTROS DE EPR, EM TEMPERATURA AMBIENTE EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HF A 10%.....	53

FIGURA 31 - ESPECTROS DE NMR DE $^{13}\text{C}$ DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%.....	54
FIGURA 32 - ESPECTROS DE NMR DE $^{13}\text{C}$ DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%.....	55
FIGURA 33 - ESCORES DAS DUAS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS OBTIDAS A PARTIR DOS ESPECTROS DE NMR DE $^{13}\text{C}$ -TOSS.....	57
FIGURA 34 - CARREGAMENTOS DAS DUAS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS OBTIDAS A PARTIR DOS ESPECTROS DE NMR DE $^{13}\text{C}$ -TOSS.....	58
FIGURA 35 - GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE OS ESCORES DA PC2 E A AROMATICIDADE.....	58
FIGURA 36 - GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS DE EPR E NMR DE $^{13}\text{C}$ DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN E SAR TRATADAS COM HF A 10%.....	60
FIGURA 37 - GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS DE EPR E NMR DE $^{13}\text{C}$ DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN E SAR TRATADAS COM HF A 10%, NA REGIÃO DE 50G.....	61
FIGURA 38 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS.....	65
FIGURA 39 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS.....	66
FIGURA 40 - ESPECTROS DE DRIFT DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS EXTRAÍDOS.....	67
FIGURA 41 - ESPECTROS DE DRIFT DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS EXTRAÍDOS.....	68
FIGURA 42 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, APLICANDO-SE A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.....	69
FIGURA 43 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, APLICANDO-SE A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.....	69
FIGURA 44 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS AH E HU EXTRAÍDOS SEQÜENCIALMENTE.....	71
FIGURA 45 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS AH E HU EXTRAÍDOS SEQÜENCIALMENTE.....	71
FIGURA 46 - ESPECTROS DE EPR, A 77K EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLO SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, EXTRAÍDOS SEQÜENCIALMENTE.....	72
FIGURA 47 - ESPECTROS DE EPR, A 77K EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLO SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, EXTRAÍDAS SEQÜENCIALMENTE.....	73

FIGURA 48 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS. LEGENDA: GIBBSITA (Gi), MONTMORILONITA (Mo), QUARTZO (Q), ANATÁSIO (An), GOETITA (Ga), HEMATITA (He), MICA (Mi), E MALADRITA (Ma).....	74
FIGURA 49 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS. LEGENDA: CAULINITA (K), GIBBSITA (Gi), MONTMORILONITA (Mo), QUARTZO (Q), ANATÁSIO (An), GOETITA (Go), CRIOLITA (Cr), MICA (Mi) E URÉIA (U).....	75

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIações**

$\lambda$	- Comprimento de onda
$\delta$	- Deformação
v	- Estiramento
2 v	- Primeiro sobreton
3 v	- Segundo sobreton
AF	- Ácido fúlvico
AH	- Ácido húmico
AHP	- Ácido húmico extraído com pirofosfato de sódio e hidróxido de sódio
AHU	- Ácido húmico extraído com hidróxido de sódio e uréia
DQ	- Departamento de Química
DRIFT	- Espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier
DRUV-Vis	- Espectroscopia no ultravioleta e visível por reflectância difusa
$E_4/E_6$	- Razão entre as absorvâncias em 465 nm e 665 nm
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPR	- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
FIR	- Infravermelho distante
FTIR	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
g	- Fator g
G	- Gauss
HU	- Humina
HUD	- Humina extraída com dimetilsulfóxido e ácido clorídrico
HUP	- Humina extraída com pirofosfato de sódio e hidróxido de sódio
HUS	- Humina extraída com dimetilsulfóxido e ácido sulfúrico
HUU	- Humina extraída com hidróxido de sódio e uréia
IHSS	- International Humic Substances Society (Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas)
LabPPAm	- Laboratório de Projetos e Processos Ambientais
MIR	- Infravermelho médio
MO	- Matéria orgânica

MOS	- Matéria orgânica do solo
NIR	- Infravermelho próximo
NMR	- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
PCA	- Análise de componentes principais
RLO	- Radical livre orgânico
SAN	- Solo de área nativa
SAR	- Solo de área recuperada
SH	- Substâncias húmicas
SNH	- Substâncias não húmicas
XRD	- Difratomia de raios X

## RESUMO

Atualmente tem havido grande preocupação em restaurar e manter a saúde do meio em que vivemos. A exploração de recursos naturais no mundo moderno é prática cotidiana, porém tem-se pesquisado várias formas de minimizar os danos causados à natureza reutilizando os resíduos produzidos no beneficiamento dos materiais explorados. A exploração do folhelho pirobetuminoso (xisto), como em outras atividades de mineração, deixa para trás grandes vales a céu aberto, sem cobertura vegetal, além de produzir resíduos, como o xisto retornado, após o processo beneficiamento. A PETROBRAS/SIX explora o xisto na região de São Mateus do Sul (PR) e faz a restauração do relevo da área minerada utilizando os rejeitos da mineração (xisto retornado, os finos de xisto e o calxisto) e o solo da próxima frente de mineração.

Neste trabalho foram realizadas coletas de solo em área nativa e em área recuperada após a mineração do xisto. Foram feitas extrações sequenciais das huminas (HU) e ácidos húmicos (AH) dos solos de superfície (0 a 5 cm) e tratamento com solução de HF 10% de todas as amostras do perfil estratigráfico (0 a 125 cm). Os solos e as substâncias húmicas (SH) foram caracterizados e comparados entre si, visando à avaliação da recuperação do solo. Foram utilizadas técnicas espectroscópicas de FTIR, DRIFT, DRUV-Vis, EPR, NMR de  $^{13}\text{C}$ , XRD, além de análise elementar de CHN, carbono orgânico, elementos químicos disponíveis e umidade e cinzas.

Em geral, as técnicas utilizadas na caracterização das amostras mostraram similaridade entre as amostras menos profundas (0 a 75 cm), região interessante ao desenvolvimento de plantas. As duas amostras mais profundas (75 a 125 cm) coletadas na área recuperada demonstraram diferentes comportamentos espectroscópicos das demais por serem constituídas de rejeitos do processo de beneficiamento do xisto, o calxisto e o xisto retornado. As amostras da área recuperada apresentaram resíduos de matéria orgânica fossilizada, provenientes do xisto, observados por NMR de  $^{13}\text{C}$  após tratamento dessas amostras com solução de HF a 10%.

No estudo de correlações entre os resultados das técnicas de EPR e de NMR de  $^{13}\text{C}$  para as amostras estudadas foram encontrados dois tipos de RLO, um em orbitais  $p$  de átomos de carbono ( $g = 2,0029$ ) e outro em átomos de oxigênio ( $g = 2,0043$ ). Essa análise também indicou que os grupos ligantes para os íons ferro trivalentes, tanto em domínios concentrados como em domínios diluídos, são bases derivadas de ácidos urônicos.

De forma geral, pode-se dizer que a recuperação da área reflorestada foi efetiva, não afetando o desenvolvimento da flora e fauna local, propiciando reconstituição do relevo sem impactar profundamente a qualidade do solo da região.



## ABSTRACT

Currently there has been great concern to restore and maintain the health of the environment in which we live. The exploitation of natural resources in the modern world is daily practice, but has been searched several ways to minimize the damage to nature reusing the waste produced in processing of materials used. Operation of pirobetuminoso shale, as in other mining activities, leaves behind major valleys to open sky, without green covertures, and wastes such as retorted oil shale, after the beneficiation process. The PETROBRAS / Six explores the oil shale in the region of São Mateus do Sul (PR) and is the restoration of the topography of the mined area using the tailings from mining (oil shale retort, the shale and fine to calxisto) soils the next front of mining.

In this study samples of the native soil and of the restored area were collected after oil shale mine. Sequential extractions were made of humin (HU) and humic acids (HA) of the soil surface samples (0 to 5 cm) and treatment with HF solution of 10% of all samples of the stratigraphic profile (0 to 125 cm). The soils and humic substances (HS) were characterized and compared with each other, aiming at assessing the recuperation of the soil. Spectroscopic techniques, FTIR, DRIFT, DRUV-Vis, EPR,  $^{13}\text{C}$  NMR, and XRD, elemental analysis of CHN, organic carbon, chemical elements and available moisture and ash determinations were used.

In general, the techniques used in the characterization of the samples showed similarities between the samples less deep (0 to 75 cm), important to the development of plants. The two deepest samples (75 to 125 cm) collected in the recovered area presented different spectroscopic behavior due to being formed of by fines of oil shale, the retorted shale and calxisto, the mine calcareous layer. Samples of the recovered area, treated with HF solution of 10%, followed by  $^{13}\text{C}$  NMR, presented waste of fossil material.

In the study of correlations between the results of the techniques of EPR and  $^{13}\text{C}$  NMR for the samples studied were two types of RLO, in a  $p$  orbital of carbon atoms ( $g = 2.0029$ ) and other in oxygen atoms ( $g = 2.0043$ ). We also determined the bases derived of uronic acids as ligands for the trivalent iron ions, both in concentrated as diluted domains.

In general, it can be said that the recovery of reforested area was effective, not affecting the development of local flora and fauna, providing reconfiguration of the relief without profound impact on soil quality in the region.

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade tem se mobilizado em conjunto com ambientalistas em busca de soluções para minimizar o impacto ambiental causado pela crescente industrialização e exploração do planeta. Atualmente tem havido uma grande mobilização em todo o mundo visando manter a saúde do ambiente, havendo uma preocupação em preservá-lo e restaurar os danos causados pela exploração de recursos naturais, como a mineração (SILVA *et al.*, 2004; CECONI *et al.*, 2006; RUIVO *et al.*, 2006).

A degradação de solos em ambientes de mineração é maior no caso da produção de combustíveis provenientes de carvões e xistos em função da necessidade de escavações em grandes áreas, quase sempre em minas a céu aberto, e com movimentação da vegetação, do solo e de rochas que estejam acima do depósito mineral de interesse (Projeto Xisto Agrícola, 2005; LONGO *et al.*, 2005).

A falta da capacidade de recuperação natural leva a perda da camada superficial do solo, alterações na sua estrutura e perda da matéria orgânica (MO) e, conseqüentemente, perda da biodiversidade e da fertilidade natural (MOREIRA, 2004).

Os solos que passaram por atividades de mineração sofrem alterações drásticas nas suas propriedades químicas, físicas e biológicas. Observam-se aceleração da erosão do solo, crescimento da mineralização e posterior quebra dos agregados que manteriam sua estruturação (LORENZ e LAL, 2007).

Para que seja feita a recuperação da área degradada é recomendado o preenchimento da área minerada com material estéril ou rejeitos do processo, para que se restabeleça o relevo, seguindo-se a recolocação do solo e revegetação da área (IBAMA, 1990; FRANCHI *et al.*, 2003).

Para que se possa ter recuperação efetiva de uma área degradada é preciso conhecer a complexidade de estruturação e manutenção do ecossistema em questão conforme o tempo (VALCARCEL e D'ALTERIO, 1998). Em São Mateus do Sul foram necessários vários anos para que fossem estabelecidos os parâmetros básicos para a recuperação da área minerada, tais como espessura da camada de substrato a ser disposta sobre o xisto retornado (RODRIGUES *et al.*, 2008).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BENEFICIAMENTO DO XISTO

Nos anos 70, em função da crise do petróleo, o Brasil iniciou um programa de exploração do xisto (folhelho pirobetuminoso) na jazida de São Mateus do Sul (PR), contudo a alta alcalinidade do xisto retornado, gerado no processo de beneficiamento, impede o reflorestamento direto da área minerada (PEREIRA e VITTI, 2004).

O folhelho pirobetuminoso, conhecido simplesmente por xisto, é uma rocha sedimentar com alto teor de matéria orgânica (MO) em sua matriz mineral, quando comparado com o solo comum. O xisto contém querogênio, um complexo orgânico que se decompõe termicamente produzindo óleo e gás (TESSARO, 1998; RODRIGUES *et al.*, 2008).

A Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (UN-SIX) da Petrobras fica em São Mateus do Sul (PR), a 150 quilômetros de Curitiba, está instalada sobre uma das maiores reservas mundiais de xisto, a Formação Irati. Esta Formação começa no Estado do Mato Grosso do Sul e vai até a fronteira Brasil-Uruguai, aflorando antes, na região de São Mateus do Sul.

A coluna estratigráfica de interesse econômico é composta de duas camadas de folhelho pirobetuminoso, separadas por uma camada intermediária constituída de material com razoável teor de calcáreo dolomítico –  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (calxisto). As camadas de xisto são designadas, do topo para a base da coluna, como primeira camada e segunda camada, apresentando, em média, espessuras de 6,50 e 3,20 m, com teores de óleo da ordem de 7,5 e 9,1 % (em peso), respectivamente. Sob aquecimento em atmosfera redutora de hidrocarbonetos gasosos extraídos do próprio xisto (processo de pirólise ou retortagem), o xisto cru produz óleo, gás e enxofre (Projeto Xisto Agrícola, 2005; PETROBRAS/SIX, 2006).

O xisto retornado é um dos subprodutos sólidos natural deste processo, rico em micronutrientes e hidrocarbonetos de cadeia alquílica-aromática condensada (CHAVES e VASCONCELOS, 2006; DOS SANTOS *et al.*, 2006).

O calxisto, conforme dito é outro subproduto da exploração do xisto, e constitui-se de fonte de  $\text{SiO}_2$  e de dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (TESSARO, 1998).

Os finos de xisto são constituídos de rocha de xisto cru, com granulometria menor que a adequada para o processo de retortagem.

O xisto retornado, o calxisto e os finos de xisto são os principais subprodutos utilizados na restauração do solo da área minerada.

## 2.2 MINERAÇÃO E RECUPERAÇÃO DA ÁREA MINERADA

As indústrias mineradoras devem possuir um Plano de Controle Ambiental com medidas que compensem o impacto causado pela atividade exploratória. A finalidade da recuperação da área minerada visa reconstituir a paisagem e, principalmente, devolver a capacidade autosustentável do ecossistema local através da retomada das características do solo e recomposição da biodiversidade local (CECONI *et al.*, 2006).

Em São Mateus do Sul a mineração do xisto é feita a céu aberto com lavra em tiras paralelas, removendo-se a vegetação, o solo e a camada estéril permitindo retirada direta do xisto para os veículos de transporte. Os estéreis da mina são os materiais que ocorrem naturalmente na área, próximo ao minério explorado, e não possuem valor econômico. As escavações chegam a 40 metros de profundidade. O material retirado nas escavações (solo, argila, rocha) é imediatamente recolocado nas áreas a serem recuperadas, que já receberam a camada de xisto retornado para a restauração do relevo.

A recuperação das áreas mineradas procede de forma sistemática no decorrer da lavra, utilizando-se a disposição dos rejeitos do processo de mineração (xisto retornado, finos de xisto e calxisto) para restaurar o relevo e, em seguida, recobrimento com argila e solo da próxima frente de mineração (PETROBRAS/SIX,2006). É feito ainda o plantio de florestas nativas (bracatinga – *Mimosa scabrella*) e reintrodução da fauna, podendo haver desenvolvimento de atividades agrícolas ou pecuárias (RODRIGUES *et al.*, 2008).

Os experimentos de recuperação destas áreas mineradas iniciaram em 1977, com o plantio das espécies *Pinus taeda*, *Eucalyptus viminalis* e *Mimosa scabrella*, sendo esta nativa da região.

A Figura 1, a seguir, apresenta o perfil do solo no terreno natural.

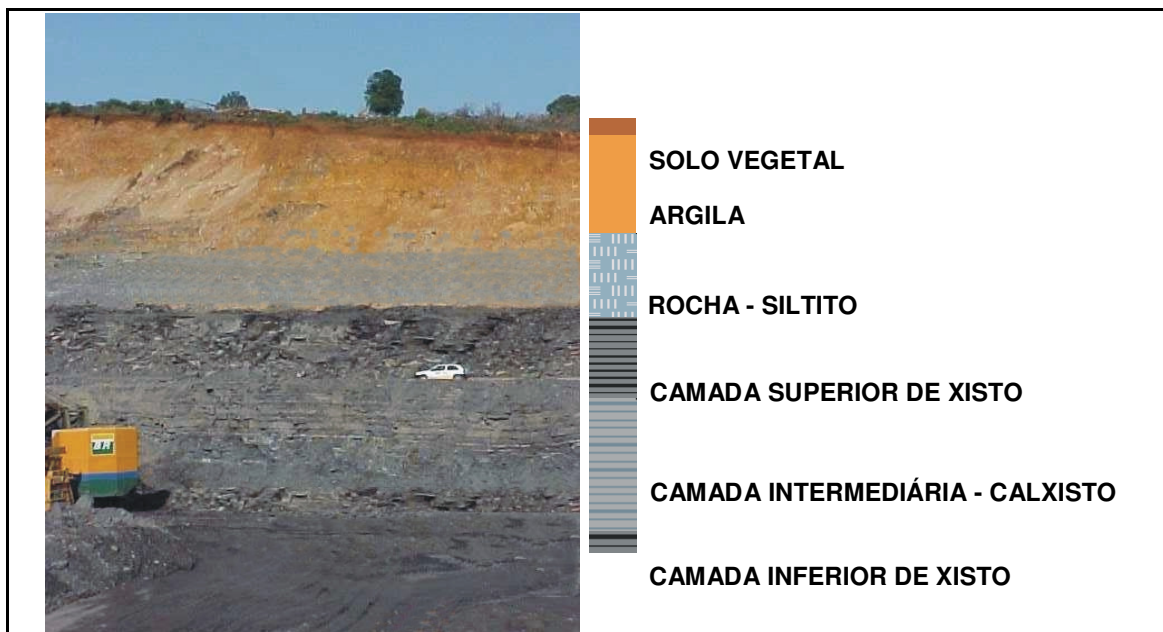


FIGURA 1 - PERFIL DO TERRENO NATURAL MOSTRANDO AS DIFERENTES CAMADAS DA COLUNA ESTRATIGRÁFICA.

A recuperação de áreas degradadas é um processo de restauração do ecossistema, por isso é importante determinar parâmetros como taxa de formação do solo adequado para seus usos normais, profundidade de horizontes orgânicos, taxa de acumulação de nutrientes e, essencialmente, as quantidades de C e N (PIETRZYKOWSKI e KRZAKLEWSKI, 2007).

Na Figura 2 observa-se o perfil do solo após a reconstituição topográfica, conforme os padrões estabelecidos pela PETROBRAS/SIX.

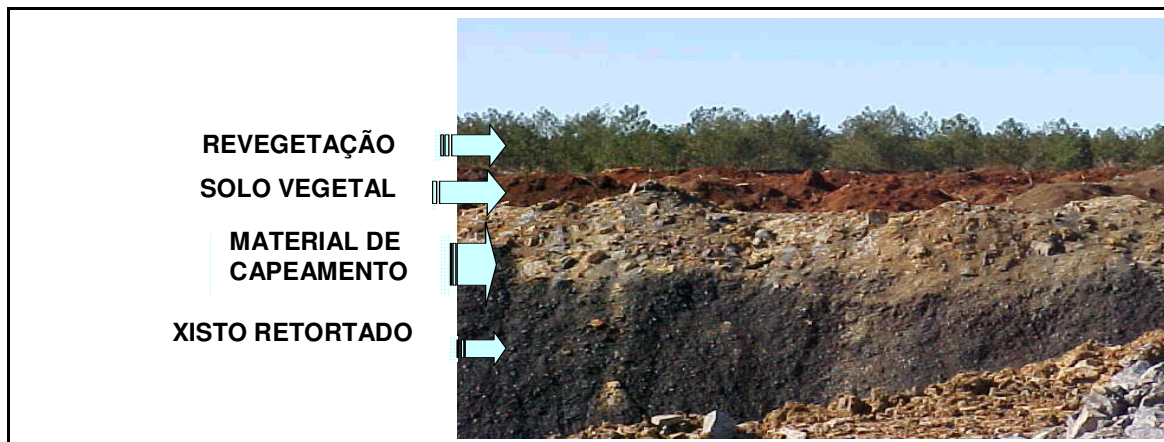


FIGURA 2 - PERFIL DA ÁREA RECUPERADA APÓS A RECONSTITUIÇÃO TOPOGRÁFICA.

Após a recuperação da área minerada são observadas as camadas de xisto retornado, material de capeamento (estéril), solo e vegetação. A camada vegetal (solo e restos de vegetação) é importante para a proliferação dos microorganismos que irão promover a mineralização da matéria orgânica, disponibilizando nutrientes essenciais às plantas (RUIVO *et al.*, 2006).

### 2.3 SOLOS

O solo é um sistema complexo cujos processos e mecanismos de funcionamento são de difícil compreensão. Muitas técnicas analíticas convencionais têm sido utilizadas para tentar estabelecer relações entre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e de seus componentes individuais (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006).

O solo é considerado o produto residual da ação do intemperismo sobre rochas e minerais, cujo processo é conhecido por pedogênese. Dentre os fatores responsáveis por esse processo estão o clima, o relevo, o tempo e os microorganismos que agem sobre a rocha matriz originando o solo (JORDÃO *et al.*, 2001).

O solo é composto de sólidos, líquidos e gases em diferentes proporções, conforme as condições de clima do local. Os principais elementos encontrados na crosta terrestre e em sedimentos são O, Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na e Mg. Os componentes inorgânicos representam em torno de 90% da parte sólida do solo, e

incluem os minerais primários (pode ser alterado quimicamente) e secundários (resultado do intemperismo sobre um mineral primário). Os minerais secundários desempenham importante papel em várias reações e processos químicos no solo. Entre esses minerais destacam-se os silicatos, argilo-minerais, óxidos de Fe, óxidos de Al, carbonatos e sulfatos (SPARKS, 2003).

A maioria das propriedades que determinam a fertilidade do solo, como disponibilidade de nutrientes, capacidade de troca catiônica (CTC) e estrutura do solo estão principalmente relacionadas à quantidade e à composição química da MO do solo (GONÇALVES *et al.*, 2003; NARIMOTO, 2006).

A MO do solo é uma mistura de compostos orgânicos provenientes de plantas, animais, mesofauna e microrganismos, física e quimicamente heterogêneos e em diferentes estágios de decomposição, chamada, por alguns autores de húmus. A MO é de grande importância para o ecossistema, sendo considerada essencial ao desenvolvimento de atividade biológica no solo, estabilizando sua estrutura e capturando os poluentes orgânicos e inorgânicos. A aplicação de MO em solos degradados é essencial na restauração da fertilidade do solo, promovendo a agregação estrutural do solo e dificultando a ação da erosão, dentre outros efeitos (DICK *et al.*, 2002, 2005 e 2006; USSIRI e JOHNSON, 2007; SEGNINI *et al.*, 2008).

A MOS pode ser dividida em substâncias húmicas (SH) e substâncias não húmicas (SNH). As SH são compostas de resíduos orgânicos já degradados a moléculas resistentes. As SNH são compostas de restos de animais e vegetais, proteínas, açúcares, ceras, graxas, resinas, ácidos orgânicos de baixa massa molar e carboidratos. As SNH são facilmente atacadas por microorganismos e permanecem no solo apenas por um pequeno período de tempo (SPARKS, 2003).

A reatividade química e biológica, ou recalcitrância, da MO do solo é dominada por seus componentes húmicos, os quais são importantes na fertilidade do solo e na complexação de íons metálicos (NAIDJA *et al.*, 2002; USSIRI e JOHNSON, 2007).

A MOS forma um grande e dinâmico reservatório de C, sendo parte importante no ciclo do C global (RUMPEL *et al.*, 2001; DOS SANTOS, 2006; NARIMOTO, 2006; ZEGOUAGH *et al.*, 2004; SEGNINI *et al.*, 2008).

Por outro lado, a incorporação do material carbonizado, como o xisto retornado, a biomassa terrestre pode servir como alternativa para o seqüestro do CO<sub>2</sub> atmosférico. Isto foi observado em trabalhos desenvolvidos por LEHMANN *et al.*

(2006), o qual discute que após 100 anos o material orgânico carbonizado permanece em cerca de 40% enquanto que a matéria orgânica natural, não carbonizada, é totalmente mineralizada, com retorno do CO<sub>2</sub> a atmosfera, em cerca de 10 anos. Este tipo de condicionador de solo se assemelha as Terras Pretas de Índio da Amazônia, altamente rica em matéria orgânica recalcitrante (NOVOTNY *et al.*, 2007).

Os latossolos são os solos mais intemperizados, sendo considerados em sua maioria ácidos ou fortemente ácidos (JORDÃO *et al.*, 2001). Os latossolos são típicos de zonas tropicais e localizam-se em áreas antigas e estáveis. São compostos por argilo-minerais do grupo 1:1 e óxi-hidróxidos de ferro e alumínio (DE OLIVEIRA, 2003).

De modo geral, estudos em solos são realizados em diferentes profundidades devido a mudanças na composição química na coluna estratigráfica do solo (COSTA-NETO *et al.*, 1976; ROVIRA *et al.*, 2007).

## 2.4 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

As SH são formadas aleatoriamente a partir da decomposição química e biológica de substâncias como ligninas, por processos de mineralização parcial e re-síntese da MOS, chamados, no seu conjunto, de humificação (MANGRICH *et al.*, 1998).

As SH são amorfas, parcialmente constituídas por estruturas aromáticas e quimicamente complexas e estáveis. Desempenham papel importante na fertilidade e na qualidade do solo; na formação de agregados; no controle da acidez do solo; no ciclo de elementos nutrientes; e na detoxificação de ambientes, influenciando nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo (MANGRICH, 1983; COZZOLINO *et al.*, 2001; OLENDZKI, 2006; SANCHES *et al.*, 2007; XIAOLI *et al.*, 2007; JANOS *et al.*, 2008).

As SH têm um grande número de sítios ionizáveis, principalmente grupos carboxílicos e fenólicos, possibilitando a formação de complexos estáveis com cátions classificados como ácidos duros (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, etc). Exercem, assim, importante papel na estruturação do solo ao se ligarem quimicamente a constituintes



inorgânicos como argilominerais e óxidos-hidróxidos metálicos. Atualmente, considera-se a possibilidade de a estrutura das SH serem associações supramoleculares de moléculas com massas molares relativamente pequenas que se estabilizam por interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio, chegando a formar micelas (COLOMBO *et al.*, 2007).

De acordo com a solubilidade em ácidos ou bases, as SH podem ser divididas em: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU). Os AH são definidos pela solubilidade em meio aquoso básico, enquanto que os AF são solúveis em toda a faixa de pH e as HU são insolúveis em toda a faixa de pH (SCHNITZER E KHAN, 1972; STEVENSON, 1994).

A HU é a fração de MO remanescente da extração de AH e AF do solo pela utilização de solução alcalina (SONG *et al.*, 2005) e está associada à porção mineral do solo, sendo que sua origem e estrutura química são de difícil elucidação (ZEGOUAGH *et al.*, 2004, LOMBARDI *et al.*, 2006).

Os ácidos húmicos representam importante fração da MO do solo, formando uma mistura heterogênea de moléculas orgânicas unidas entre si, principalmente por interações hidrofóbicas. Esta mistura é um componente importante para os solos influenciando na sua fertilidade, na capacidade de troca de cátions, acidez e estruturação física, além de complexar metais pesados em solução. As reações entre AH e íons metálicos ocorre, principalmente, com a participação simultânea de ácidos carboxílicos e fenólicos (CANELLAS *et al.*, 2001; ZEGOUAGH *et al.*, 2004; USSIRI e JOHNSON, 2007).

A estrutura bi-dimensional para o AH proposta por SCHULTEN e SCHNITZER (1993) é apresentada na figura 3, demonstrando a complexidade envolvida no estudo das SH do solo.

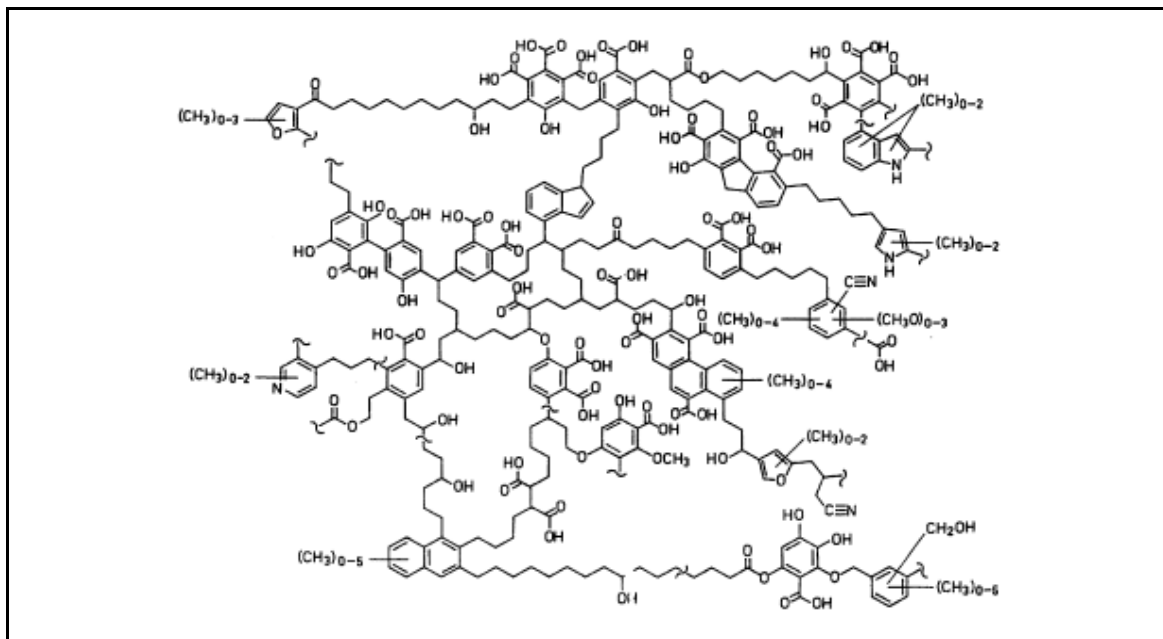


FIGURA 3 - ESTRUTURA BI-DIMENSIONAL DO AH PROPOSTA POR SCHULTEN E SCHNITZER (1993) (SPARKS, 2003).

## 2.5 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE SH

Vários métodos têm sido propostos para o isolamento e fracionamento da MO do solo. O fracionamento se refere à sua subdivisão baseado em algumas das propriedades de sua composição molecular. As extrações seqüenciais aumentam a eficiência da extração da MO do solo, sendo usadas como uma etapa preliminar às análises espectroscópicas. Idealmente, os métodos de extração da MO do solo não devem alterá-la quimicamente, e o produto final deve estar livre de contaminantes orgânicos e inorgânicos (STEVENSON, 1994; COLOMBO *et al.*, 2007; HATANO *et al.*, 2008; JANOS *et al.*, 2008).

Freqüentemente os métodos de “abertura” das amostras de solos para análises são ineficientes na separação dos principais componentes, sendo muitas vezes agressivos podendo modificar as características iniciais da amostra e fornecer resultados insuficientes e enganosos. Para minimizar estes efeitos optou-se pela extração seqüencial das SH.

A extração das SH utilizando como solução extratora mistura de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,25 mol L<sup>-1</sup>, solubiliza os grupos ácidos fazendo com que as bases

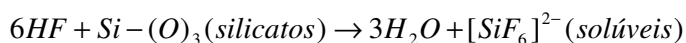
conjugadas resultantes solubilizem-se (PEREIRA, 2004). Após a extração, a adição de HCl é utilizada para acidificar novamente, principalmente grupos carboxilatos e fenolatos e protonar as bases nitrogenadas (COZZOLINO *et al.*, 2001; OLENDZKI, 2006), levando à agregação, floculação e precipitação. O tratamento com HCl/HF geralmente é usado para remover os contaminantes inorgânicos e as “cinzas” das SH, no procedimento sugerido pela “International Humic Substances Society” (IHSS) (PEREIRA, 2004).

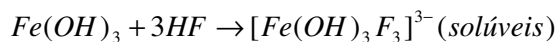
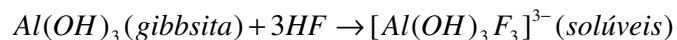
## 2.6 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%

Modernamente o tratamento com solução aquosa de HF a 10 % tem sido utilizado como pré-tratamento para análises de MOS através das técnicas de EPR e NMR de  $^{13}\text{C}$ , como uma alternativa para melhorar a resolução dos espectros. Ao concentrar a MOS este tratamento promove o aumento relativo do conteúdo de carbono, facilitando a análise do espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR (GONÇALVES *et al.*, 2003; ; ZEGOUAGH *et al.*, 2004; DICK *et al.*, 2005; FORTE *et al.*, 2006; RUMPEL *et al.*, 2006; SHIRSHOVA *et al.*, 2006).

Evita-se o uso de HCl, visto que este como um ácido forte, ao contrário do HF, poderá hidrolisar estruturas orgânicas que se quer conhecer como estão originalmente no solo (compostos aromáticos – carboxílicos, fenólicos e benzênicos – e, em menor quantidade, alifáticos). Este tratamento melhora significativamente a qualidade e a resolução dos espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$  e de EPR, através da retirada de silicatos e de material paramagnético, principalmente íons  $\text{Fe}^{3+}$ , concentrando a MO do solo e permitindo a sua melhor caracterização. São recomendadas oito extrações para que se consiga remover o máximo possível de íons paramagnéticos, além de três lavagens com água deionizada (GONÇALVES *et al.*, 2003; DICK *et al.*, 2005; RUMPEL *et al.*, 2006).

Na reação com HF ocorrem as quebras das ligações Al-O, Fe-O e Si-O, dentre outras, e a formação de complexos com a base dura  $\text{F}^-$ :





A presença de elétrons desemparelhados na amostra afeta o comportamento de relaxação dos prótons. Se o tempo de relaxação for mais curto que o tempo necessário para uma transferência de magnetização eficiente, o respectivo sinal de  $^{13}\text{C}$  é ocultado. Assim, a interpretação se torna difícil e algumas vezes impossível, fazendo-se necessária a aplicação do tratamento com ácido fluorídrico 10% às amostras (GONÇALVES *et al.*, 2003; DICK *et al.*, 2005). Além de eliminar constituintes inorgânicos o tratamento por HF leva a diminuição dos teores de radicais livres orgânicos (RLO) de semiquinonas pelo deslocamento do equilíbrio químico para o lado da formação de fenóis.

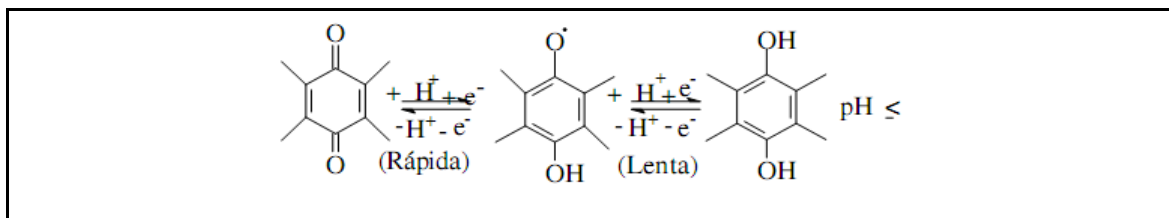


FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE BIFENÓIS EM MEIO ÁCIDO (GUIMARÃES, 2006; SENESI, 1990).

## 2.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 2.7.1 Análise de Umidade e Cinzas

A análise do teor de cinzas é utilizada para medir o grau de pureza do material estudado em relação aos constituintes inorgânicos e aos processos de extração e purificação.

As análises de teores de MO e cinzas foram realizadas por análise de perda ao fogo. O resíduo mineral restante no cadinho é denominado de cinza ou cinza

bruta, ou ainda, chamado de material não volátil ou resíduo mineral total (KIEHL, 1985).

### 2.7.2 Análise de Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

O método analítico para determinação de teores de C, H e N consiste em oxidar completamente a amostra, convertendo todas as substâncias presentes em produto gasosos de combustão ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2$ ) (GUIMARÃES, 2006).

As razões H/C e C/N são utilizadas para identificar substâncias húmicas de diferentes origens, para monitorar mudanças estruturais nas SH em diferentes ambientes e para elucidar grupos funcionais orgânicos constituintes das SH (SANCHES *et al.*, 2007; XIAOLI *et al.*, 2007).

Através da relação H/C pode-se estimar o grau de condensação aromática e maturação das SH, podendo ser considerada um indicador de fonte de matéria orgânica. Comparativamente, as altas razões H/C estão relacionadas a estruturas mais alifáticas e as baixas razões H/C estão relacionadas a estruturas mais aromáticas (SANCHES *et al.*, 2007; XIAOLI *et al.*, 2007).

Alguns autores utilizam a relação C/N para evidenciar o grau de humificação da matéria orgânica, o qual se relaciona com o grau de estabilização da matéria orgânica do solo (JORDÃO *et al.*, 2001; SOARES *et al.*, 2004). Razões C/N abaixo de 20, observado em solos, podem indicar o processo de humificação mais favorecido pela atividade microbiana (SANCHES *et al.*, 2007).

### 2.7.3 Análise de Carbono Orgânico pelo Método Walkley-Black

O Método Walkley-Black é o método mais utilizado atualmente em laboratórios de solos para a análise de carbono orgânico (CO). Porém, apesar de ser um método simples e de baixo custo, apresenta problemas ambientais já que utiliza o cromo (PANSU E GAUTHEYROU, 2006; SEGNINI *et al.*, 2008). Utiliza-se

esta análise para a obtenção do teor de C orgânico e, conseqüentemente, de matéria orgânica presente na amostra.

#### 2.7.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) por Transmitância e por Refletância Difusa (DRIFT)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica rápida, que utiliza uma quantidade mínima de amostra, além de ser muito utilizada em mineralogia e em ciência do solo (RUSSELL e FRASER, 1994). Esta técnica, aplicada para estudos de análises químicas estruturais é baseada na absorção de radiação infravermelha pelos modos de vibração das ligações entre os átomos. Na análise de SH é utilizada para identificar grupos carboxilas, hidroxilas, aminas, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas, entre outros (GUIMARÃES, 2006).

A região do infravermelho é dividida em três faixas: próximo (NIR), médio (MIR) e distante (FIR). O NIR está localizado em uma região de alta energia do espectro eletrônico e está relacionado aos resultados de combinações dos modos fundamentais das vibrações que, normalmente aparecem no MIR. Análises de NIR tem sido utilizadas para o estudo da MOS, principalmente com o tratamento posterior dos resultados por métodos quimiométricos (SENA *et al.*, 1999).

A região do MIR ( $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) permite observar vibrações envolvendo grupos de átomos (estiramento e deformação de ligações). Nos estudos mineralógicos essa região é importante na identificação de alguns minerais, os quais possuem modos internos de vibração, em sua maioria.

Na região do FIR são observados outros modos de vibração das moléculas, por estar em uma região de baixa frequência ( $200$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ ). Podem ser observadas bandas de vibrações envolvendo átomos mais pesados, transições rotacionais, sem estiramento e sem modificação significativa dos ângulos de ligação, característicos da geometria do cristal (PANSU e GAUTHEYROU, 2006).

A técnica de infravermelho pode complementar a difratometria de raio X e colaborar em casos onde esta última seja inadequada (matéria amorfa).

### 2.7.5 Espectroscopia de Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)

Absorções nas regiões de ultravioleta e visível podem resultar de dois tipos de transições eletrônicas. Uma delas acontece entre orbitais moleculares, com transição de elétrons de um orbital ligante, ou não ligante, para um orbital antiligante ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ;  $n \rightarrow \pi^*$ ; e  $n \rightarrow n^*$ ). Outra transição envolve a transferência de carga do orbital de um grupo ligante para um metal (LMCT: transição de transferência de carga do ligante para o metal). É esperada forte absorção na região do ultravioleta para AH e AF, devido ao seu conteúdo aromático (GUIMARÃES, 2006).

Na análise da amostra por reflectância difusa (estado sólido) há contribuição da policondensação aromática em moléculas isoladas e também a contribuição destas moléculas “empacotadas” (condensadas) (OLENDZKI, 2006).

A partir dos dados de DRUV-Vis pode-se obter a razão entre as absorbâncias em 465 nm e 665 nm ( $E_4/E_6$ ), utilizada para avaliar o grau de condensação estrutural das SH, podendo ser relacionada ao grau de humificação, aromaticidade, massa molar e conteúdo ácido das SH. A razão  $E_4/E_6$  diminui com o aumento da massa molar e da quantidade de estruturas aromáticas (STEVENSON, 1994). Outros fatores como conteúdo de oxigênio, carbono e grupos carboxílicos, idade e origem da SH influenciam a razão  $E_4/E_6$  (SANCHES *et al.*, 2007; SAAB e MARTIN-NETO, 2007).

Recentemente, no nosso grupo, temos utilizado a espectroscopia de DRUV-Vis para avaliar a presença de estruturas inorgânicas, principalmente aquelas relacionadas com o íon  $\text{Fe}^{3+}$  (FUKAMACHI *et al.*, 2007).

Os diagramas dos três tipos de transições eletrônicas em íons  $\text{Fe}^{3+}$  em estruturas de óxidos hidróxidos de ferro com interação magnética em solos são compostos pela transição de transferência de carga do ligante para o metal, LMCT,  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (Figura 5), permitidas, pois o elétron é transferido de um orbital  $p$  do íon óxido para um orbital  $d$  do íon  $\text{Fe}^{3+}$  – transição ímpar  $\rightarrow$  par, ( $6t_{1u}$ )  $\rightarrow$  ( $2t_{2g}$ ).

Na figura 6 está representado o diagrama de transição d-d, proibida pelas regras da paridade (Laporte) e da multiplicidade. Essas transições são fracas e não vistas nos espectros.

Por último tem-se o diagrama de transições d-d, mas agora permitidas porque o sistema de spins é modificado pela interação magnética entre íons  $\text{Fe}^{3+}$

adjacentes. Neste caso pode-se ter transição de um único elétron, ou de um par de elétrons ao mesmo tempo como visto na figura 7.

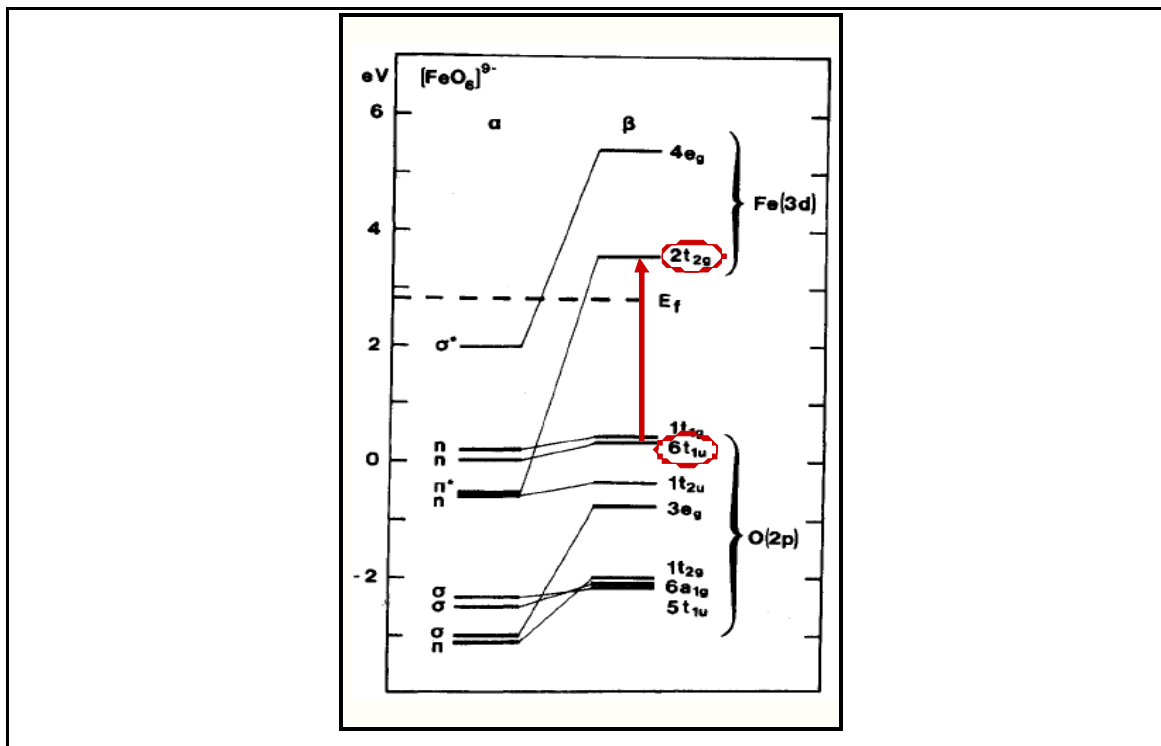


FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DAS TRANSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA DO LIGANTE PARA O METAL (LMCT,  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) (SHERMANN E WAITE, 1985).

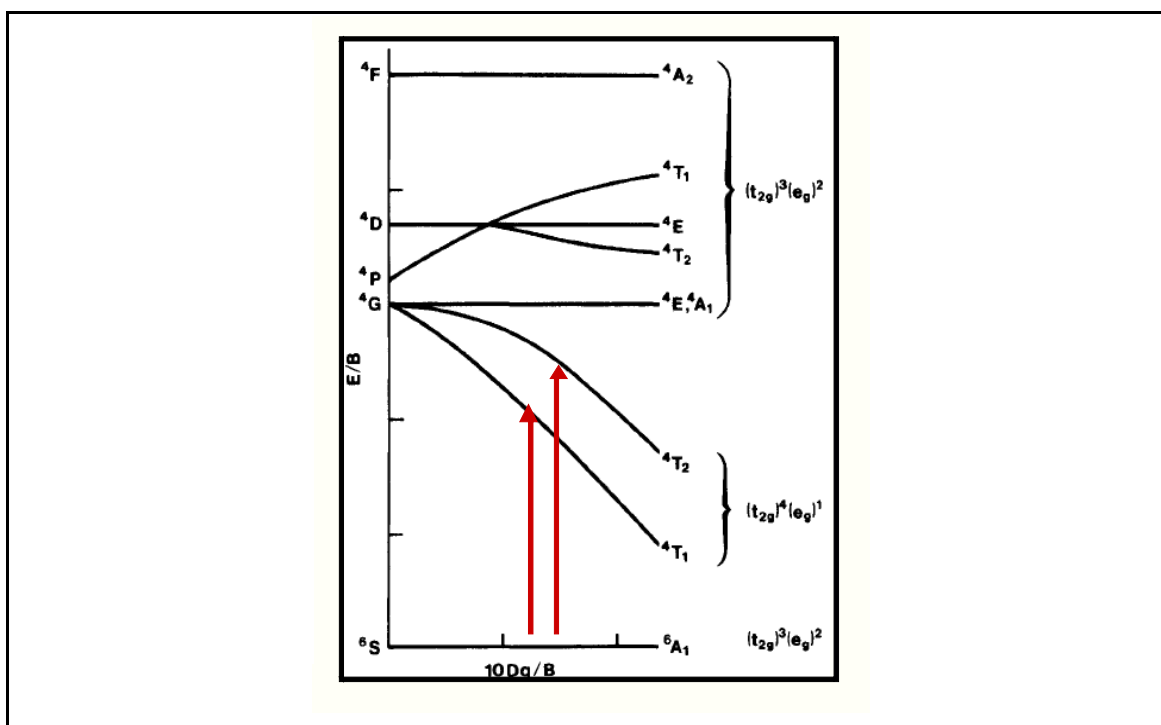


FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DE TRANSIÇÕES DO TIPO d-d (SHERMANN E WAITE, 1985).



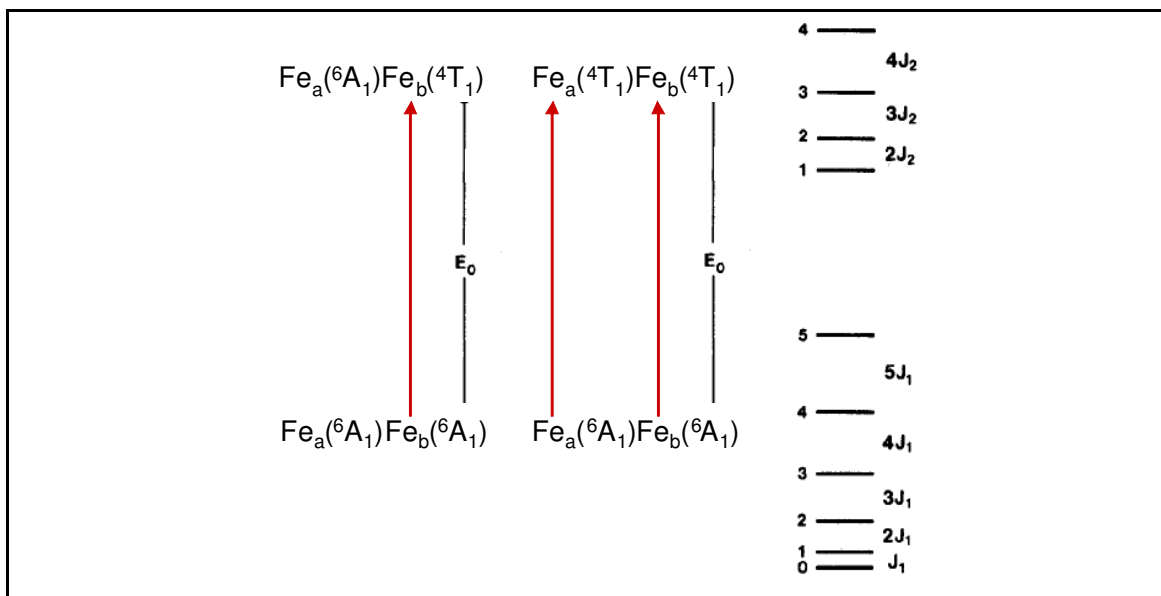


FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DE TRANSIÇÕES ENTRE PARES DE  $\text{Fe}^{3+}$  MAGNETICAMENTE ACOPLADOS (SHERMANN E WAITE, 1985).

#### 2.7.5.1 Transformação de Kubelka-Munk

O mais comum para linearização de espectros de refletância difusa é o uso da transformação em  $\log 1/R$ . A equação original de Kubelka-Munk relaciona a refletância difusa absoluta ( $R$ ) com os coeficientes de espalhamento,  $s$ , e absorção molar,  $k$ .

$$f(KM) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

Na prática a refletância absoluta foi substituída pela refletância relativa (em relação a um padrão). Esta equação, que define uma relação linear entre a intensidade espectral relativa (em relação a um padrão) e a concentração, é mais sofisticada que a simples transformação logarítmica,  $\log 1/R$ .

### 2.7.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A ressonância paramagnética eletrônica é um fenômeno que ocorre quando moléculas, íons ou átomos que possuem elétrons desemparelhados são submetidos a um campo magnético e absorvem radiação na frequência de microondas. A espectroscopia de EPR permite a detecção de espécies com elétrons desemparelhados e a determinação da concentração do teor de spins na MOS (NARIMOTO, 2006).

Esta é uma técnica útil no estudo de sítios metálicos paramagnéticos ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), além de permitir o acompanhamento do processo de humificação através da determinação da concentração de radicais livres orgânicos (spins  $g^{-1}$  da MOS). (NOVOTNY *et al.*, 2006a; SAAB e MARTIN-NETO, 2007). A concentração de radicais livres está relacionada ao grau de humificação das SH. Condições de pH, temperatura, reações a que são submetidas as SH e radiação UV podem alterar os valores de concentração de RLO das SH (SAAB e MARTIN-NETO, 2007).

A concentração de spins é um parâmetro importante na caracterização de SH, considerando-se as diversas reações em que estão envolvidos nas águas e nos solos. O valor do parâmetro  $g$  é outro fator importante utilizado como indicador da transformação da MO (SAAB e MARTIN-NETO, 2007).

A menor concentração de RLO, e, portanto, menor grau de humificação, indica menor recalcitrância da matéria orgânica em nível molecular, favorecendo a disponibilidade de carbono e energia aos microrganismos decompositores (BAYER *et al.*, 2003). A concentração de RLO também está diretamente relacionada à quantidade de grupos fenólicos contidos na amostra (SANCHES *et al.*, 2007). Os baixos valores de  $g$  são encontrados em SH com maior grau de humificação e, conseqüentemente, com maior extensão de estruturas conjugadas (SANCHES *et al.*, 2007).

### 2.7.7 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ (NMR)

Sob condições apropriadas, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência, promovendo excitação do núcleo do estado fundamental para um nível de mais alta energia. O resultado deste fenômeno é um espectro que consiste de uma ou mais linhas de ressonância (NARIMOTO, 2006).

Um espectro de NMR pode fornecer informações detalhadas sobre as estruturas e dinâmicas moleculares, as quais não seriam facilmente obtidas por qualquer outra técnica espectroscópica. Além de indicar a presença das principais funções orgânicas nas substâncias (análise qualitativa), permite estimar o teor destas funções (análise quantitativa) pelo método das amostras sólidas (GUIMARÃES *et al.*, 2001). Porém, a investigação da composição química da MOS através da técnica de NMR de  $^{13}\text{C}$ , quando contaminada por teores de cinzas relativamente altos, é limitada pelo baixo conteúdo relativo de C (GONÇALVES *et al.*, 2003).

### 2.7.8 Análises Quimiométricas

As análises quimiométricas são úteis para a correlação de resultados entre técnicas diferentes de análise. Correlacionando dados de EPR e NMR, por exemplo, pode-se obter informações sobre quais os grupos orgânicos que compõem a MOS.

A análise de componentes principais (PCA) é interessante quando se pretende estudar dados multivariados. A PCA permite transformar um conjunto de dados correlacionados em outro de dados não correlacionados que são as componentes principais, as quais poderão explicar grande parte da variância total entre as amostras originais.

### 2.7.9 Difractometria de Raios X (XRD)

A difração de raios X fornece informações mais amplas e detalhadas com relação aos minerais presentes na amostra e tem a vantagem de ser um método não-destrutivo de análise.

Quando um raio X monocromático chega a um plano cristalino os raios são refletidos por átomos do cristal para regiões distintas, conforme os vários planos de átomos presentes. Este fenômeno é descrito pela Lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Sendo  $d$  o espaço entre os planos atômicos ou distância inter-reticular do cristal,  $\lambda$  o comprimento de onda do raio X,  $\theta$  o ângulo entre o raio incidente e o plano atômico, e  $n$  a ordem de difração.

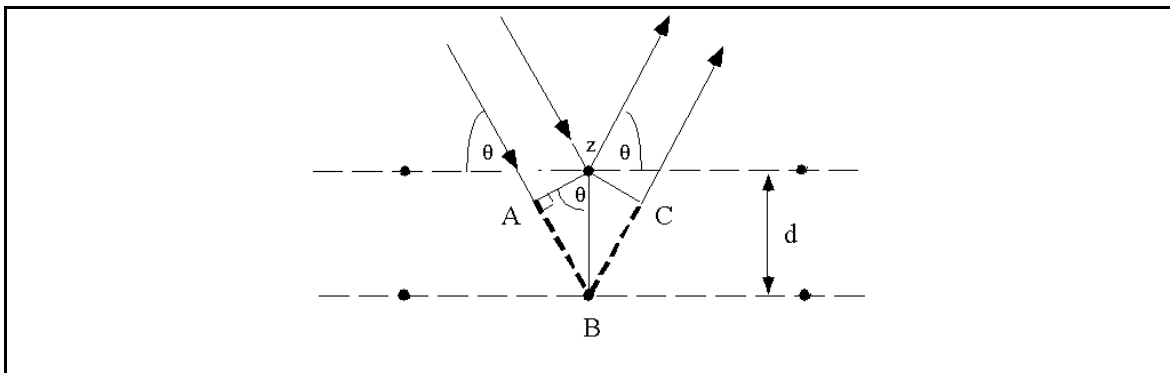


FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DO EFEITO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E A LEI DE BRAGG.

## 2.8 JUSTIFICATIVA

Atualmente há uma grande preocupação na preservação do ambiente e na recuperação de áreas degradadas por todo tipo de exploração de recursos naturais. Uma das sociedades interessadas no assunto é a SOBRADE – Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas – que no ano de 2008 promoveu um Workshop, em Curitiba, apresentando e parabenizando diversos trabalhos na área.

A recuperação de áreas mineradas/degradadas nos processos de extração de combustíveis fósseis é prática altamente recomendada pela sociedade e fiscalizada pela Promotoria do Meio Ambiente, Instituto Ambiental do Paraná (IAP) e outros órgãos ambientais de diferentes níveis de governo. Tanto o Departamento de Química da UFPR quanto a Empresa PETROBRAS/SIX, demonstram interesse neste tipo de pesquisa. De um lado, há grande empenho com vistas à formação dos jovens químicos com capacidade técnica e alto nível de consciência ecológica. De outro, a Empresa mostra responsabilidade social ao cuidar da recuperação das áreas utilizadas na sua atividade extrativa e, também, na colaboração do preparo de pessoal com nível técnico adequado as suas necessidades.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Na recuperação da área degradada por mineração são utilizados subprodutos sólidos do processo PETROBRAS/SIX, compondo parte das camadas do perfil do solo recuperado. Com o presente trabalho pretendeu-se estudar comparativamente, solos de área nativa (SAN) e de solos área recuperada (SAR) após mineração do xisto, em diferentes profundidades, avaliando do ponto de vista químico a eficiência na recuperação da área minerada.

A caracterização das amostras foi realizada através da aplicação de diferentes técnicas de análises qualitativas e quantitativas, de constituintes orgânicos e inorgânicos do solo para monitoramento de fatores essenciais no processo de recuperação.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Comparar os solos SAN e SAR, coletados em diferentes profundidades, através da caracterização por métodos químicos e espectroscópicos de análises.

Comparar os solos SAN e SAR através do estudo da matéria orgânica total obtida pelo tratamento das amostras coletadas com solução de HF 10%. Este tratamento objetiva diminuir a quantidade de espécies paramagnéticas e cinzas em geral da MOS para a obtenção de espectros de EPR e NMR de  $^{13}\text{C}$  com melhor resolução.

Estudar os AH e HU extraídos seqüencialmente dos solos SAN e SAR de superfície, baseando-se em diferenças de solubilidade dos extratores.

Em função do grande número de dados gerados por estas diferentes técnicas de análises, foram empregados métodos quimiométricos nos estudos.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAGEM DOS SOLOS

As amostras de solos SAN e SAR utilizadas no presente trabalho foram coletadas em perfil de solo em diferentes profundidades. As coletas foram feitas em São Mateus do Sul (PR), na unidade da PETROBRAS/SIX em uma área de floresta nativa e outra de área de mineração recuperada com espécies florestais nativas. Foram abertas trincheiras de ~ 1m x 1m x 1m e as amostras foram coletadas com o auxílio de espátula de alumínio. Aproximadamente 500 gramas de solo foram coletados conforme cada profundidade de coleta (Tabela 1), acondicionados em embalagens plásticas e identificadas para serem encaminhadas ao Laboratório de Física do Solo da Embrapa Clima Temperado, CPACT, Pelotas, RS. As amostras foram secas ao ar e a sombra, por um período de aproximadamente dois a três dias sendo, posteriormente peneiradas utilizando peneiras com diâmetros de malha < 8,0 mm, para a retirada de materiais orgânicos e pedras e < 2,0 mm para a obtenção da granulometria desejada e, a seguir, foram encaminhadas ao LABPAM.

TABELA 1 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS CONFORME ÁREA E PROFUNDIDADE DE COLETA

Área de coleta	Profundidade (cm)	Amostra
<b>Solo de área nativa (SAN)</b>	0 – 5	SAN 1.1
	5 – 25	SAN 1.2
	25 – 50	SAN 1.3
	50 – 75	SAN 1.4
	75 – 100	SAN 1.5
<b>Solo de área minerada e recuperada (SAR)</b>	0 – 5	SAR 1.1
	5 – 25	SAR 1.2
	25 – 50	SAR 1.3
	50 – 75	SAR 1.4
	75 – 100	SAR 1.5
	100 – 125	SAR 1.6

## 4.2 EXTRAÇÃO DOS AH E HU

Foram realizadas as extrações dos AH e HU da camada superficial dos solos SAN e SAR (0 – 5 cm), adaptada de COZZOLINO *et al.* (2001) e HAYES e CLAPP (2001). As soluções extratoras utilizadas foram  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$ , Uréia +  $\text{NaOH}$ ,  $\text{DMSO} + \text{HCl}$  e  $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . As extrações foram feitas seqüencialmente, segundo o fluxograma da Figura 8, que representa a primeira extração, sendo que foi utilizada a mesma seqüência de extração para as demais soluções extratoras.

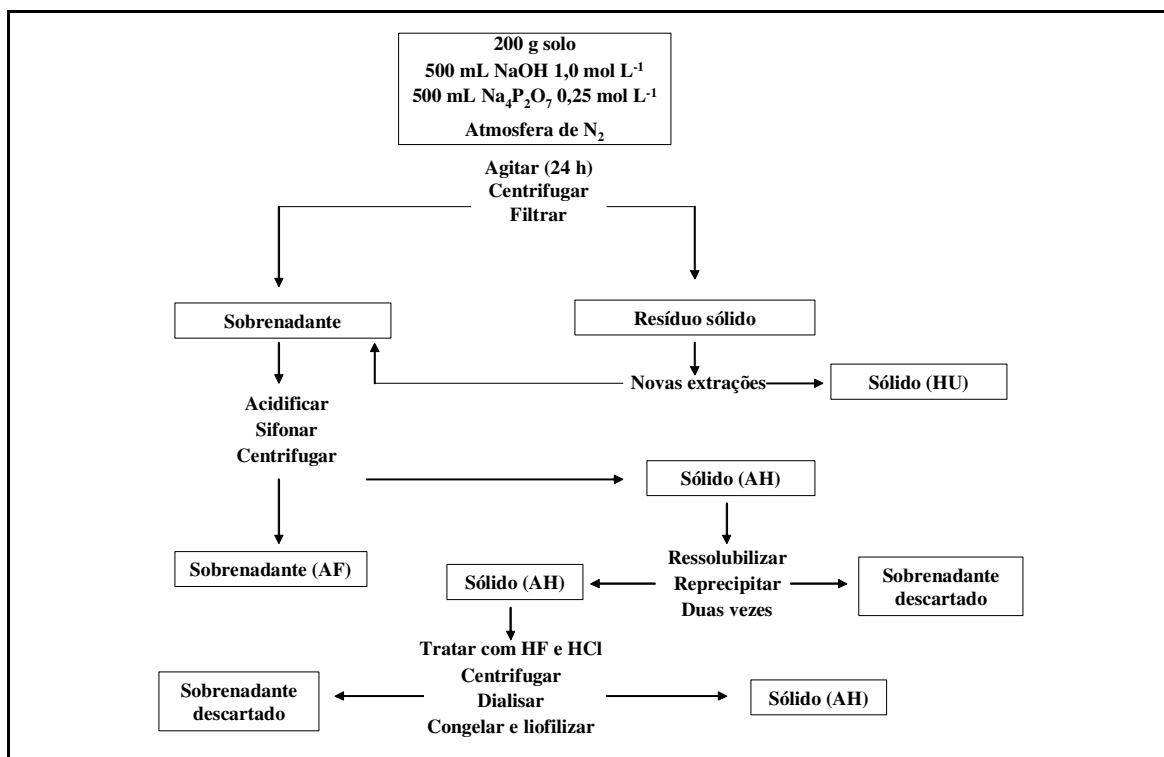


FIGURA 9 - FLUXOGRAMA DAS EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS (OLENDZKI, 2006).

Para a primeira extração pesou-se 200 g de solo e adicionou-se 500 mL de cada solução extratora ( $\text{NaOH} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) e aplicou-se fluxo de  $\text{N}_2$  por 15 minutos. A mistura foi agitada em agitador mecânico por uma noite. No dia seguinte a solução foi centrifugada (3000 rpm) por 15 minutos. O sólido foi submetido a mais duas extrações com as mesmas soluções extratoras, atmosfera de  $\text{N}_2$  e agitação por 2 horas, foi filtrado e o sólido resultante deixado em estufa (50 °C) para secar (humina). Todo o sobrenadante foi filtrado em lã de vidro, acidificado e permaneceu em repouso até o dia seguinte. Após este período o sobrenadante foi sifonado e



descartado. Ao sólido foram adicionados mais 3 L de água deionizada. O pH foi elevado a 12 utilizando NaOH e acidificado em seguida com HCl. O procedimento de solubilização-precipitação foi repetido por mais duas vezes para desagregar impurezas. O sólido foi tratado com solução de HF/HCl (40 mL/2,5 mL), agitado por 48 horas, centrifugado, dialisado e seco em estufa (50 °C) (ácido húmico).

A partir da segunda extração utilizou-se como material de partida a HU da extração anterior. Utilizaram-se as soluções extratoras com as seguintes concentrações:

- Para a primeira extração: NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>) e Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,25 mol L<sup>-1</sup>);
- Para a segunda extração: NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e uréia (6 mol L<sup>-1</sup>);
- Para a terceira extração: HCl (5%) e DMSO (95%);
- Para a quarta extração: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5%) e DMSO (95%).

As amostras de AH e HU extraídas receberam designações conforme a tabela 2.

TABELA 2 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS DE AH E HU EXTRAÍDAS DOS SOLOS SAN 1.1 E SAR 1.1

Solo	Amostra	Descrição
SAN 1.1	ANAHP	Ácido húmico extraído com NaOH + Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	ANAHU	Ácido húmico extraído com NaOH + uréia
	ANHUP	Humina extraída com NaOH + Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	ANHUU	Humina extraída com NaOH + uréia
	ANHUD	Humina extraída com HCl + DMSO
	ANHUS	Humina extraída com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + DMSO
SAR 1.1	ARAHU	Ácido húmico extraído com NaOH + Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	ARAHU	Ácido húmico extraído com NaOH + uréia
	ARHUP	Humina extraída com NaOH + Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	ARHUU	Humina extraída com NaOH + uréia
	ARHUD	Humina extraída com HCl + DMSO
	ARHUS	Humina extraída com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + DMSO

#### 4.3 TRATAMENTO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%

As amostras de solo foram submetidas a tratamento com solução aquosa de HF 10%, em que são executadas oito extrações seqüenciais, segundo a metodologia de DICK *et al.* (2005 e 2006).

Em frascos plásticos, com tampa, foram colocados 15 g de cada solo (SAN e SAR), adicionados 40 mL da solução de HF a 10% e agitados manualmente por

cerca de 30 segundos. Depois de descansar por uma noite, os frascos foram agitados em agitador mecânico horizontal por 2 horas, seguindo-se a centrifugação a 3000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi removido e descartado. Todo o procedimento descrito foi realizado oito vezes para garantir que toda a amostra reagiu com o HF. O resíduo sólido (MO concentrada) foi lavado três vezes com água destilada e deionizada para remover o HF residual e foi seco em estufa a 50°C.

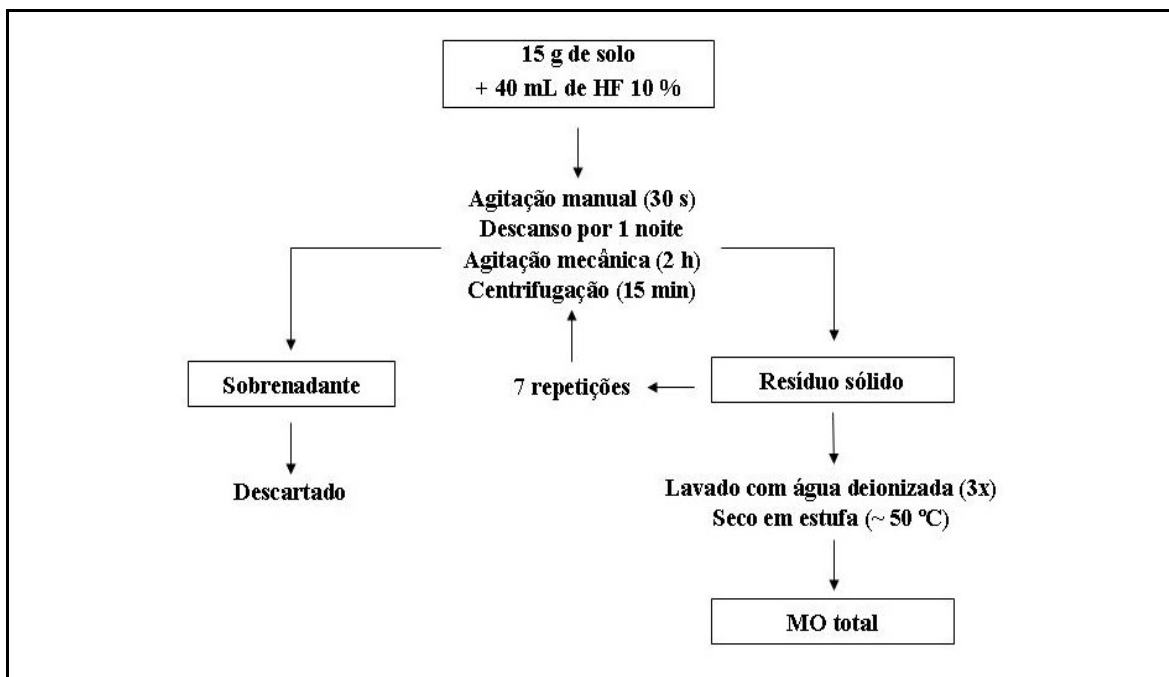


FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HF A 10%.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

##### 4.4.1 Análise de Umidade e Cinzas

A análise de umidade foi realizada em estufa a 100 – 105 °C. Pesou-se cerca de 1 g de amostra em cadinho de porcelana previamente calcinado, utilizando balança analítica, com precisão de quatro casas decimais. As amostras foram deixadas na estufa por uma noite (100 – 105 °C). No dia seguinte os cadinhos foram colocados em dessecador e pesados novamente. Logo em seguida, as amostras

foram pré-calcinadas em chama (bico de Bunsen) por 15 minutos, acrescentando-se algumas gotas de álcool de uso doméstico sobre as mesmas. Em seguida foram levadas a mufla por três horas, a 600°C. Os cadinhos foram, então, retirados da mufla para um dessecador e pesados assim que atingiram a temperatura ambiente e esta se estabilizou (KIEHL, 1985). Estas análises foram realizadas em duplicata, no LabPPAm (DQ/UFPR).

Para os cálculos de teores de umidade e cinzas foram utilizados os seguintes cálculos:

$$\text{Teor de umidade (\%)} = 100 \times (\text{umidade/g}) / (\text{amostra/g})$$

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = 100 \times (\text{cinzas/g}) / (\text{amostra/g})$$

#### 4.4.2 Análise de Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

As análises de CHN foram realizadas pela Central Analítica, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP e pela EMBRAPA Clima Temperado em Pelotas – RS. As análises foram realizadas em duplicata.

Para os cálculos de teores de C, H e N da matéria orgânica em base seca foram utilizadas as seguintes equações matemáticas:

$$\% \text{ amostra} = 100 - \text{média (\% umidade)} - \text{média (\% cinzas)}$$

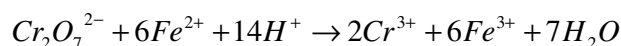
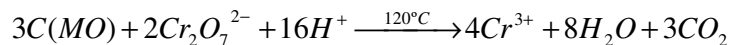
$$\% \text{C} = 100 \times \% \text{C (CHN)} / \% \text{ amostra}$$

$$\% \text{H} = 100 \times \% \text{H (CHN)} / \% \text{ amostra}$$

$$\% \text{N} = 100 \times \% \text{N (CHN)} / \% \text{ amostra}$$

#### 4.4.3 Análise de Carbono Orgânico pelo Método Walkley-Black

As análises de carbono orgânico foram realizadas pela EMBRAPA Floresta, em Colombo – PR, utilizando-se o método de oxidação com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , em meio ácido forte. Ao final da reação, titula-se o excesso de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  em presença de sulfato ferroso amoniacal e difenilamina como indicador (DE PAULA e DUARTE, 1997; PANSU e GAUTHEYROU, 2006)



Foram utilizados 20 g de solo triturado em gral e peneirado a 80 mesh; 0,5 g da amostra triturada foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL e adicionados 10 mL de solução de dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ . O branco foi feito com 10 mL da solução. Colocou-se um tubo de ensaio de 25 mm de diâmetro e 250 mm de altura cheio de água na boca do erlenmeyer (condensador). Foi utilizada uma placa elétrica para aquecimento até fervura branda, durante 5 minutos. Após esfriar foram adicionados 80 mL de água destilada, 2 mL de ácido ortofosfórico,  $H_3PO_4$ , e 3 gotas de indicador difenilamina. A titulação foi feita com solução de sulfato ferroso amoniacal,  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  até que a cor azul desaparecesse, cedendo lugar à verde.

Para os cálculos foi utilizada a equação a seguir:

$$C(g/kg) = [40 - (V_{amostra} \times f)] \times 0,6f = \frac{40}{V_{branco}}$$

Onde  $V_{amostra}$  é o volume de sulfato ferroso gasto na titulação da amostra e  $V_{branco}$  é o volume de sulfato gasto na titulação do branco.

A porcentagem de matéria orgânica foi calculada multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724. Este fator é utilizado admitindo-se que o carbono participa com 58% da composição média do húmus.

$$MO(g/kg) = C(g/kg) \times 1,724$$

#### 4.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) e por Refletância Difusa (DRIFT)

Os espectros por transmitância foram registrados em espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB<sub>100</sub> ou BIORAD utilizando-se pastilhas preparadas com misturas de aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico (FTIR). Para as medidas de DRIFT foram utilizados o material não prensado e o acessório “Gemini Difuse Reflectance Sampling Head”. Para cada espectro foram somadas 32 varreduras com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.5 Espectroscopia de Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)

As análises de amostras sólidas foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC. Para as amostras sólidas o espectrofotômetro é equipado com o acessório, esfera de integração 240-52454-01. Estas análises foram realizadas no LABPAM, Departamento de Química, UFPR.

#### 4.4.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram registrados em temperatura ambiente (~300 K) e de N<sub>2</sub> líquido (77 K), em espectrofotômetro Bruker ESP 300E e Bruker EMX micro operando em banda-X (9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação (LABEPR/DQ/UFPR). Os dados de EPR obtidos foram submetidos à simulação e tratamento com auxílio dos programas Win-EPR<sup>®</sup> e SimFonia<sup>®</sup>, disponíveis no LABEPR.

#### 4.4.7 Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e de $^{13}\text{C}$ (NMR)

As amostras de solos tratadas com solução de HF 10% foram caracterizadas por NMR em estado sólido. As análises foram realizadas no IFSC/USP, São Carlos – SP.

Foram realizados experimentos de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (Cross Polarization with Magic Angle Spinning - CPMAS), utilizando-se a técnica de polarização cruzada com amplitude variável (Variable Amplitude Cross Polarization - VACP). Utilizou-se a técnica de supressão total das bandas laterais (Total Spinning sidebands Suppression - TOSS) de quatro pulsos para eliminarem-se as bandas laterais rotacionais. Os experimentos de filtro de anisotropia de deslocamento químico (Chemical Shift Anisotropy - CSA filter) e quantificação das estruturas aromáticas foram realizados de acordo com o procedimento sugerido por MAO e SCHMIDT-ROHR (2004) usando um filtro de defasagem de CSA de cinco pulsos e TOSS de quatro pulsos (RALEIGH *et al.*, 1990; HAGEMeyer *et al.*, 1991; BENNETT *et al.*, 1995; NOVOTNY *et al.*, 2006b).

#### 4.4.8 Análises Quimiométricas

Para estas análises foram utilizados os dados de EPR e NMR de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as amostras de solos tratados com solução de HF 10% (matéria orgânica total). Foram realizadas análises de correlação entre os valores de aromaticidade e concentração de spins das amostras e análises de correlação heteroespectral (EPR x NMR de  $^{13}\text{C}$ ) utilizando os dados de todas as amostras tratadas com HF 10%. A análise de componentes principais (PCA) foi feita utilizando as amostras tratadas com solução de HF 10% com o auxílio do software Matlab 6.5.

#### 4.4.9 Difractometria de Raios X (XRD)

Para esta análise, as amostras foram colocadas em porta amostras com 25 mm de diâmetro e analisadas em difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com parâmetros elétricos de 40 kV e 40 mA. Os ângulos de varredura, variando de 10 a 80 $^{\circ}$  ( $2 \theta$ ), com velocidade de 2 $^{\circ}$ /min.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DE ÁREA NATIVA (SAN) E DE ÁREA RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO (SAR)

#### 5.1.1 Análise de Umidade e Cinzas

Os resultados das análises de umidade e cinzas mostram que as amostras de superfície, conforme esperado, possuem os menores teores de cinzas, já que possuem maior quantidade de MO proveniente da decomposição de plantas e animais (Tabela 3).

TABELA 3 - RESULTADOS DE ANÁLISES DE UMIDADE E CINZAS PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS SAN E SAR ESTUDADOS

Área de coleta	Amostra	% umidade	% MO	% C	% cinzas
<b>Solo de área nativa (SAN)</b>	SAN 1.1	5,1	23,0	12,8	71,9
	SAN 1.2	4,8	20,7	11,5	74,5
	SAN 1.3	3,7	18,4	10,2	77,9
	SAN 1.4	3,7	17,2	9,5	79,1
	SAN 1.5	3,2	5,4	8,5	81,3
<b>Solo de área recuperada após mineração (SAR)</b>	SAR 1.1	4,8	17,5	9,7	77,7
	SAR 1.2	3,4	13,8	7,7	82,8
	SAR 1.3	2,9	14,1	7,8	82,9
	SAR 1.4	3,5	14,2	7,9	82,4
	SAR 1.5	2,5	6,2	3,5	91,3
	SAR 1.6	2,3	17,4	9,6	80,3

Os resultados determinados por aquecimento baseados nas diferenças de pesos podem levar a resultados com erros porque estruturas inorgânicas podem ser também volatilizadas no processo. A amostra SAR 1.5 apresenta maior teor de cinzas comparadas a todas as demais amostras por ter alto teor de calcário dolomítico, conforme comentado anteriormente. As quantidades de MO das camadas superiores do solo natural, interessantes ao desenvolvimento das plantas e animais, encontra-se com teores razoáveis quando comparados aos solos SAR.



### 5.1.2 Análise de Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

Conforme os resultados da tabela 4, abaixo, as amostras SAR apresentaram maior conteúdo de C, possivelmente por contaminação com o xisto minerado durante a remoção do solo natural. Notam-se diferenças de resultados de teor de C entre a técnica de queima em mufla e por CHN, por ser esta última uma técnica mais sensível e sem os problemas citados na página anterior.

TABELA 4 - RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN E SAR ESTUDADOS

Área de coleta	Amostra	% C	% H	% N	H/C	C/N
<b>Solo de área nativa (SAN)</b>	SAN 1.1	30,4	5,5	2,7	2,2	13,3
	SAN 1.2	24,9	5,5	1,7	2,7	16,9
	SAN 1.3	16,5	6,0	0,8	4,3	23,0
	SAN 1.4	11,9	6,6	0,7	6,6	20,8
	SAN 1.5	6,4	7,0	0,7	13,1	10,0
<b>Solo de área recuperada após mineração (SAR)</b>	SAR 1.1	36,3	5,3	2,1	1,7	20,1
	SAR 1.2	26,3	6,0	1,4	2,7	22,5
	SAR 1.3	15,0	6,2	0,5	4,9	33,0
	SAR 1.4	30,2	12,7	1,3	5,0	27,6
	SAR 1.5	16,0	8,9	1,6	6,7	11,6
	SAR 1.6	55,3	3,6	2,5	0,8	26,1

Todas as amostras estudadas apresentam teores de carbono relativamente baixos. Isto se deve aos altos teores de cinzas destas amostras (Tabela 3). Foram feitas, no entanto, considerações sobre os teores relativos de C, H e N considerando-se que os altos teores de cinzas afetariam igualmente as amostras em geral. A amostra SAR 1.6 apresentou relação C/N semelhante à encontrada na amostra SAN 1.3, a qual apresentou maior valor desta razão comparada aos demais solos SAN. As amostras de área nativa apresentaram razão C/N em torno de 10 a 20, esses valores são atribuídos geralmente à presença de MO humificada (STEVENSON, 1994). As amostras da área recuperada apresentaram valores dessa razão entre 11 e 33. Comparativamente, essas amostras podem ser consideradas menos humificadas que as amostras SAN.

Menor H/C, maior grau de insaturação do material húmico (STEVENSON, 1994). SAR 1.6 apresenta maior grau de insaturação.

### 5.1.3 Análise de carbono orgânico pelo método Walkley-Black

Conforme observado anteriormente nas análises por queima em forno mufla, as amostras de solos SAN apresentam maior conteúdo de carbono orgânico (CO) em relação aos solos SAR (Tabela 5).

Observou-se que o teor de CO, de modo geral, diminui conforme se avança na profundidade de coleta. A reconstituição do relevo utilizando calxisto e xisto retornado não altera significativamente os valores iniciais de CO do solo, o qual continua contendo MO suficiente para a reabilitação da área minerada e para o cultivo da floresta nativa local (bracatinga).

TABELA 5 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CARBONO ORGÂNICO

Área de Coleta	Amostra	MO (g/kg)	CO (g/kg)
<b>Solo de área nativa (SAN)</b>	SAN 1.1	36,27	21,04
	SAN 1.2	34,53	20,03
	SAN 1.3	20,51	11,90
	SAN 1.4	12,59	7,30
	SAN 1.5	4,99	2,89
<b>Solo de área recuperada após mineração (SAR)</b>	SAR 1.1	32,08	18,61
	SAR 1.2	22,73	13,18
	SAR 1.3	12,43	7,21
	SAR 1.4	13,62	7,90
	SAR 1.5	3,99	2,31
	SAR 1.6	36,12	20,95

### 5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT)

As Figuras 11 e 12 a seguir mostram os espectros de FTIR das amostras de solos SAN e SAR, em diferentes profundidades.

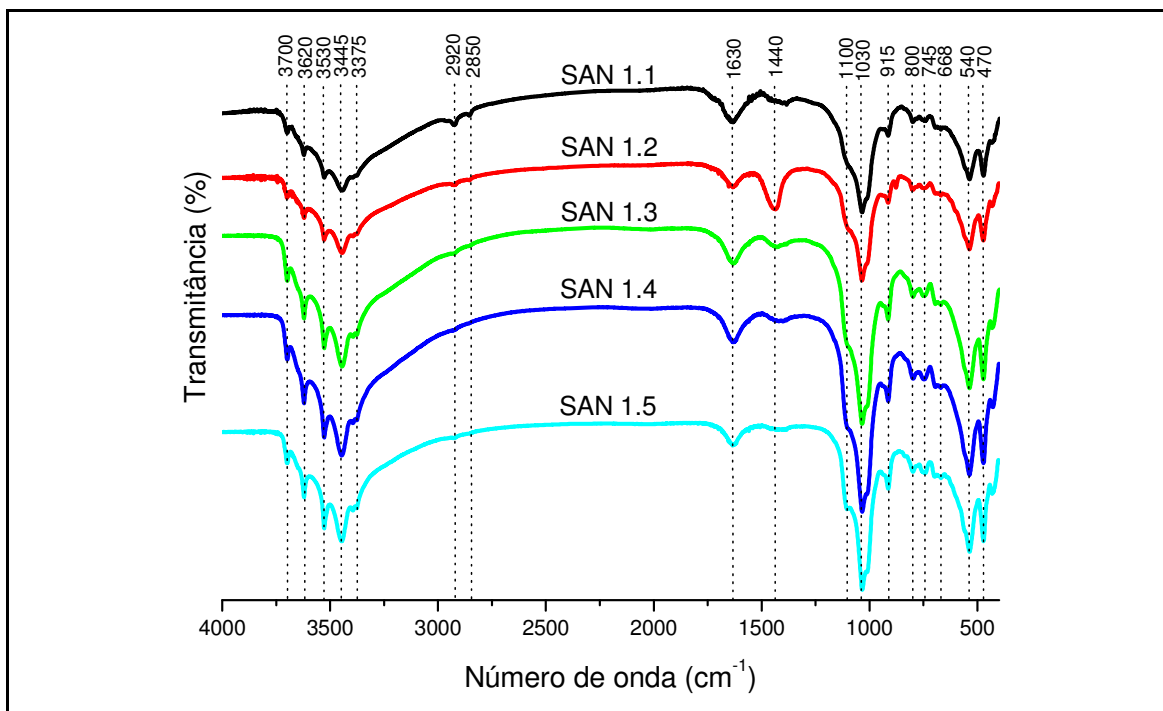


FIGURA 11 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE SOLO SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.

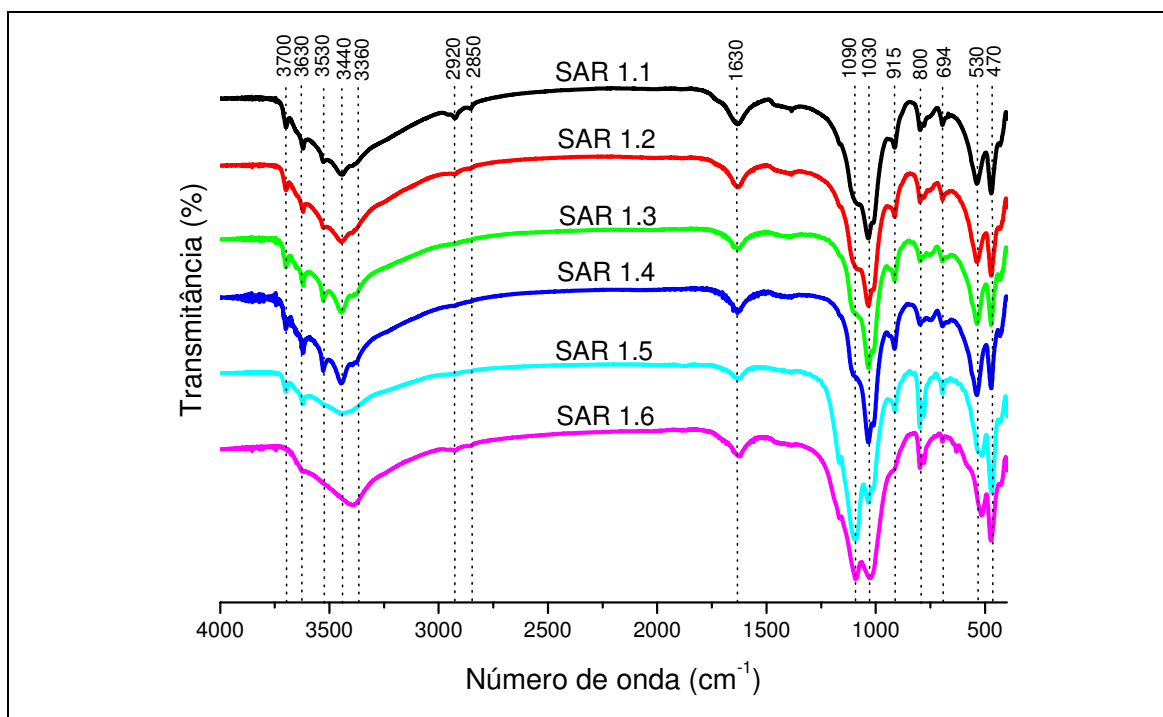


FIGURA 12 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE SOLO SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.

De modo geral, observa-se que todas as amostras de solos, com exceção de SAR 1.5 e SAR 1.6, apresentaram bandas finas e bem definidas, referentes a

estiramento de grupos O-H internos de argilominerais, na região de 3700 a 3830  $\text{cm}^{-1}$ , superpostas a bandas largas. Em todas as amostras, com exceção de SAR 1.5 e SAR 1.6, foram observadas bandas largas centradas na região de 3445 – 3400  $\text{cm}^{-1}$ , devido à vibração axial de grupos O-H com ligações de hidrogênio. Sugere-se que bandas na região de 3390 – 3400  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas à vibração de grupos AlO-H (argilominerais e oxi-hidróxidos), FeO-H (argilominerais) e/ou, OH (fenol,  $\text{H}_2\text{O}$ ), NH (RUSSELL e FRASER, 1994).

Mais detalhadamente, sugere-se que as bandas em 3700, 3620, 3530, 915, 800, 750, 694, 535 e 470  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas à presença do mineral caulinita e que as bandas em 3620, 3530, 3445, 3392, 3375 e 1013  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas à presença de gibbsita (RUSSELL e FRASER, 1994).

Foram observadas em todas as amostras estudadas bandas na região de 2920 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , características de deformação axial de ligação C-H e, também, na região de 1630  $\text{cm}^{-1}$ , característica de deformação angular do grupo hidroxila de água, ou ainda, ligação C=C de constituintes aromáticos, ou de ligação C=O de grupos carboxilatos (MANGRICH, 1983).

Bandas na região de 1800 – 1300  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a estiramento C=O e C-O de grupos COOH,  $\text{COO}^-$ , e deformação angular de água, característicos de MO do solo (RUSSELL e FRASER, 1994). As bandas em 1440 e 880  $\text{cm}^{-1}$ , características do grupo carbonato (calcita), apresentam-se mais evidentes na amostra SAN 1.2 quando comparada às demais amostras (RUSSELL e FRASER, 1994). Bandas na região de 1510 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas deformações angulares de grupos R-CH e R-NH (amida secundária) ou, ainda, a vibração de ligação C-O (HABERHAUER e GERZABEK, 1999).

As amostras de solos SAR apresentam banda em 1170  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à ligação CO-H (polissacarídeos) e substâncias poliméricas ou ao grupo SiO-C, o que pode indicar ligação de macromoléculas orgânicas ao grupo SiO de aluminossilicatos do solo, principalmente nas HU (RUSSELL e FRASER, 1994; NAYAK e SINGH, 2007).

Observaram-se bandas em 1100  $\text{cm}^{-1}$ , características de ligações Si-O (quartzo e, ou, argilominerais), e 1030  $\text{cm}^{-1}$ , devido a ligações C-O em carboidratos, em todas as amostras estudadas com diferentes relações de intensidade. Observa-se banda em 915  $\text{cm}^{-1}$ , indicando presença da ligação Al-OH (RUSSELL e FRASER, 1994). A banda em 915  $\text{cm}^{-1}$  apresentou-se mais discreta no solo SAR 1.6. Bandas

em 915 e 800  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à presença de goetita, enquanto bandas em 915 (Al-OH) e 840  $\text{cm}^{-1}$  (Mg-OH) podem confirmar a presença de montmorilonita. Nos espectros de FTIR dos solos SAR 1.5 e SAR 1.6, foram observadas bandas na região entre 800 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à presença de albita. As bandas em 800, 775, 694, 530 e 470  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a ligações Si-O [quartzo (Si-O), argilominerais (Si-O-Al e Si-O-Fe)] (RUSSELL e FRASER, 1994; NAYAK e SINGH, 2007).

Observa-se banda em 694  $\text{cm}^{-1}$ , característica de deformação de grupos M-O-H de aluminossilicatos ou vibração dos íons octaédricos  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Li}^+$ ), presente em todas as amostras de solos SAN e SAR (FARMER, 1974). Todas as amostras apresentaram banda em 530  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à deformação das ligações Si-O-Al. Bandas em 915, 668, 530 e 470  $\text{cm}^{-1}$  sugerem a presença da hematita (RUSSELL e FRASER, 1994; NAYAK e SINGH, 2007).

As figuras 13 e 14 apresentam os espectros de DRIFT, região do NIR, das amostras de solos SAN e SAR, coletados em diferentes profundidades. Absorções entre 5260 e 5180  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a bandas de combinação de estiramentos e deformação ( $\nu + \delta$ ) de grupos OH, e segundo sobreton ( $3\nu$ ) de estiramento C=O de grupos carboxílicos, cetonas e amidas primárias. Na região de 4300  $\text{cm}^{-1}$  observa-se banda devida ao segundo sobreton ( $3\delta$ ) de deformação de CH de alifáticos e estiramento de anel aromático. Na região de 4100 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  observa-se banda atribuída ao segundo sobreton ( $3\delta$ ) de deformação de grupos  $\text{CH}_3$  (MILLER, 1991; SUDDUTH e HUMMEL, 1993; BEN-DOR *et al*, 1997).

De maneira geral, os solos até ~ 75 cm de profundidade apresentam-se semelhantes.

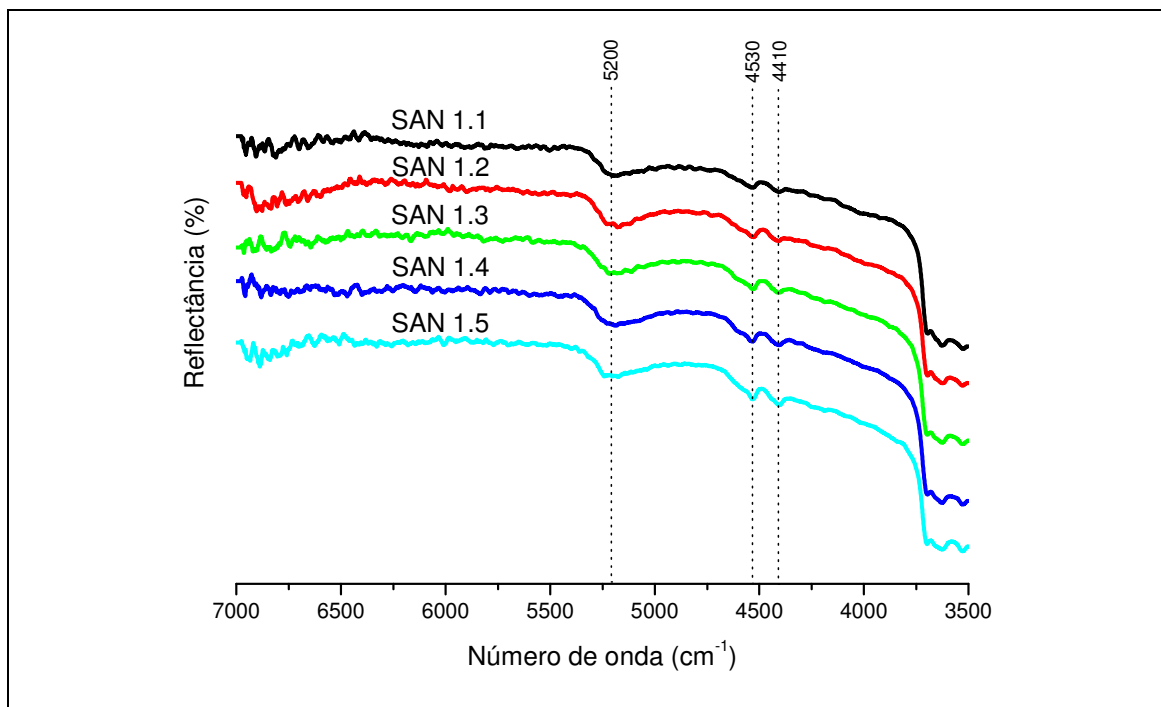


FIGURA 13 - ESPECTROS DE DRIFT NA REGIÃO DE NIR DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA NATIVA (SAN).

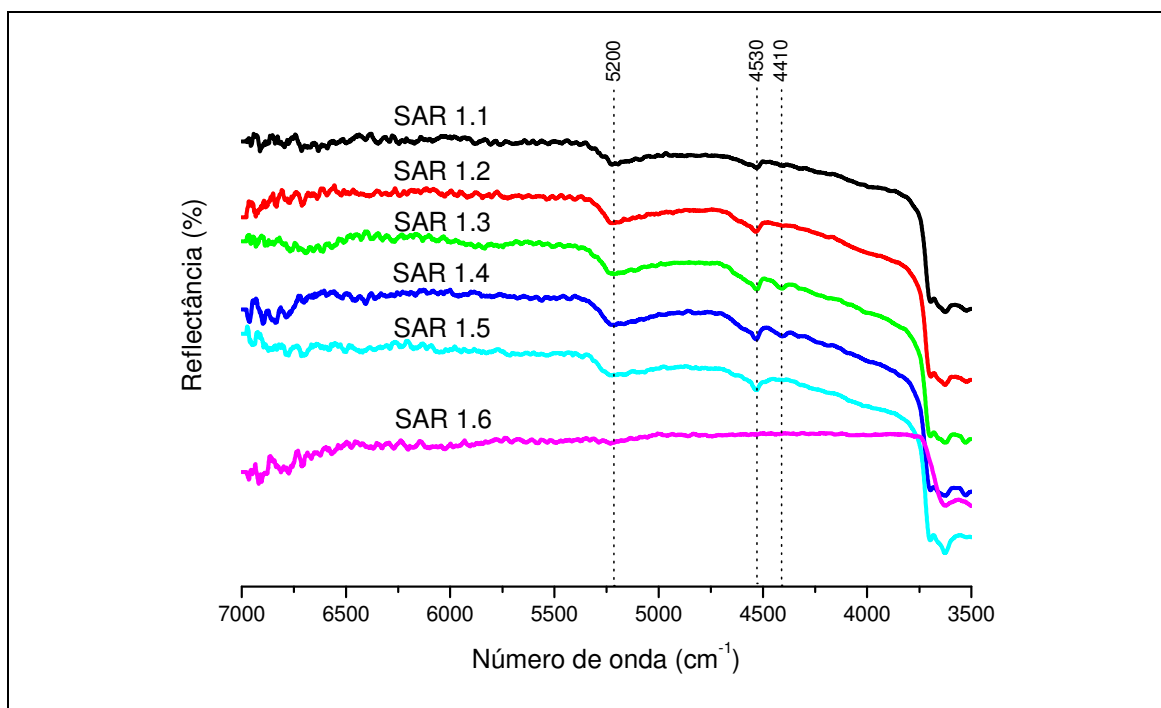


FIGURA 14 - ESPECTROS DE DRIFT NA REGIÃO DE NIR DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO (SAR).

### 5.1.5 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)

As figuras a seguir mostram os espectros de DRUV-Vis das amostras de solos SAN e SAR, coletadas em diferentes profundidades. Os espectros foram registrados em reflectância e posteriormente aplicou-se a segunda derivada da equação de Kubelka-Munk (SHERMAN e WAITE, 1985; FUKAMACHI *et al.*, 2007; FERNANDES-MACHADO e MIOTTO-BIGATÃO, 2007):

$$f(KM) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

onde  $R$  é a reflectância,  $k$  é o coeficiente de absorção e  $s$  é o coeficiente de espalhamento.

As figuras 15 e 16 mostram os espectros das amostras de solos sem tratamento algum.

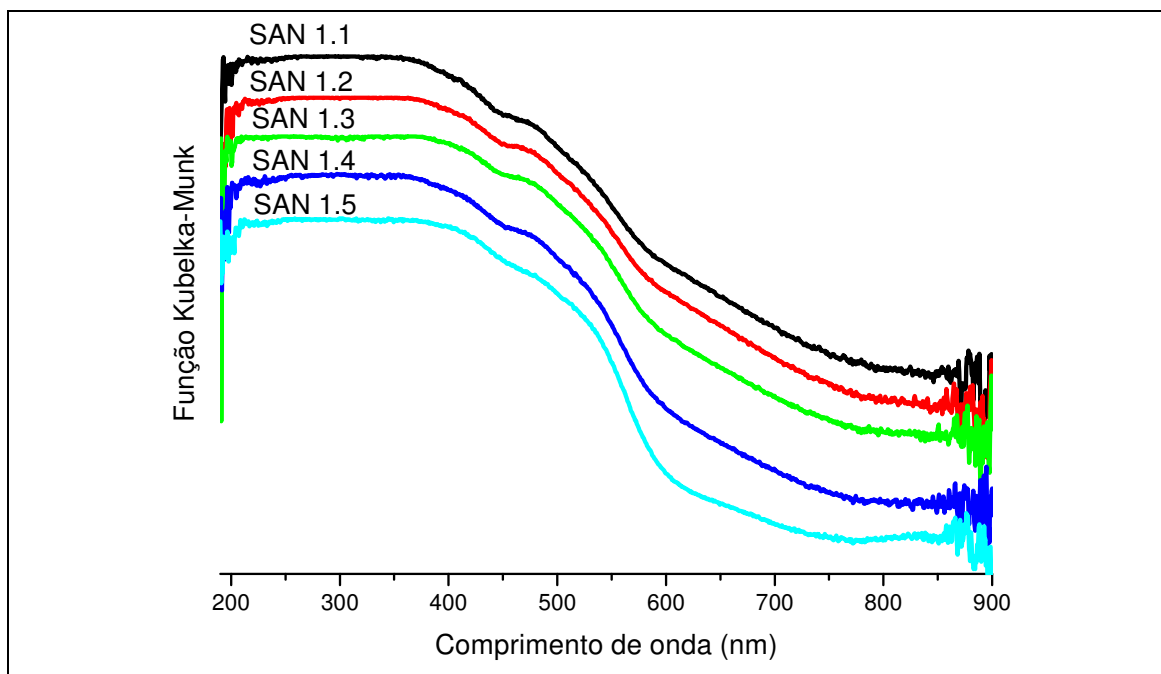


FIGURA 15 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APLICANDO-SE A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.

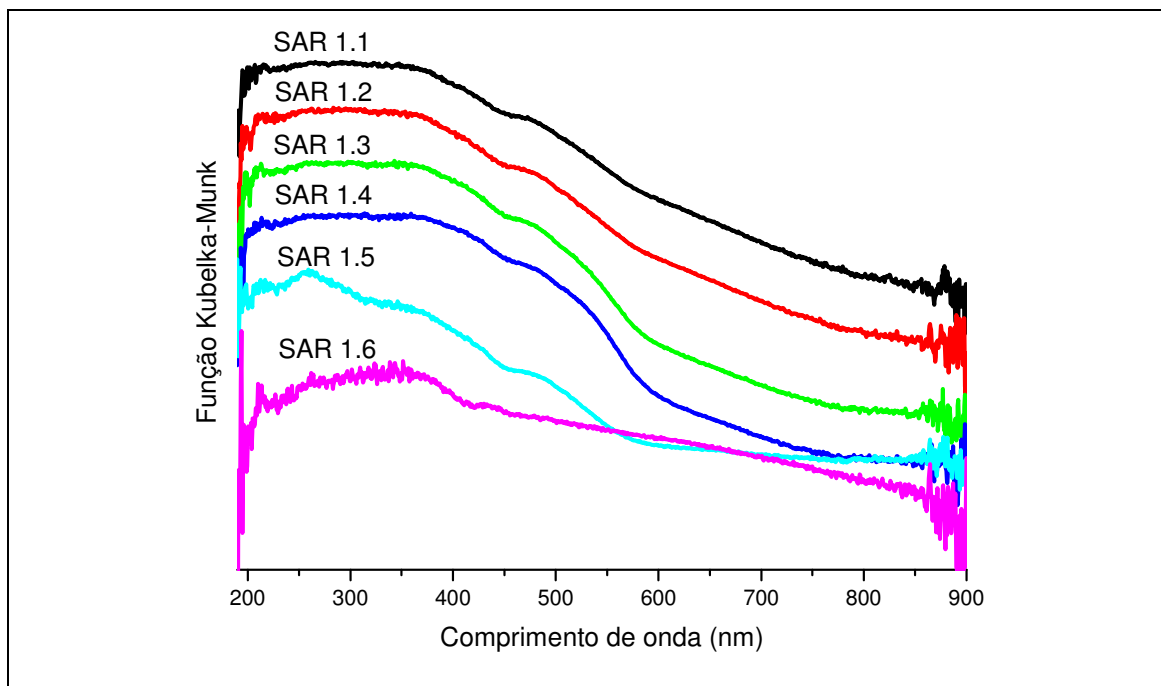


FIGURA 16 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APLICANDO-SE A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.

As figuras a seguir mostram os espectros em segunda derivada da função Kubelka-Munk das amostras de solos estudadas.

Através da técnica de DRUV-Vis observa-se presença de bandas de transição de campo ligante de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , de 480 e 535 nm [ $2(^6A_1 \rightarrow ^4T_1 (^4G))$  (d-d)], relativas a excitação de pares  $\text{Fe(III)} - \text{Fe(III)}$  de goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), respectivamente (SHERMAN e WAITE, 1985; FUKAMACHI *et al.*, 2007), presentes em todas as amostras. Através das análises por EPR foram observadas linhas largas que confirmam a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados facilitando as interações magnéticas entre esses íons. Em comprimentos de onda menores que 260 nm observam-se, em todas as amostras aqui estudadas, transições de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT), por exemplo,  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , e/ou de absorção de estruturas aromáticas substituídas por funções oxigenadas (SHERMAN e WAITE, 1985; FUKAMACHI *et al.*, 2007). As amostras SAR 1.5 e SAR 1.6 (principalmente) mostram bandas diferentes das demais, possivelmente devido a sua maior profundidade de coleta, onde a MO está em maiores teores e o ferro está, sobretudo, como  $\text{Fe(II)}$ .



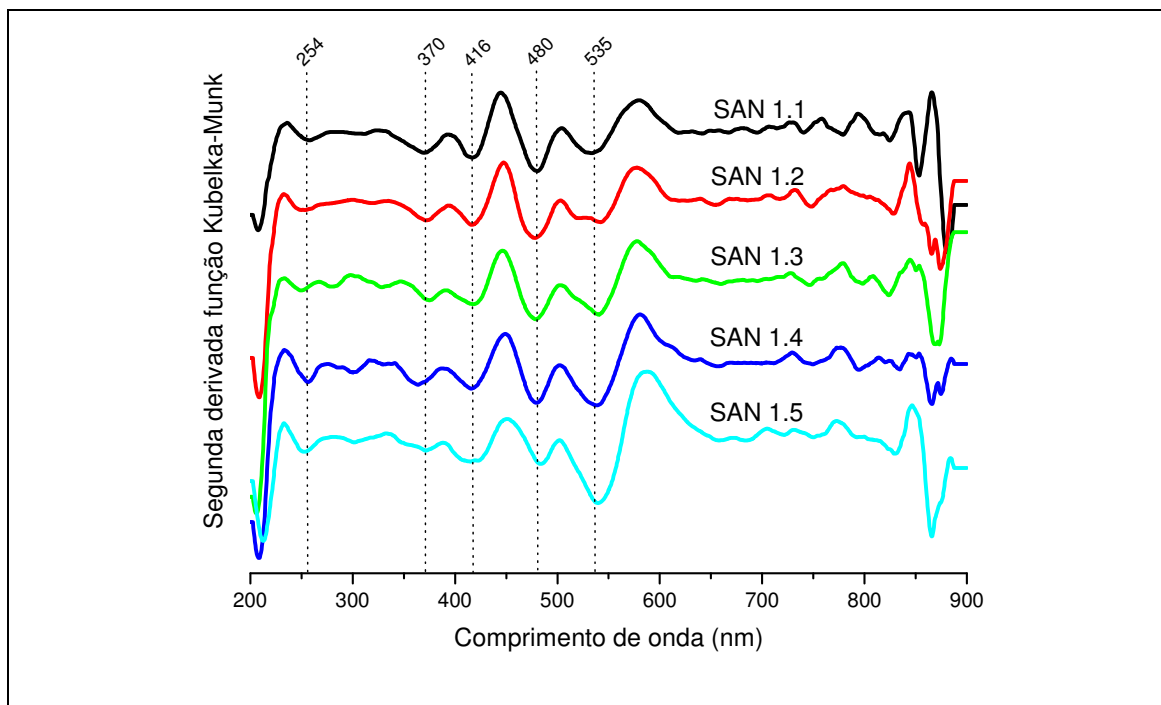


FIGURA 17 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA NATIVA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.

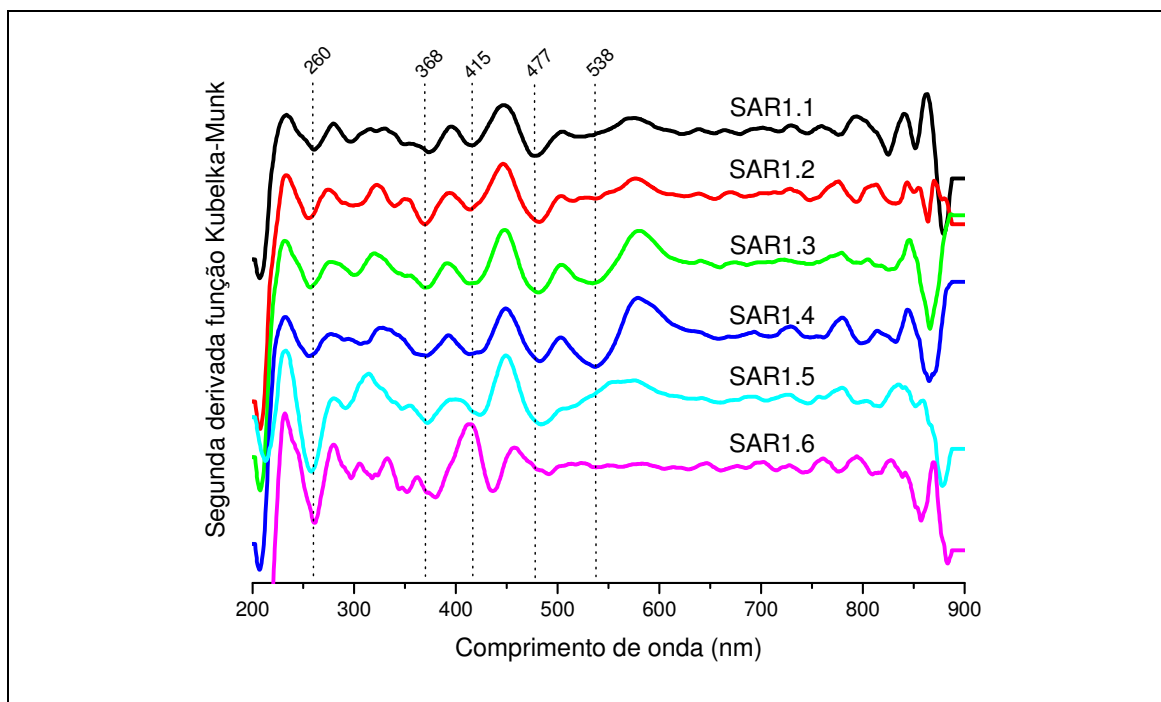


FIGURA 18 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA RECUPERADA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.

As principais transições eletrônicas observadas estão descritas na tabela 6.

TABELA 6 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS OBSERVADAS POR DRUV-VIS NAS AMOSTRAS DE SOLOS ESTUDADAS (SHERMANN E WAITE, 1985)

$\lambda$ (nm)	Transição
260	LMCT, $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$
290 – 310	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ (Goetita)
360 – 380	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$ (Goetita)
415	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$ (Hematita)
440 – 480	$2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1({}^4G))$ (Goetita)
480 – 550	$2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1({}^4G))$ (Hematita)
480 – 550	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$ (Hematita)
640	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$
900	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$

### 5.1.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As figuras a seguir apresentam os espectros de EPR das amostras de solos SAN e SAR em diferentes profundidades.

Observam-se em todas as amostras linhas largas em  $g \sim 2,0$ , características de íons  $Fe^{3+}$  em domínios concentrados. Nesta mesma região observam-se linhas estreitas de menor intensidade referentes à presença de radical livre orgânico (RLO).

Na amostra SAR 1.6 a linha de RLO se destaca, por ser uma amostra com baixos teores de íons  $Fe^{3+}$ ; vê-se a linha de domínios concentrados muito menos intensa que nas demais amostras e a linha em  $g \sim 4,3$  referente à presença de íons  $Fe^{3+}$  ligado à MO, região também chamada de domínios diluídos, mais intensa.

Nos espectros de EPR, à temperatura ambiente, das amostras de solos SAN e SAR, em diferentes profundidades, observa-se que, de modo geral, o sinal de  $Fe^{3+}$  em domínios concentrados ( $g \sim 2,0$ ) diminui com o aumento da profundidade, bem como os valores de largura de linha. A amostra SAR 1.6 apresenta sinal intenso em  $g \sim 2,0$ , referente a RLO, o qual aparece nas demais amostras de solos SAN e SAR em diferentes profundidades como uma assimetria da linha larga devido à predominância do sinal de  $Fe^{3+}$  em domínios concentrados (SCHREINER *et al.*, 2002; LOMBARDI *et al.*, 2006).

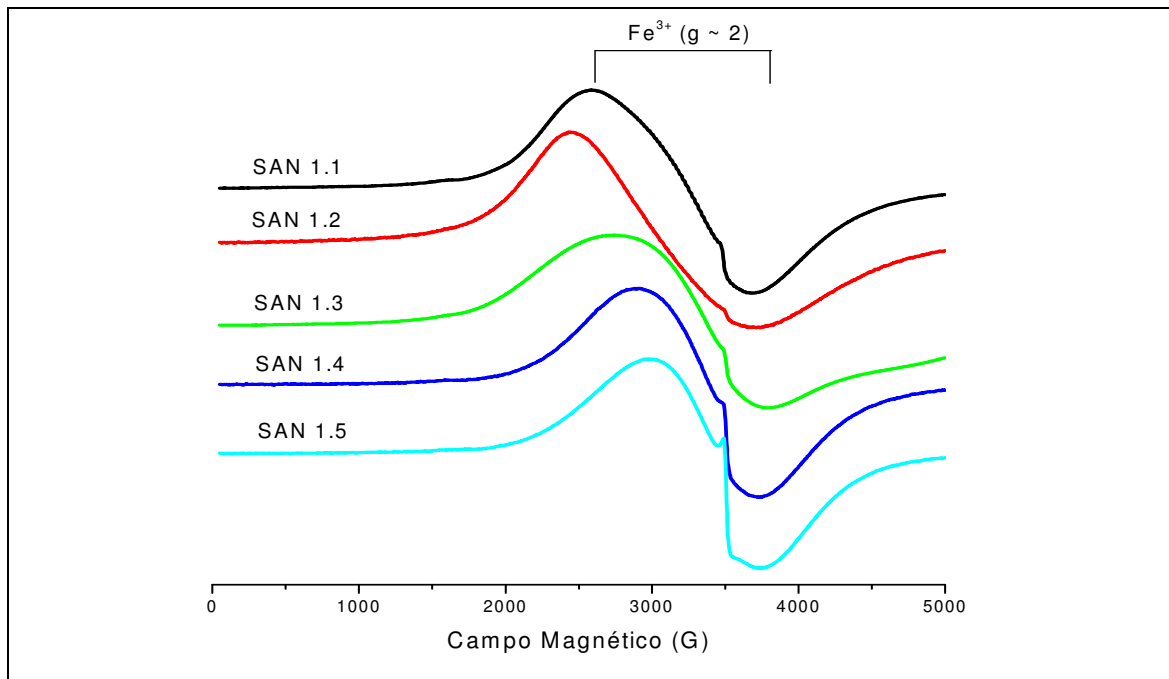


FIGURA 19 - ESPECTROS DE EPR, EM TEMPERATURA AMBIENTE EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.

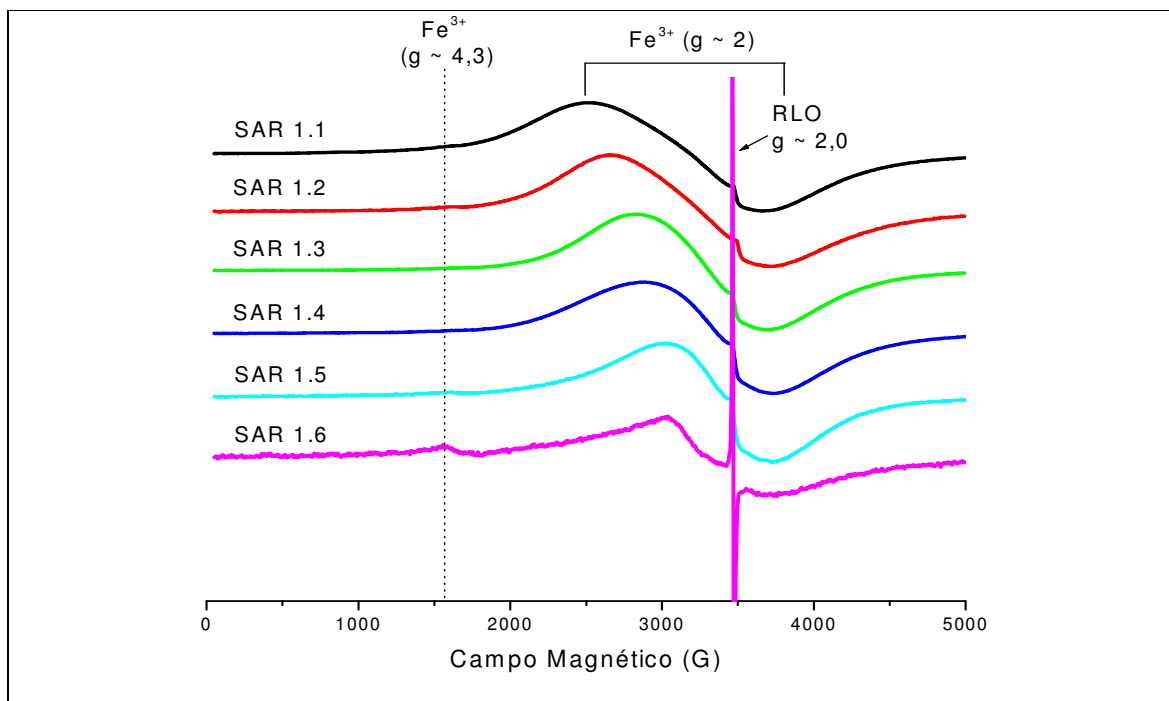


FIGURA 20 - ESPECTROS DE EPR, EM TEMPERATURA AMBIENTE EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES.

A Tabela 7 abaixo apresenta os valores de largura de linha ( $g \sim 2,0$ ) calculados para as amostras de solos SAN e SAR em diferentes profundidades.

TABELA 7 - VALORES DO FATOR G CORRIGIDOS, DA LINHA LARGA DE DOMÍNIOS CONCENTRADOS DOS ÍONS  $Fe^{3+}$ , PARA OS SOLOS SAN E SAR

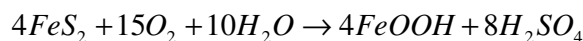
Solo	Amostra	Largura de Linha (G)
Solo de área nativa (SAN)	SAN 1.1	1099
	SAN 1.2	1271
	SAN 1.3	1047
	SAN 1.4	833
	SAN 1.5	760
Solo de área recuperada após mineração (SAR)	SAR 1.1	1151
	SAR 1.2	1057
	SAR 1.3	870
	SAR 1.4	849
	SAR 1.5	703
	SAR 1.6	678

Observa-se, na Tabela 7, que os valores de largura de linha diminuem conforme se avança na profundidade de coleta das amostras sugerindo o aumento do caráter redutor coluna abaixo. A amostra SAN 1.2 apresentou largura de linha maior que o observado em SAN 1.1, sendo possivelmente uma característica intrínseca desta amostra.

#### 5.1.7 Difractometria de Raios X (XRD)

Através dos difratogramas de raios X (Figuras 21 e 22) pode-se observar que as amostras são, em geral, bastante semelhantes, com exceção da SAR 1.6 (xisto retornado).

Foram determinadas, principalmente, as estruturas de quartzo, caulinita, montmorilonita, goetita, hematita, gibbsita (observados também por FTIR) e anatásio. Hematita e goetita foram também observadas por FTIR e DRUV-Vis. As amostras SAN apresentaram picos tanto da hematita como da goetita. Já nas amostras SAR foram observados somente picos da goetita, mineral talvez formado no ambiente de mineração por oxidação da pirita conforme vemos na reação química a seguir:



Na amostra SAR 1.6, além dos minerais citados, são observados albita, ortoclásio e gipsita (DENAIX *et al.*, 1999; MANHÃES *et al.*, 2002; FIGUEIREDO *et al.*, 2006; NAYAK e SINGH, 2007).

A tabela 8 traz a composição química dos minerais encontrados nos solos estudados.

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MINERAIS ENCONTRADOS NOS SOLOS, AH E HU ESTUDADOS

Mineral	Composição Química
Albita (Al)	$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$
Anatásio (An)	$\text{TiO}_2$
Caulinita (K)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Calcita (Ca)	$\text{CaCO}_3$
Criolita (Cr)	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$
Gibbsita (Gi)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Gipsita (Gy)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Goetita (Go)	$\alpha\text{-FeOOH}$
Hematita (He)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maladrita (Ma)	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$
Biotita (Mi)	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$
Montmorilonita (Mo)	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Ortoclásio (O)	$\text{K}(\text{Al,Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$
Quartzo (Q)	$\text{SiO}_2$

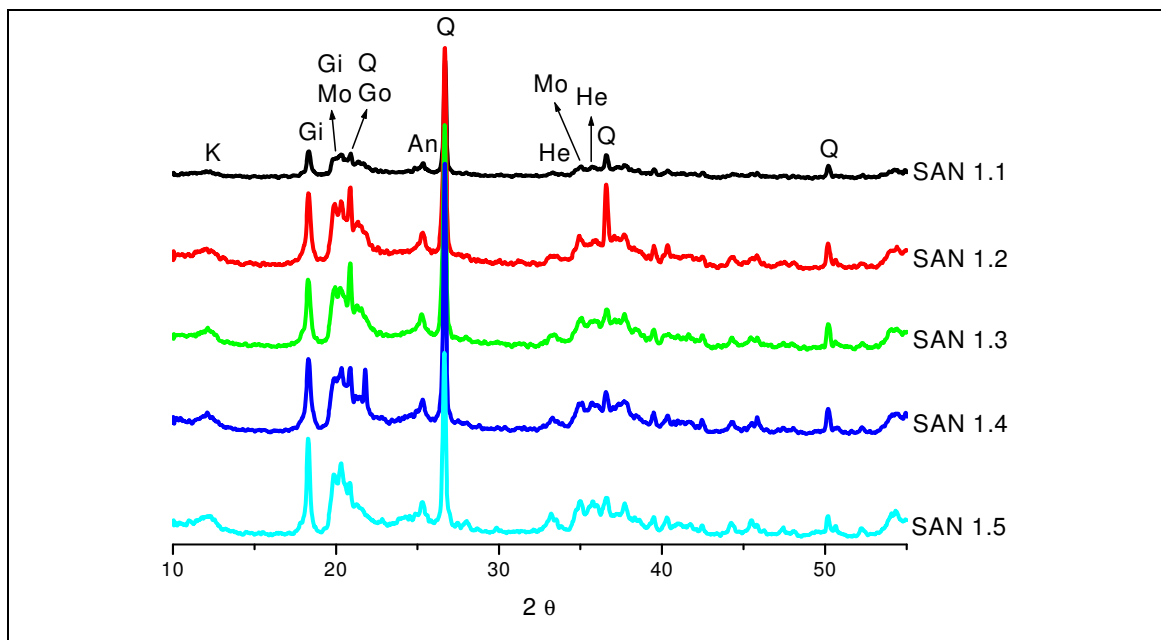


FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES. CÓDIGO UTILIZADO: CAULINITA (K), GIBBSITA (Gi), QUARTZO (Q), ANATÁSIO (An), MONTMORILONITA (Mo), GOETITA (Go) E HEMATITA (He).

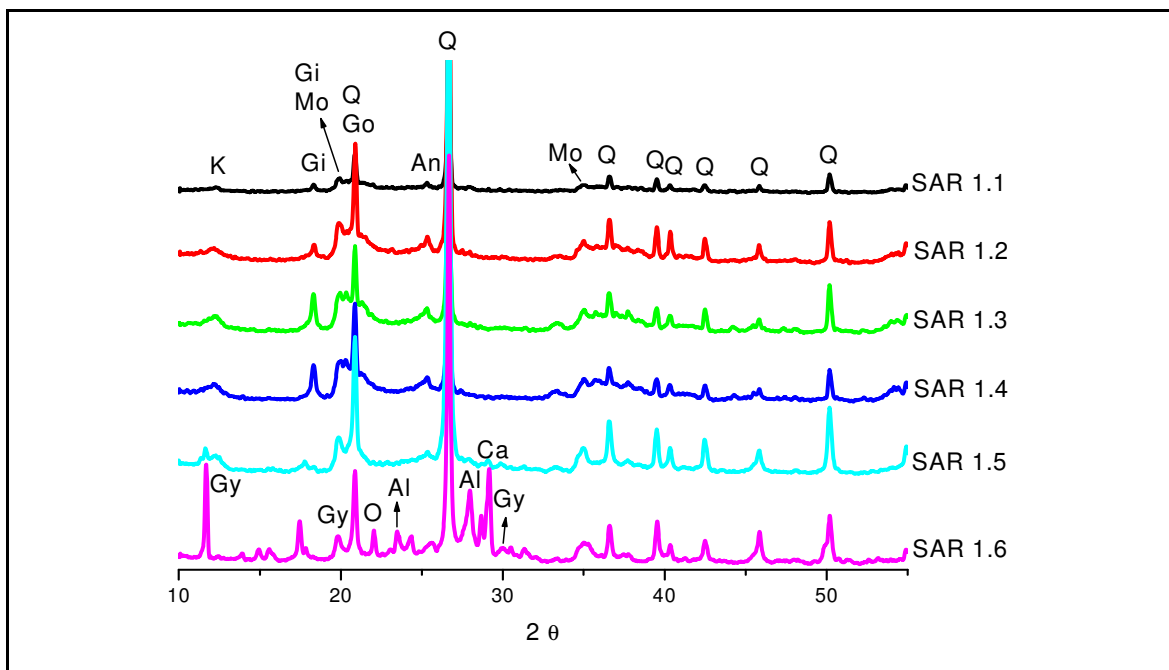


FIGURA 22 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES. CÓDIGO UTILIZADO: CAULINITA (K), GIBBSITA (Gi), MONTMORILONITA (Mo), QUARTZO (Q), ANATÁSIO (An), GOETITA (Go), ALBITA (Al), ORTOCLÁSIO (O), CALCITA (Ca) E GIPSITA (Gy).

### 5.1.8 Conclusões Parciais 1

De maneira geral, os solos SAN e SAR mostraram-se semelhantes entre si. A maior diferença aparece entre o solo SAR 1.6 e os demais. Conforme se avança na profundidade aumenta o teor de cinzas e de minerais no solo. O teor de MO presente nos solos de superfície (0 – 5 cm), tanto de área nativa como de área recuperada, é semelhante entre os mesmos e este teor decresce conforme aumenta a profundidade de coleta.

Através das análises de DRUV-Vis observou-se que os solos SAN apresentam bandas relativas a transições de pares Fe(III) – Fe(III) de goetita e hematita de intensidades semelhantes, o que também ocorre nos solos SAR 1.3 e 1.4. Já os demais solos SAR apresentaram bandas de transições de goetita mais intensas, com exceção de SAR 1.6, que apresenta mais bandas referentes a compostos aromáticos.

Nas análises por EPR foram observadas bandas largas de Fe(III) em domínios concentrados em todas as amostras de solos, exceto para a amostra SAR 1.6, que apresenta sinal intenso de RLO e mínima banda larga de íons Fe(III).

Através dos difratogramas de raio X foram observados picos dos minerais quartzo, gibbsita, montmorilonita, goetita e anatásio em todas as amostras estudadas. Nos solos SAN foi ainda observada presença de hematita. O solo SAR 1.6 apresentou mais picos referentes aos minerais ortoclásio, gipsita e albita.

Os solos apresentam-se bastante semelhantes conforme a profundidade entre as áreas de coleta, com exceção de SAR 1.6, que apresenta características diferentes dos demais solos, por ser constituído pelo próprio xisto retornado. Essa amostra não sofreu ação do intemperismo, como o solo (demais amostras), sendo constituída por minerais primários e, ainda, com maiores teores de MO em relação às demais amostras.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DOS SOLOS DE ÁREA NATIVA (SAN) E DE ÁREA RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO (SAR) TRATADOS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%

### 5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT)

A seguir, as figuras 23 e 24 mostram os espectros de FTIR das amostras de solos SAN e SAR após tratamento com solução de HF 10%.

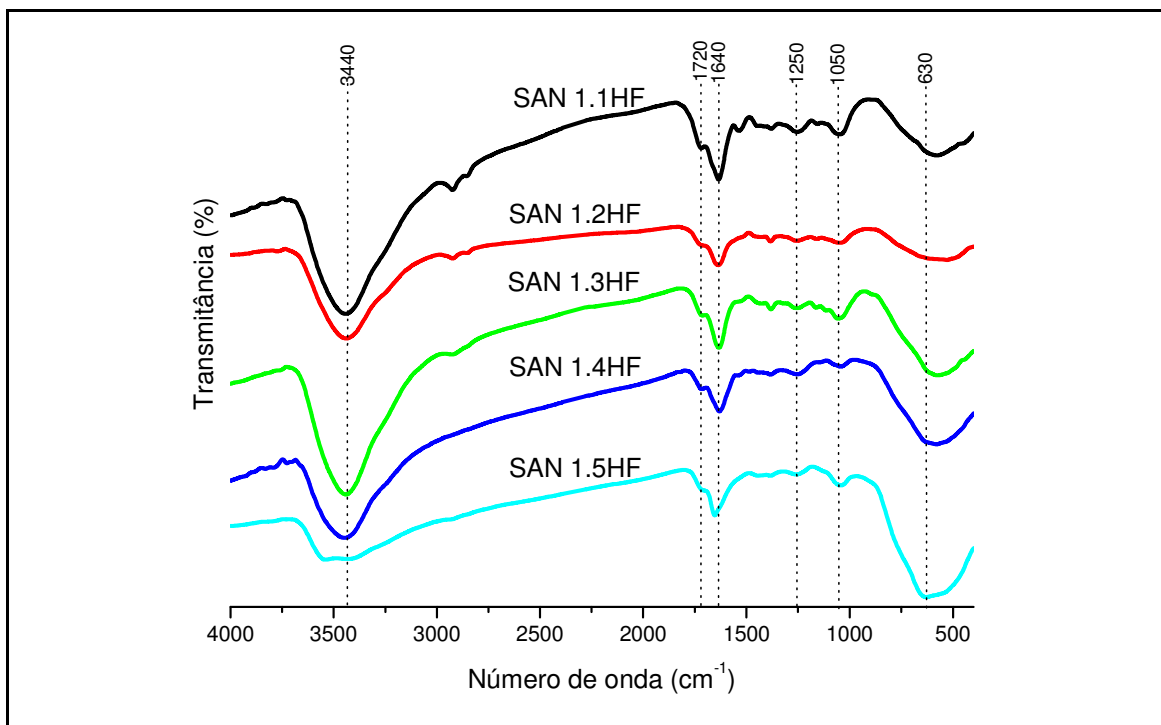


FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA NATIVA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF A 10%.

Em geral, após o tratamento com solução aquosa de HF 10% não são mais observadas bandas referentes a estruturas inorgânicas. Na região de  $3440\text{ cm}^{-1}$  as amostras apresentam apenas banda larga relativa a grupos OH de fenol e/ou  $\text{H}_2\text{O}$  com diferentes tipos de ligações de hidrogênio (MILLER, 1991; SUDDUTH e HUMMEL, 1993; BEN-DOR *et al*, 1997).



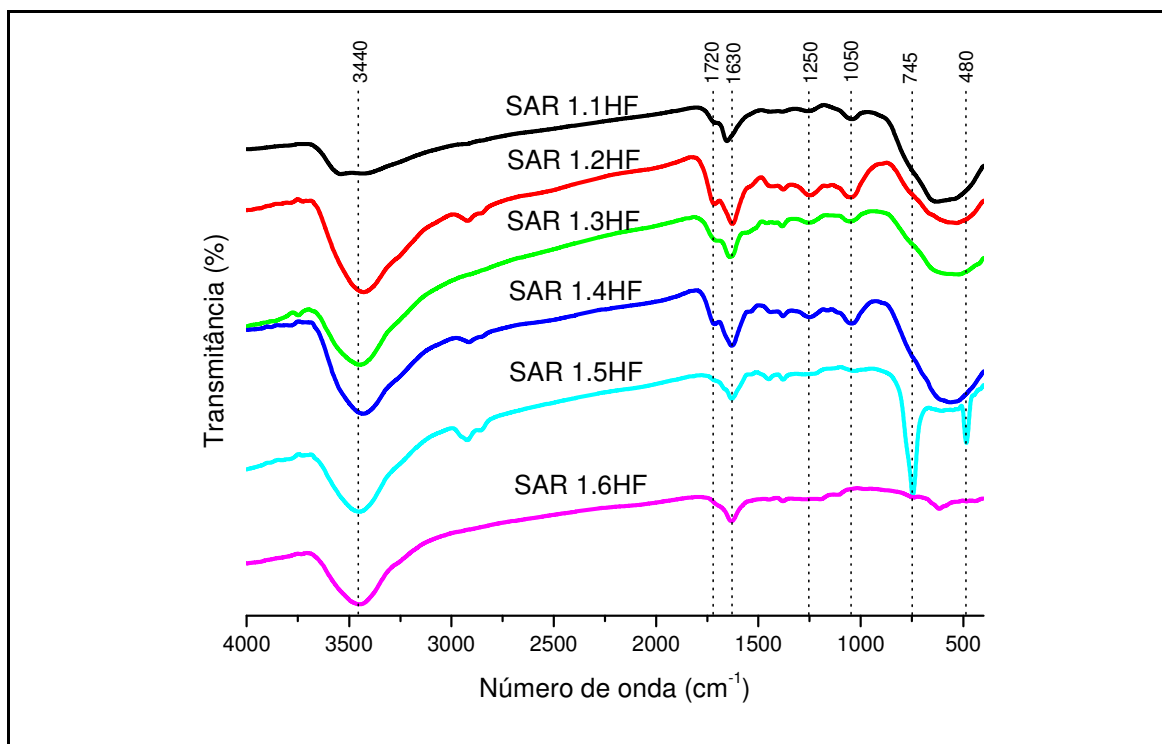


FIGURA 24 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA RECUPERADA APÓS MINERAÇÃO, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF A 10%.

Bandas em  $1720\text{ cm}^{-1}$  são observadas em todas as amostras, indicando presença grupos C=O de ácidos carboxílicos, acompanhadas pela banda em  $1250\text{ cm}^{-1}$  relativa a vibrações  $\nu$  de C-O de ácido carboxílico (COOH). A banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibrações  $\delta$  de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\delta\text{ C=O}$  ( $\text{COO}^-$ ) (NAIDJA *et al.*, 2002; SILVERSTEIN, 2005). As amostras SAN (1.1HF a 1.5HF) e SAR (1.1HF a 1.4HF) apresentam banda em  $1050\text{ cm}^{-1}$ , atribuída vibrações  $\nu$  de C-O de carboidratos. A amostra SAR 1.5HF apresenta, ainda, bandas em  $745$  e  $480\text{ cm}^{-1}$  atribuídas respectivamente a ligações Si-O em argilominerais (SILVERSTEIN, 2005).

### 5.2.2 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)

As figuras 25 e 26 mostram os espectros de DRUV-Vis das amostras de solos tratados com HF 10%.

Com base nos espectros em função Kubelka-Munk, foram calculadas as razões  $E_4/E_6$  para as amostras de solos SAN e SAR, em diferentes profundidades, tratados com HF 10%. As razões  $E_4/E_6$  calculadas para os solos tratados com HF mostram-se semelhantes entre si e com valores baixos sugere-se MO com estruturas aromáticas.

TABELA 9 - RELAÇÕES  $E_4/E_6$  CALCULADAS PARA AS AMOSTRAS DE SOLOS TRATADAS COM SOLUÇÃO DE HF 10%

Amostra	$E_4/E_6$	Amostra	$E_4/E_6$
SAN 1.1HF	1,46	SAR 1.1HF	1,60
SAN 1.3HF	1,53	SAR 1.2HF	1,35
SAN 1.3HF	1,57	SAR 1.3HF	1,37
SAN 1.4HF	2,26	SAR 1.4HF	1,40
SAN 1.5HF	1,45	SAR 1.5HF	1,49
		SAR 1.6HF	1,14

Os valores das razões  $E_4/E_6$  encontrados apresentam pequena variação entre si. De modo geral, demonstram alto grau de humificação da MO nas amostras. A amostra SAN 1.4HF pode ser considerada menos humificada, menor grau de condensação aromática, em relação às demais (DA SILVA, 2007; SANCHES *et al.*, 2007). SAR 1.6HF demonstrou ter estruturas aromáticas mais condensadas entre as amostras.

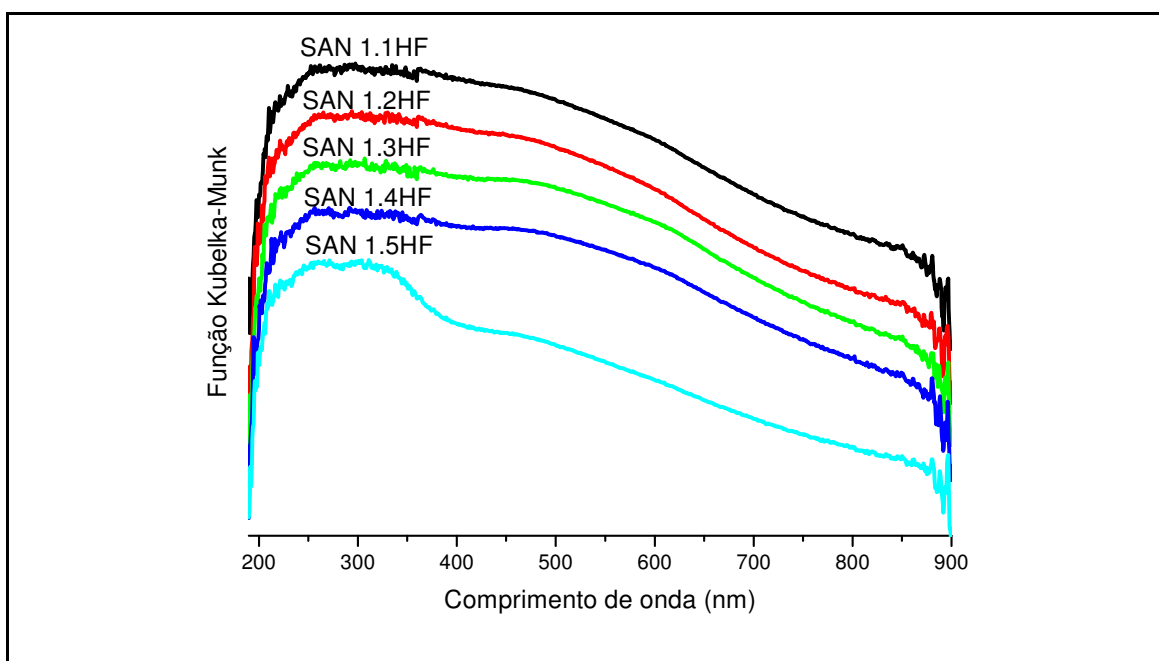


FIGURA 25 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%, APLICADA A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.

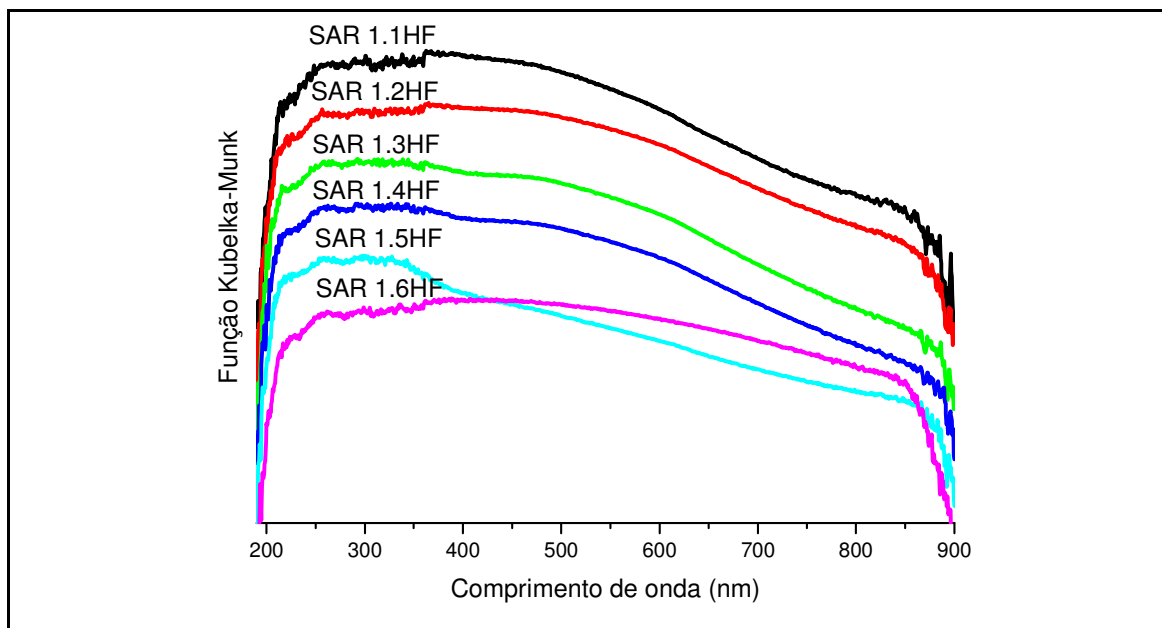


FIGURA 26 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%, APLICADA A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.

A seguir estão os espectros em segunda derivada da função Kubelka-Munk das amostras tratadas e não tratadas com HF (Figuras 27 e 28).

Após o tratamento com solução aquosa de HF a 10% as bandas de excitação de par Fe(III) – Fe(III) nas amostras de solos SAN e SAR são muito menos intensas. Nestes espectros são observadas bandas relativas a estruturas orgânicas, agora em maior teor devido à concentração da MO já existente nas amostras. As amostras SAN 1.5HF e SAN 1.6HF (principalmente) mostram-se, de novo, diferenciadas das demais amostras após o tratamento com HF.

Observando os espectros das quatro primeiras profundidades de cada área, nota-se que as bandas são semelhantes, com algumas diferenças de intensidades, com bandas de transição de estruturas orgânicas aromáticas e alifáticas (SILVERSTEIN, 2005). SAR 1.6 HF parece ter estrutura constituída principalmente por compostos aromáticos, de acordo com o valor da razão  $E_4/E_6$  encontrado para essa amostra.

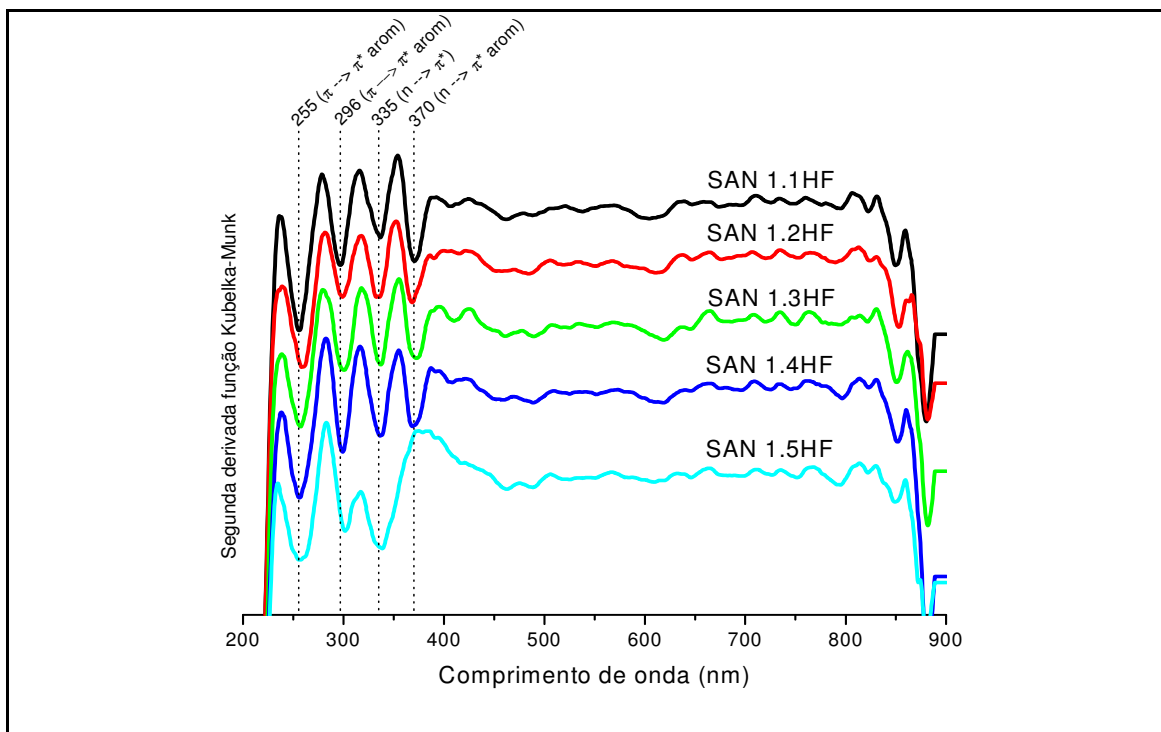


FIGURA 27 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA NATIVA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO DE HF 10%.

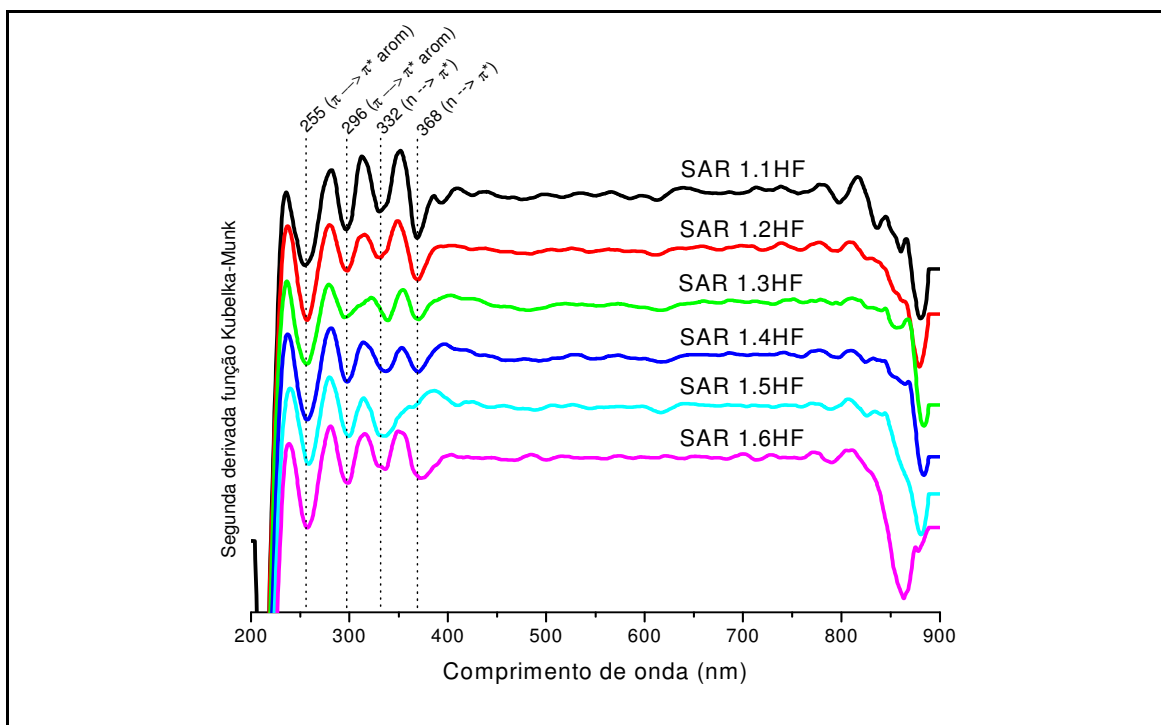


FIGURA 28 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS DE SOLOS DE ÁREA RECUPERADA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO DE HF 10%.

### 5.2.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A seguir são apresentados os espectros de EPR das amostras de solos SAN e SAR em diferentes profundidades, após tratamento com HF a 10%.

Nos espectros de EPR das amostras de solos SAN e SAR, em diferentes profundidades, tratadas com HF a 10%, as linhas intensas de  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados ( $g \sim 2$ ) e em domínios diluídos ( $g \sim 4,3$ ) se apresentam com intensidades bem baixas (LOMBARDI *et al.*, 2006). Isto mostra a eficiência do tratamento dessas amostras com a solução aquosa de HF a 10% e que os íons metálicos paramagnéticos aparecem agora somente de forma residual.

Com a retirada dos íons paramagnéticos e a concentração da MO, os sinais de RLO se intensificaram (NOVOTNY e MARTIN-NETO, 2002).

Na região de  $g \sim 2,0$  podem ser observados, ainda, sexteto de linhas, atribuído a presença de íons  $\text{Mn}^{2+}$  (MANGRICH, 1993; NOVOTNY *et al.*, 2007), ausente na amostra SAR 1.6.

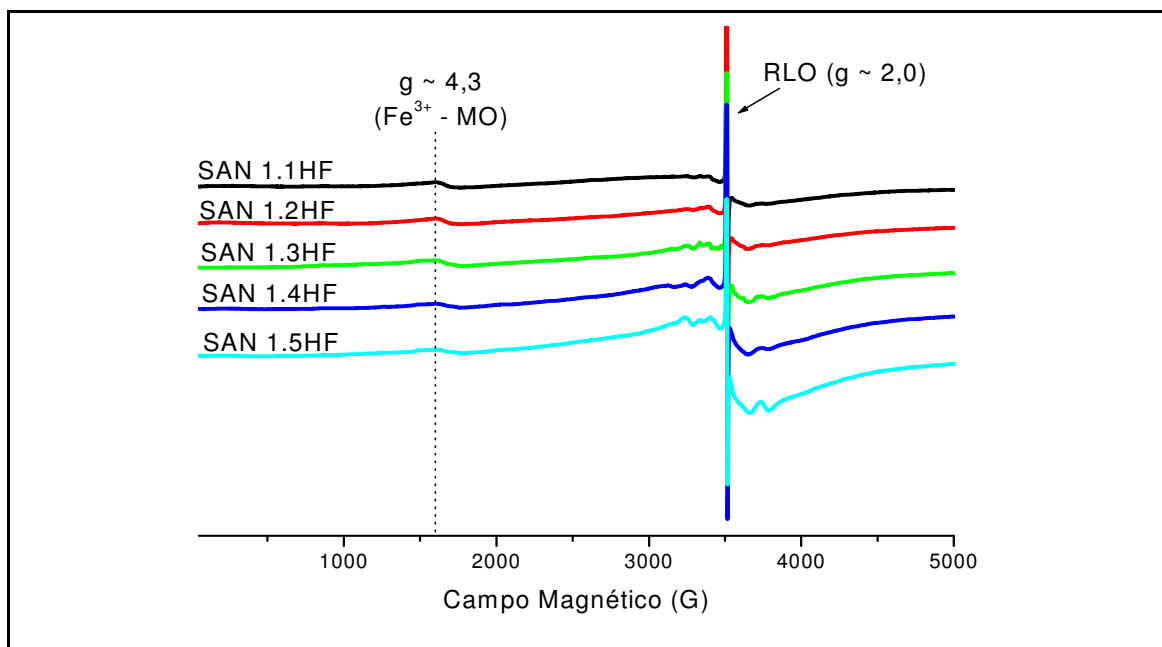


FIGURA 29 - ESPECTROS DE EPR, EM TEMPERATURA AMBIENTE EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HF A 10%.

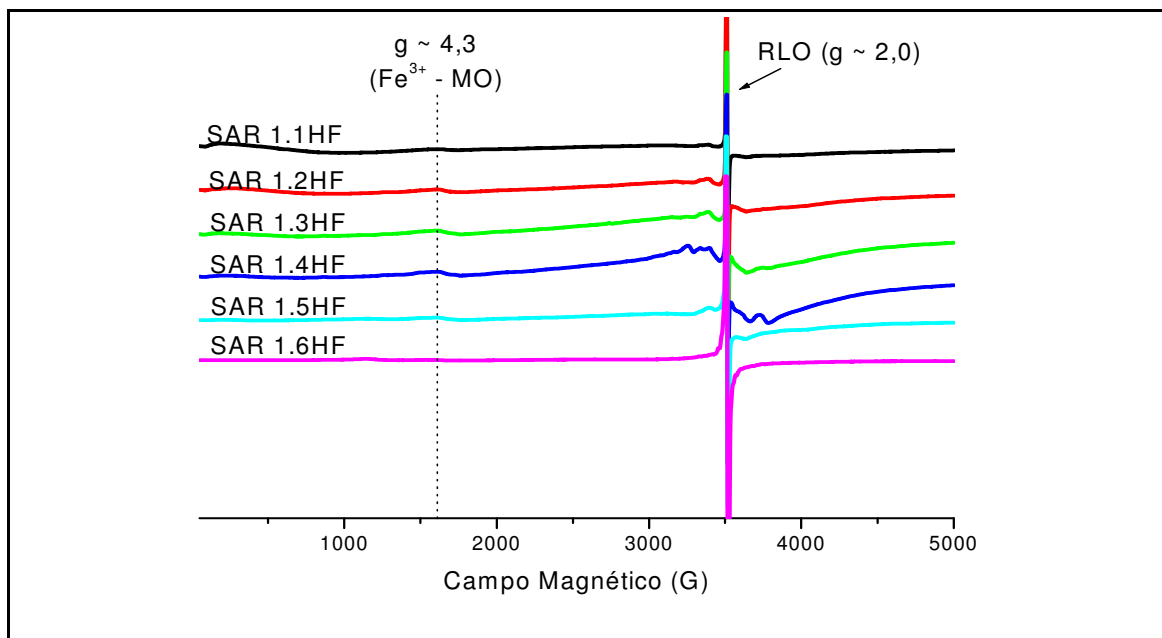


FIGURA 30 - ESPECTROS DE EPR, EM TEMPERATURA AMBIENTE EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, APÓS TRATAMENTO COM SOLUÇÃO DE HF A 10%.

A partir dos espectros de EPR em 50 G foram calculados os valores de spin  $g^{-1}$  e fator g para os RLO dessas amostras (Tabela 10).

TABELA 10 - VALORES DE SPIN  $G^{-1}$  E FATOR G DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN E SAR, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM HF A 10%

Área de coleta	Amostras	Spin $g^{-1}$ ( $\times 10^{16}$ )	Fator g
Solo de área nativa (SAN)	SAN 1.1HF	10,04	2,0033
	SAN 1.2HF	9,31	2,0032
	SAN 1.3HF	10,00	2,0031
	SAN 1.4HF	12,83	2,0031
	SAN 1.5HF	11,48	2,0032
Solo de área recuperada após mineração (SAR)	SAR 1.1HF	22,52	2,0031
	SAR 1.2HF	25,51	2,0030
	SAR 1.3HF	19,62	2,0031
	SAR 1.4HF	18,53	2,0032
	SAR 1.5HF	64,54	2,0030
	SAR 1.6HF	80,48	2,0030

Os valores do fator g encontrados para estas amostras são detectados nas SH e são atribuídos a RLO próximo a átomos de carbono, interagindo com íons metálicos (SENESEI, 1990). Com o aumento da profundidade, aumenta a concentração desses íons ( $Fe^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ ), indicando aumento do caráter hidrofóbico nesse sentido.

As amostras com maiores teores de spins desemparelhados são as SAR 1.5 e 1.6, mostrando que a matéria orgânica dessas apresenta alto grau de maturação e recalcitrância como é comum em sedimentos antigos, como no caso do xisto de cerca de 250 milhões de anos.

#### 5.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ (NMR)

A seguir são apresentados os espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$  das amostras de solos SAN e SAR, coletados em diferentes profundidades, tratados com solução de HF a 10%.

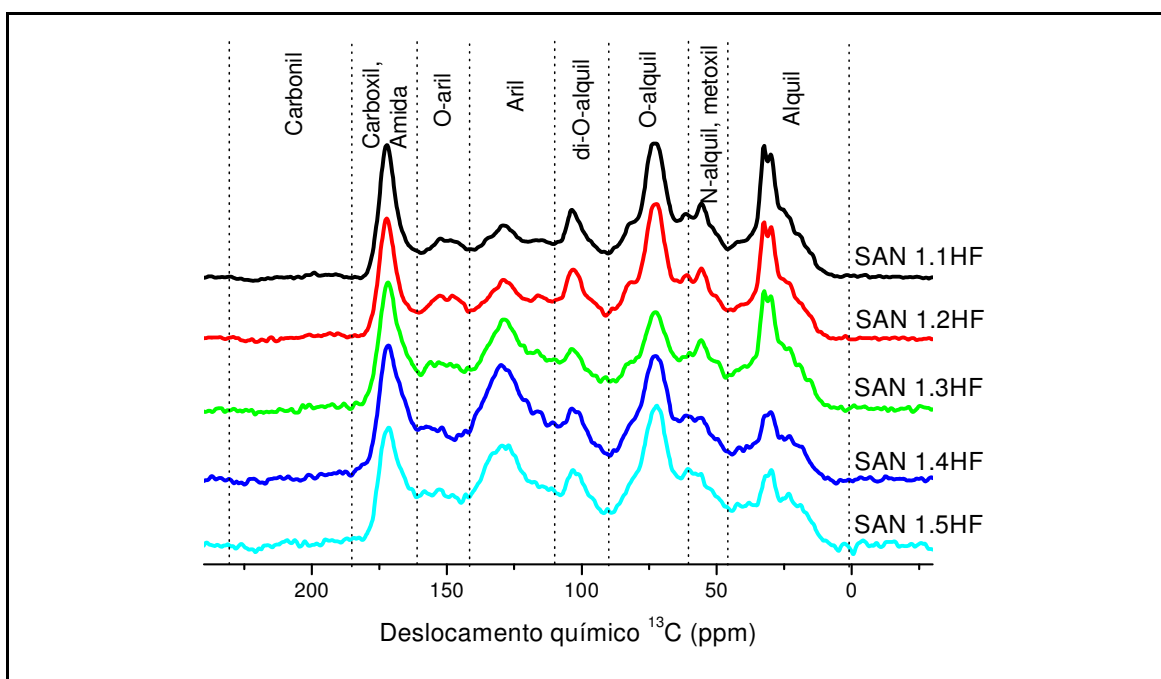


FIGURA 31 - ESPECTROS DE NMR DE  $^{13}\text{C}$  DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%.

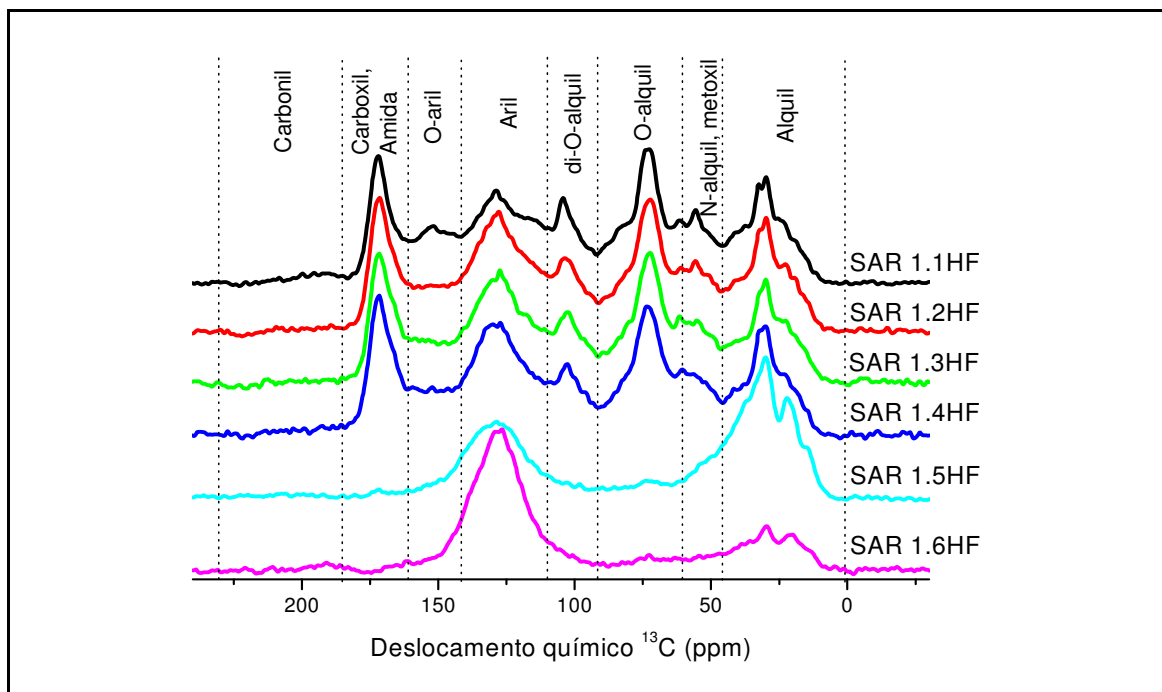


FIGURA 32 - ESPECTROS DE NMR DE  $^{13}\text{C}$  DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAR, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, TRATADAS COM SOLUÇÃO AQUOSA DE HF 10%.

Os espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR das amostras de solos SAN mostram a tendência de aumento dos teores de estruturas aromáticas (110 – 150 ppm) e diminuição de estruturas alifáticas (0 – 48 ppm) com a profundidade. Nas amostras SAR observa-se relativa constância nos teores de estruturas alifáticas e aumento dos teores de estruturas aromáticas. As amostras SAR 1.5 e SAR 1.6 demonstram comportamento diferente em relação às demais SAR.

Amostras provenientes da área recuperada apresentam menores teores de grupos associados à lignina (O-aromático ~140 – 150 ppm e metoxila 55 ppm), carboidratos (O-alquila e di-O-alquila, 72 e 104 ppm, respectivamente) e carboxílicos (160 – 180 ppm) (DICK *et al.*, 2006; NOVOTNY *et al.*, 2006a), indicando maior contribuição de matéria orgânica fóssil na área recuperada. Para as amostras coletadas a maior profundidade na área recuperada (SAR 1.5HF e SAR 1.6HF) os espectros são dominados pelos sinais de grupos aromáticos e alquílicos em detrimento aos sinais de grupos lábeis de origem vegetal (tais como celulose, lignina e ácidos orgânicos), indicando a forte contribuição da matéria orgânica fóssil presente no xisto retortado utilizado na recomposição do perfil do solo.



## 5.2.5 Análises Quimiométricas

### 5.2.5.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

As análises de PCA foram realizadas utilizando-se as amostras de solos SAN e SAR tratadas com solução de HF 10%.

Pela PC1 as amostras SAR 1.5 e 1.6 se diferenciaram das demais (Figura 32). Conforme já fora verificado quando da interpretação dos resultados de  $^{13}\text{C}$  NMR, isto se deu, principalmente por apresentarem um menor conteúdo de estruturas associáveis à celulose (carboidratos: 103 e 72 ppm – Figura 33) ou celulose parcialmente oxidada (ácidos glucurônicos: glucose parcialmente oxidada ao ácido carboxílico: 172, 103 e 72 ppm) assim como outras estruturas vegetais, como lignina (O-arila ~155 ppm e metoxila ~ 55 ppm) e N-alquila de proteínas (~ 60 ppm) e polimetileno cristalino (32 ppm) e amorfo (30 ppm) e outros grupos alquila (NOVOTNY *et al.*, 2006a).

Por outro lado, a PC2, no geral, separou as amostras de área nativa das amostras de área recuperada (Figura 33). Essa separação foi mais evidente para as amostras mais superficiais. Sendo que nos solos de área recuperada observou-se um maior conteúdo de estruturas aromáticas parcialmente oxidadas (O-arila – 160 ppm e carboxila ligado diretamente às estruturas aromáticas – 166 ppm), enquanto que na área nativa observou-se maiores conteúdos de estruturas associáveis à resíduos vegetais (celulose/celulose oxidada, lignina e alquila de cadeia longa, tanto cristalina como amorfa). A PC2 separou ainda, SAR 1.5 de SAR 1.6 devido a diferenças quantitativas de estruturas alquila e arila nas duas amostras.

Apesar de pertencerem ao mesmo grupo de amostras, SAN 1.1HF e SAN 1.2HF permanecem separadas das demais. Observando os espectros das figuras 30 e 31, estas amostras apresentam maiores quantidades de estruturas alquila (0 – 50 ppm), o que pode estar ocasionando essa separação.

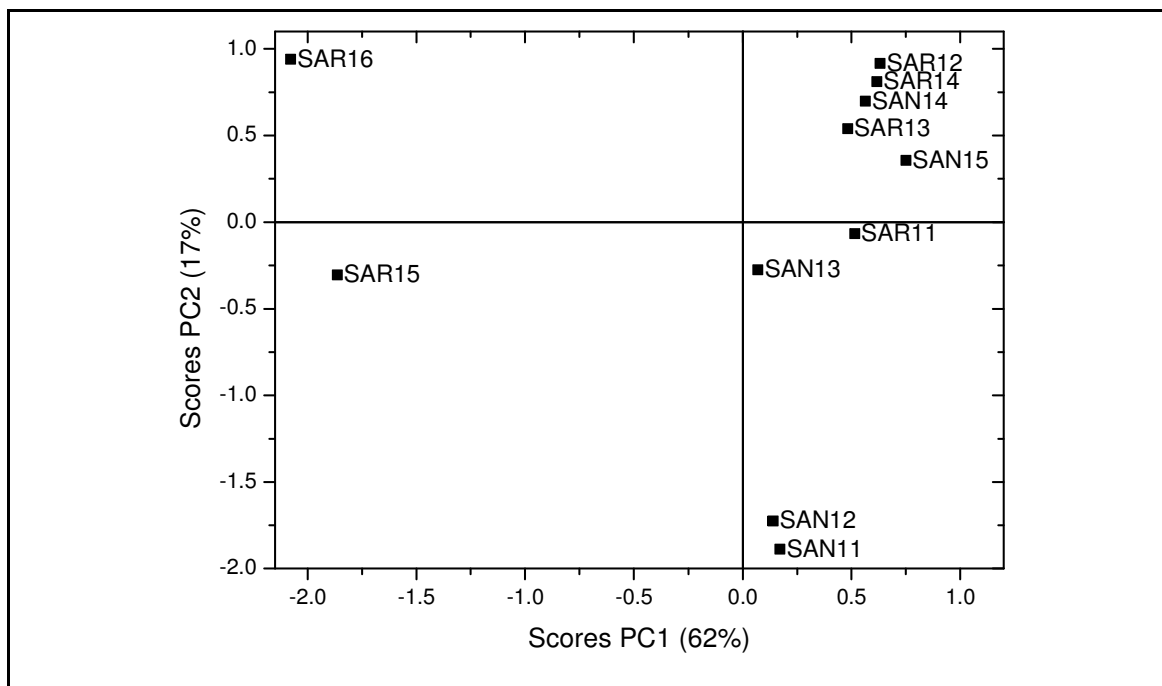


FIGURA 33 - ESCORES DAS DUAS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS OBTIDAS A PARTIR DOS ESPECTROS DE  $^{13}\text{C}$  NMR-TOSS.

A figura 34 apresenta o gráfico com os carregamentos das duas PCs, mostrando as estruturas relacionadas à cada PC e que provocam as separações entre as amostras.

Relacionando os escores da PC2 e estruturas aromáticas (110-160 ppm), observou-se alta correlação com a aromaticidade, desde que a amostra SAR 1.6, que apresentou aromaticidade excepcionalmente alta, fosse excluída do cálculo da correlação (Figura 35).

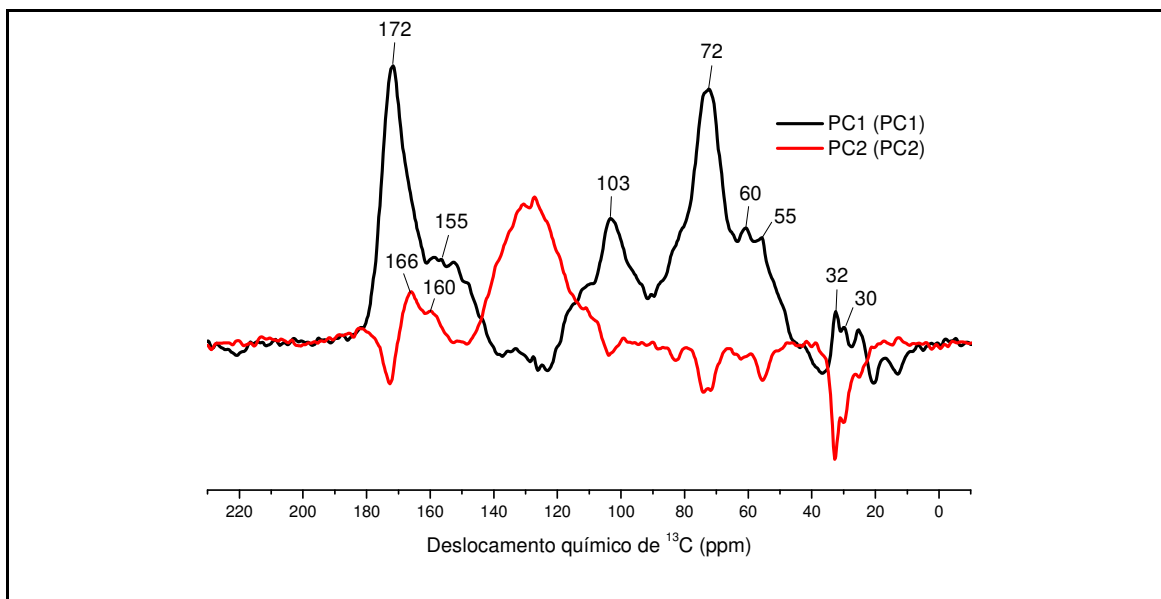


FIGURA 34 - CARREGAMENTOS DAS DUAS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS OBTIDAS A PARTIR DOS ESPECTROS DE  $^{13}\text{C}$  NMR-TOSS.

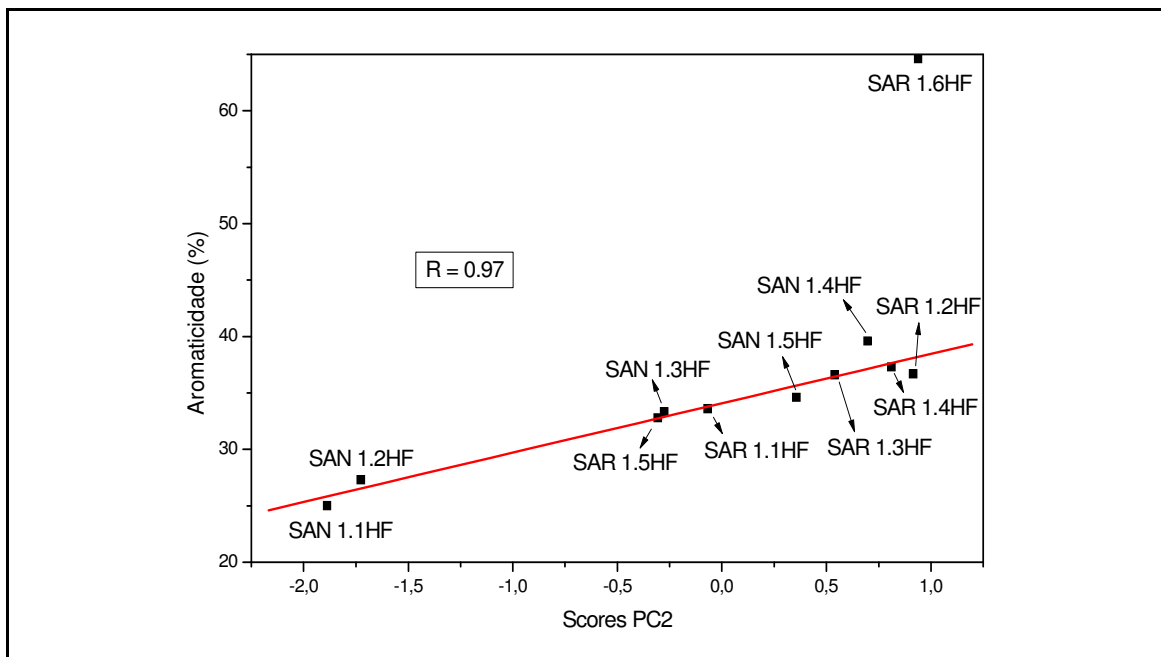


FIGURA 35 - GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE OS ESCORES DA PC2 E A AROMATICIDADE.

### 5.2.5.2 Análise Heteroespectral (NMR de $^{13}\text{C}$ x EPR)

Utilizando-se os dados das análises de NMR de  $^{13}\text{C}$  e EPR, foi feita uma análise heteroespectral, correlacionando os dados das duas técnicas. Observando a figura 35, foram atribuídas correlações positivas para as regiões de cores quentes (vermelho, laranja e amarelo) e negativas para as regiões de cores frias (azul escuro e claro), com a correlação chegando a ser nula na região verde.

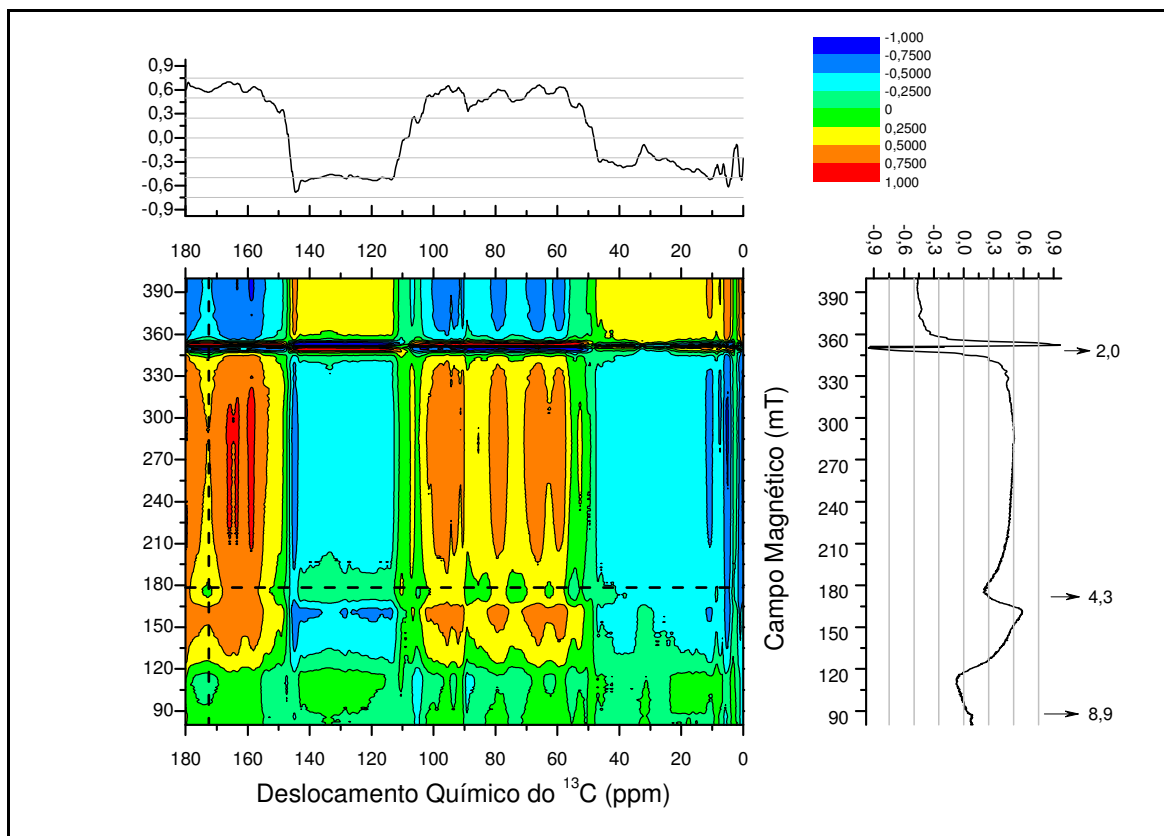
Observando o gráfico da figura 36, foi observou correlação positiva entre grupos hidrofílicos (principalmente ácidos urônicos) e os íons  $\text{Fe}^{3+}$  associados e em estruturas rômbricas, indicando o envolvimento desses grupos hidrofílicos na formação de complexos de íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Correlação negativa foi observada entre os grupos hidrofílicos e o sinal de RLO. A formação dos complexos de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , provavelmente, está envolvida na supressão dos sinais de RLO (NOVOTNY *et al.*, 2008). Outra possibilidade é a de que esse menor conteúdo de RLO e maior de compostos hidrofílicos possa estar associado à MOS mais lábil (menos humificada).

Considerando as amostras estudadas, a maior concentração de spin foi encontrada nas amostras de origem fóssil (SAR 1.5HF e SAR 1.6HF), possivelmente pela ausência de íons paramagnéticos e pela maior concentração de compostos aromáticos. As demais amostras de área recuperada e todas as amostras de área nativa apresentaram sinal de íons paramagnéticos ligados à átomos de carbono.

Correlacionando os dados na região do RLO ( $\Delta B = 50$  G, Figura 37), observa-se que há, no mínimo, duas espécies paramagnéticas diferentes. Numa a densidade de spin encontra-se provavelmente sobre átomos de O (orbitais  $p$  semi-preenchidos,  $g = 2,0042$ ) e na outra a densidade provavelmente está sobre átomos de C ( $g = 2,0029$ ) (NOVOTNY *et al.*, 2008). A espécie com  $g$  maior apresentou correlação negativa com grupos hidrofílicos (maior conteúdo de  $\text{Fe}^{3+}$ ), reforçando a hipótese de supressão paramagnética. Outra espécie, com  $g$  menor, se correlacionou positivamente com grupos hidrofílicos, possivelmente envolvendo-se na formação de complexos com íons paramagnéticos ( $\text{Fe}^{3+}$  ligado a MO).

Entre as amostras SAN e SAR, o grupo SAN apresentou menor concentração de RLO e maior quantidade de grupos alifáticos, podendo indicar presença de RLO com  $g = 2,0029$  (densidade eletrônica sobre C). As amostras SAR

apresentaram maior concentração de RLO e maior quantidade de grupos aromáticos, possivelmente com RLO de  $g = 2,0042$  (densidade eletrônica sobre O).



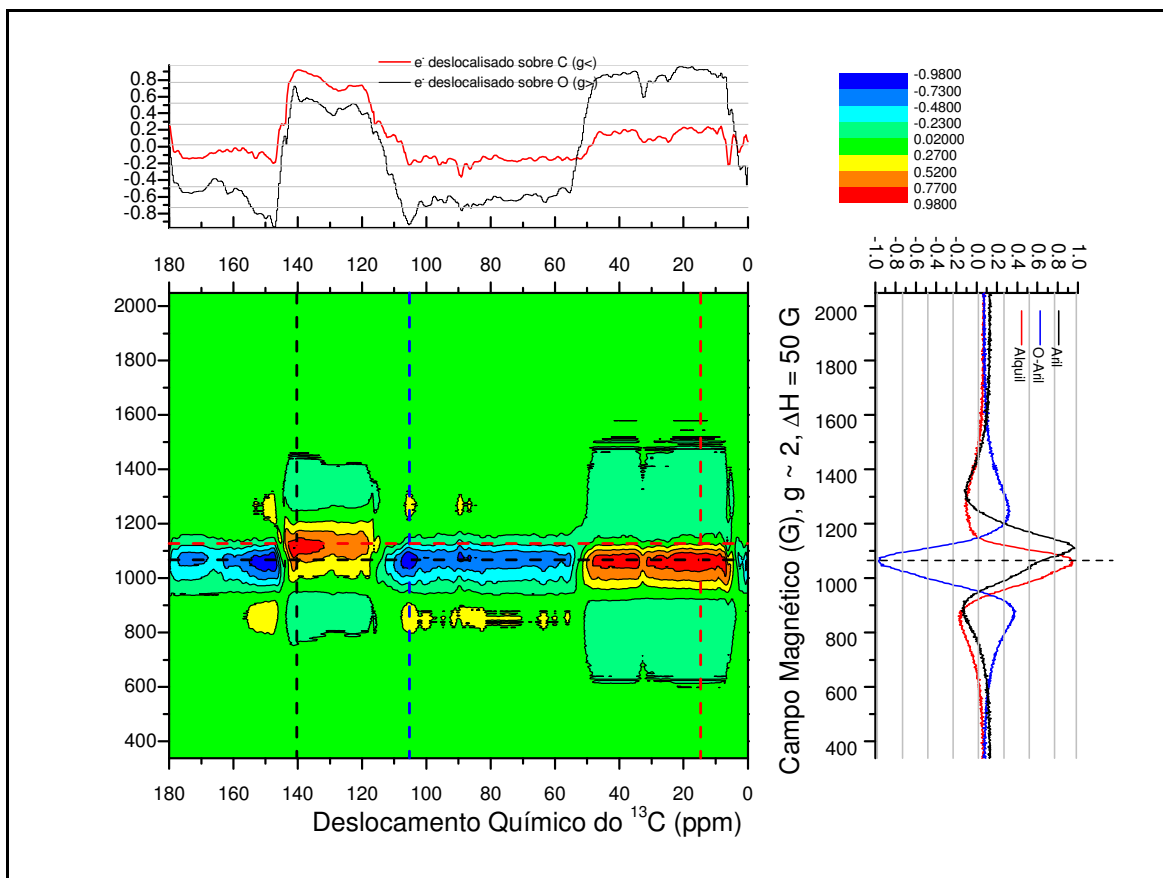


FIGURA 37 - GRÁFICO DE CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS DE EPR E NMR DE  $^{13}\text{C}$  DAS AMOSTRAS DE SOLOS SAN E SAR TRATADAS COM HF A 10%, NA REGIÃO DE 50G.

### 5.2.6 Conclusões Parciais 2

Foi observada presença de MO fóssil nas amostras de solos de área recuperada após mineração, provavelmente contaminação por contato em algum momento da atividade extratora entre o solo armazenado e o xisto a ser extraído. Já nas amostras de solo da área nativa foram observadas características indicando presença de MO de plantas, sem contaminação. Estas diferenças de características da MO presente em cada amostra é que diferenciou, de maneira geral, os solos das duas áreas de coleta.

A análise por NMR de  $^{13}\text{C}$  mostrou que as amostras SAR 1.5 e 1.6 se diferenciaram das demais amostras por apresentarem menor conteúdo de estruturas vegetais (celulose, lignina, proteínas). Os solos de área nativa e recuperada se diferenciaram principalmente pelo conteúdo de estruturas associadas a resíduos vegetais, este em maior quantidade nas amostras de área nativa.

Correlacionando os dados de EPR e NMR de  $^{13}\text{C}$  (Fig. 37) observou-se correlação positiva entre os sinais de Fe(III) em domínios diluídos ( $g \sim 4,3$ ) e em domínios concentrados ( $g \sim 2,0$ ) com grupos hidrofílicos do tipo ácidos urônicos, e não com catecóis ou salicilatos conforme normalmente é sugerido na formação de complexos entre íons Fe(III) e a MO. Na região de  $g \sim 2,00$  (Fig. 38) foi observada a presença de dois tipos de RLO, em um a densidade de spin estaria sobre átomos de C ( $g = 2,0029$ ) e em outro sobre átomos de O ( $g = 2,0042$ ).

As amostras SAN apresentaram menor concentração de RLO e maior quantidade de grupos alifáticos. Com relação ao fator  $g = 2,0029$ , isto indica que o RLO encontra-se próximo a átomos de carbono. As amostras SAR apresentaram maior concentração de RLO e maior quantidade de grupos aromáticos e RLO com  $g = 2,0042$ , indicando que os spins eletrônicos estão próximos a átomos de oxigênio.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS (AH) E HUMINAS (HU) EXTRAÍDOS DOS SOLOS SAN E SAR DE SUPERFÍCIE

#### 5.3.1 Análise de Umidade e Cinzas

A seguir estão os resultados das análises de cinzas para as amostras SAN 1.1, SAR 1.1 e seus ácidos húmicos e huminas, extraídos seqüencialmente com  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$ , uréia +  $\text{NaOH}$ ,  $\text{DMSO} + \text{HCl}$  e  $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

TABELA 11 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE UMIDADE E CINZAS DETERMINADAS EM MUFLA A  $600^\circ\text{C}$  PARA AS AMOSTRAS SAN 1.1, SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, EXTRAÍDOS SEQUENCIALMENTE

Solo	Amostra	% umidade	% MO	% C	% Cinzas
SAN 1.1	ANAHP	9,0	79,8	43,9	13,4
	ANAHU	7,4	32,3	18,0	60,1
	ANHUP	8,2	16,9	9,4	78,2
	ANHUU	5,2	19,1	10,4	74,4
	ANHUD	7,4	19,6	10,9	76,3
	ANHUS	6,4	18,2	10,1	75,4
SAR 1.1	ARAHP	4,6	78,9	42,9	12,4
	ARAHU	7,4	33,3	18,3	58,7
	ARHUP	10,5	14,6	8,0	83,1
	ARHUU	9,3	18,0	10,7	67,0
	ARHUD	2,9	17,5	9,2	78,1
	ARHUS	4,0	15,2	8,4	80,8

As amostras ANAHP e ARAHP apresentaram menores conteúdos de cinzas e maiores teores de C (Tabela 11), conforme esperado para AH. Nas amostras ANAHU e ARAHU os valores de teores de cinzas são maiores. Aqui estas frações são chamadas de AH somente pela seqüência de extrações. O que se pretendeu foi mais uma fração dos solos para analisar e não isolar a MO. As HU no geral apresentaram altos teores de cinzas como se esperava e o importante é o estudo das interações entre estruturas orgânicas e inorgânicas.



### 5.3.2 Análise de Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

A tabela 12 a seguir apresenta os resultados obtidos para as amostras SAN 1.1, SAR 1.1 e seus ácidos húmicos e huminas, extraídos seqüencialmente com  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$ , uréia +  $\text{NaOH}$ ,  $\text{DMSO} + \text{HCl}$  e  $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . A partir dos resultados obtidos nas análises de umidade e cinzas, foram calculadas os teores de C, H e N em base seca.

TABELA 12 - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CHN CALCULADOS EM BASE SECA PARA AS AMOSTRAS SAN 1.1, SAR 1.1 E SEUS AH E HU, EXTRAÍDOS SEQÜENCIALMENTE

Solo	Amostra	%C	%H	%N	H/C	C/N
SAN 1.1	ANAHP	47,4	5,7	5,3	1,4	10,5
	ANAHU	27,4	9,0	9,9	3,9	3,2
	ANHUP	25,5	11,8	1,8	5,5	16,0
	ANHUU	27,6	12,6	27,5	5,4	1,2
	ANHUD	23,9	12,8	2,9	6,4	9,6
	ANHUS	25,1	6,2	0,7	2,9	39,4
SAR 1.1	ARAHP	52,7	5,5	4,0	1,2	15,4
	ARAHU	27,7	7,5	13,5	3,2	2,4
	ARHUP	33,8	9,5	2,4	3,3	16,5
	ARHUU	42,6	12,2	51,4	3,4	0,97
	ARHUD	44,5	8,2	3,6	2,2	14,5
	ARHUS	44,3	5,2	1,1	1,4	47,5

De acordo com os resultados a razão H/C é menor nos AH e maior nas HU, sugerindo maior aromaticidade dos AH, o que é duvidoso devido aos altos teores de cinzas dessas amostras. Os teores de H podem estar contaminados por perdas de águas de hidratação e de grupos OH de hidróxidos metálicos. Os AH e HU extraídos do solo de área nativa apresentaram maiores razões H/C.

Os teores de N, e razões C/N de amostras tratadas com uréia estão altamente comprometidos por contaminações com o reagente extrator. Esta é mais uma contribuição deste trabalho para esta metodologia. Nesta seqüência de extrações há que se ter muita atenção para a eliminação dos reagentes extratores ou de artefatos deles derivados quando do isolamento da fração considerada.

### 5.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT)

As figuras 38 e 39, a seguir, mostram os espectros de FTIR para as amostras de solos SAR 1.1 e SAN 1.1 e de seus respectivos ácidos húmicos e huminas.

Nos espectros das amostras dos solos e das huminas estudadas foram observadas bandas na região entre  $3700$  e  $3450\text{ cm}^{-1}$  relativas a vibrações de estiramento do grupo hidroxil (AIO-H) nas camadas de aluminossilicatos de argilominerais (WILSON, 1994).

Todas as amostras apresentaram banda em  $2920\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento assimétrico de ligação C-H de  $\text{CH}_2$  alifático, além da banda em  $2850\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento simétrico de ligação C-H de  $\text{CH}_2$  alifático.

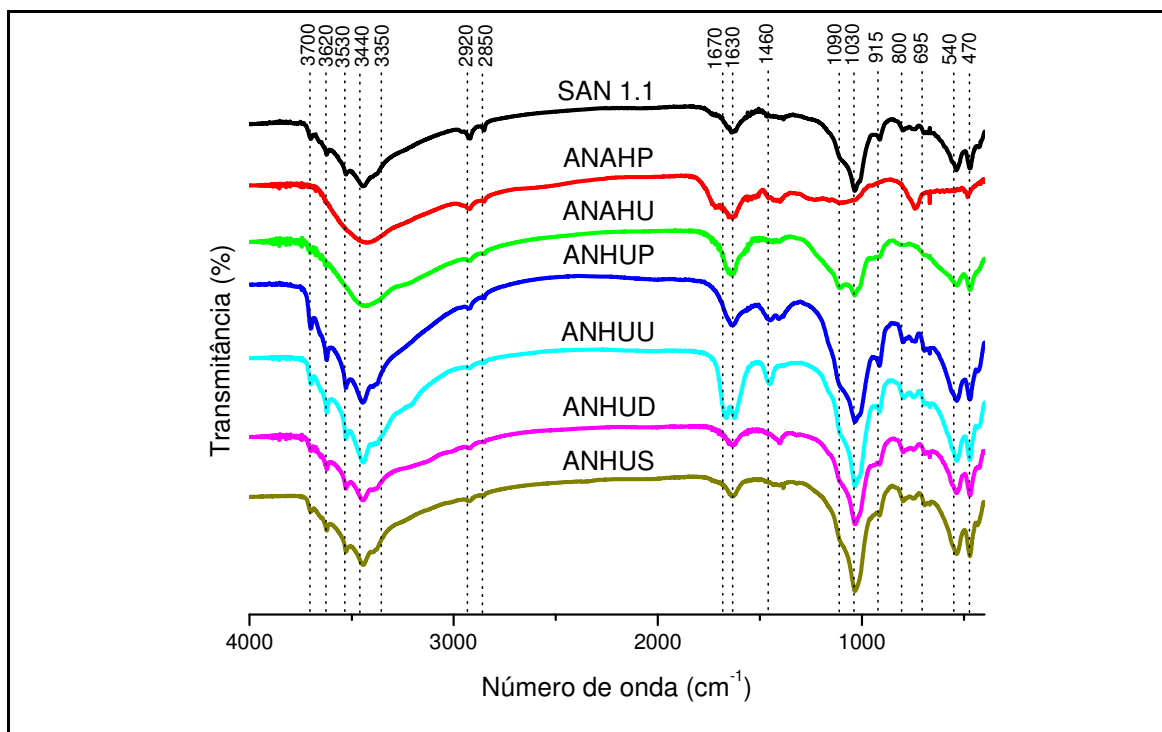


FIGURA 38 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS.

As amostras de ácidos húmicos extraídos dos dois solos apresentaram banda em  $1728\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações C=O ácidos carboxílicos, ésteres ou de

cetonas (NAIDJA *et al.*, 2002). Foram observadas, em todas as amostras, bandas na região entre  $1670$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , relativas a C=O de carboxilatos e/ou amida primária, OH de água, C=C de compostos aromáticos ou alifáticos insaturados, ou, ainda ligação C=N (NIEMEYER *et al.*, 1992). Nas amostras ANHUD e ARHUD foram observadas bandas na região de  $1316\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas a deformação de C-H ( $\text{CH}_3$ ); e em  $1233\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento C-O, deformação C-O-H de COOH e C-O-C de aril-éteres. Todas as amostras, com exceção de ANAHP e ARAHP, apresentaram banda em  $1155\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento C-OH de OH alifático (NIEMEYER *et al.*, 1992; STEVENSON, 1994).

A banda em  $941\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação AIO-H (caulinita) está presente em todas as amostras. As bandas  $815$  e  $767\text{ cm}^{-1}$  referem-se a ligações SiO-Al e SiO-Fe, e estão presentes em todas as amostras. Em todas as amostras estudadas, com exceção de ANAHP e ARAHP, observa-se a presença da banda em  $500\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a ligações SiO-Al (GRIM, 1968).

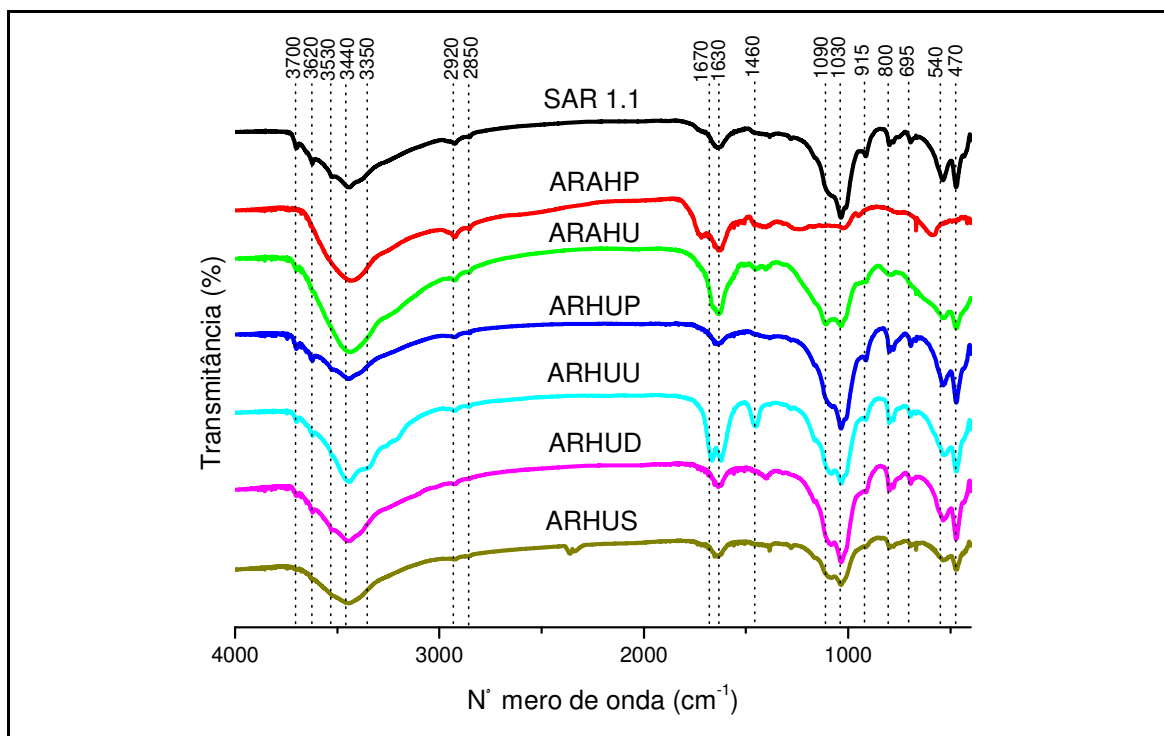


FIGURA 39 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS.

O duplete de bandas de mesmas intensidades em  $1670$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  das amostras ARAHU e ARHUU confirmam a contaminação das mesmas pelo extrator uréia conforme já se comentou na análise dos dados de C H N.

As figuras 40 e 41 a seguir apresentam os espectros de DRIFT na região de NIR das amostras de solos SAN 1.1 e SAR 1.1 e suas huminas e ácidos húmicos extraídos seqüencialmente com  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$ , Uréia +  $\text{NaOH}$ ,  $\text{DMSO} + \text{HCl}$  e  $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Absorções entre  $5260$  e  $5180 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a bandas de combinação de estiramentos e deformação ( $\nu + \delta$ ) de grupos OH, e segundo sobreton ( $3\nu$ ) de estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de grupos carboxílicos, cetonas e amidas primárias. Na região de  $4300 \text{ cm}^{-1}$  observa-se banda devida ao segundo sobreton ( $3\delta$ ) de deformação de CH de alifáticos e estiramento de anel aromático. Na região de  $4100$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  observa-se banda atribuída ao segundo sobreton ( $3\delta$ ) de deformação de grupos  $\text{CH}_3$  (MILLER, 1991; SUDDUTH e HUMMEL, 1993; BEN-DOR *et al*, 1997).

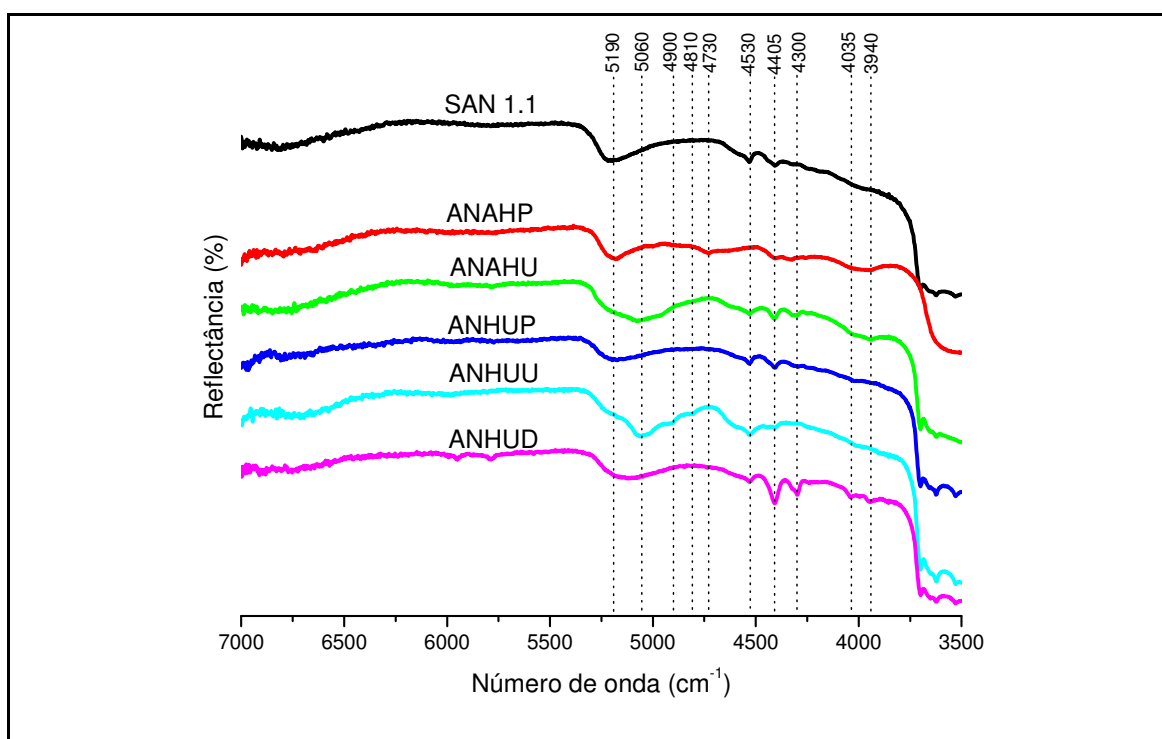


FIGURA 40 - ESPECTROS DE DRIFT NA REGIÃO DE NIR DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS EXTRAÍDOS.

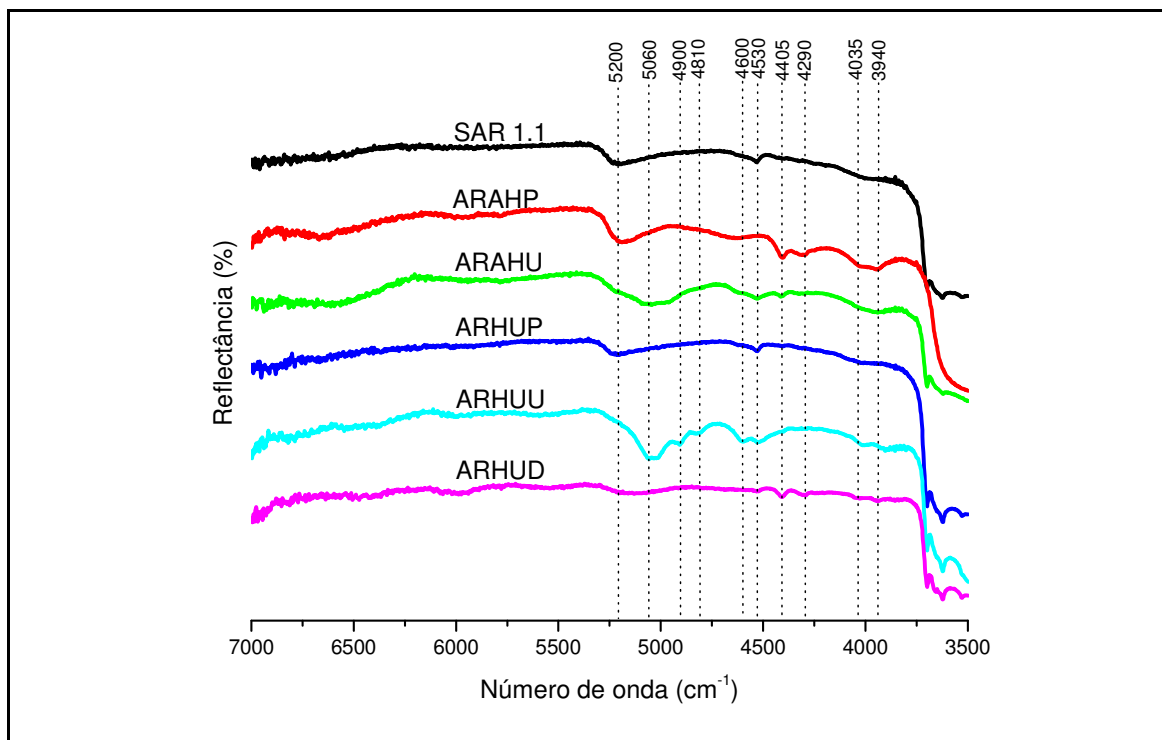


FIGURA 41 - ESPECTROS DE DRIFT NA REGIÃO DE NIR DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS EXTRAÍDOS.

#### 5.3.4 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa (DRUV-Vis)

As figuras 42 e 43 mostram os espectros de DRUV-Vis das amostras de solos SAN 1.1 e SAR 1.1 e seus respectivos ácidos húmicos e huminas extraídos seqüencialmente, aplicada a função Kubelka-Munk.

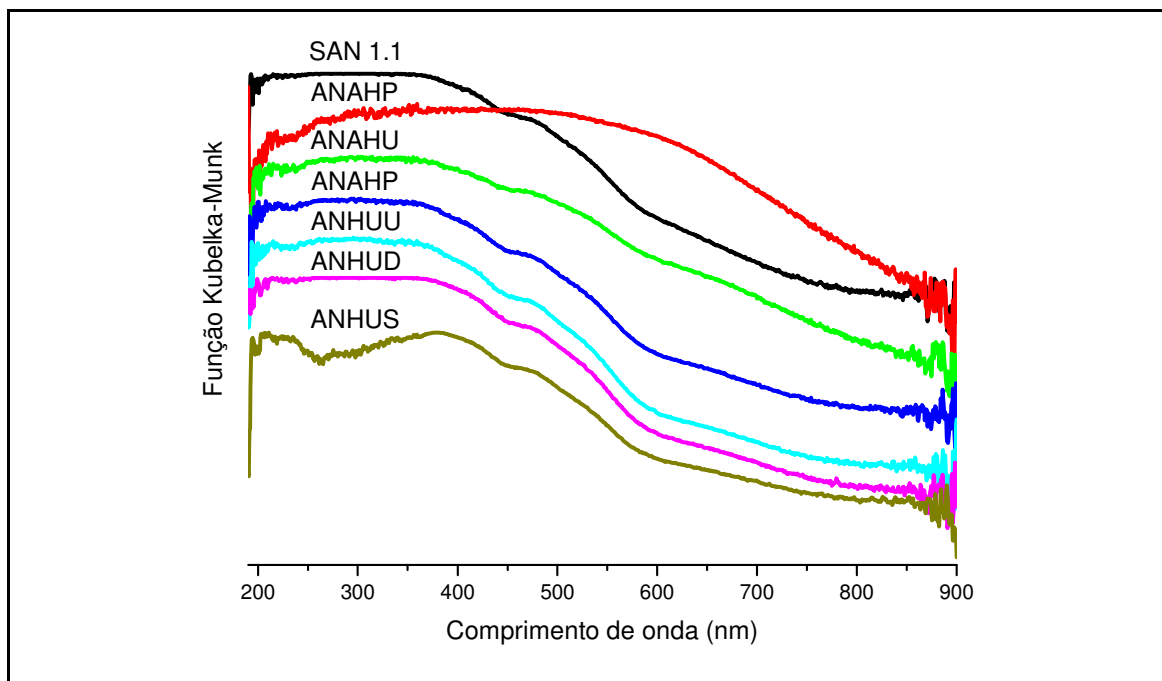


FIGURA 42 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, APLICANDO-SE A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.

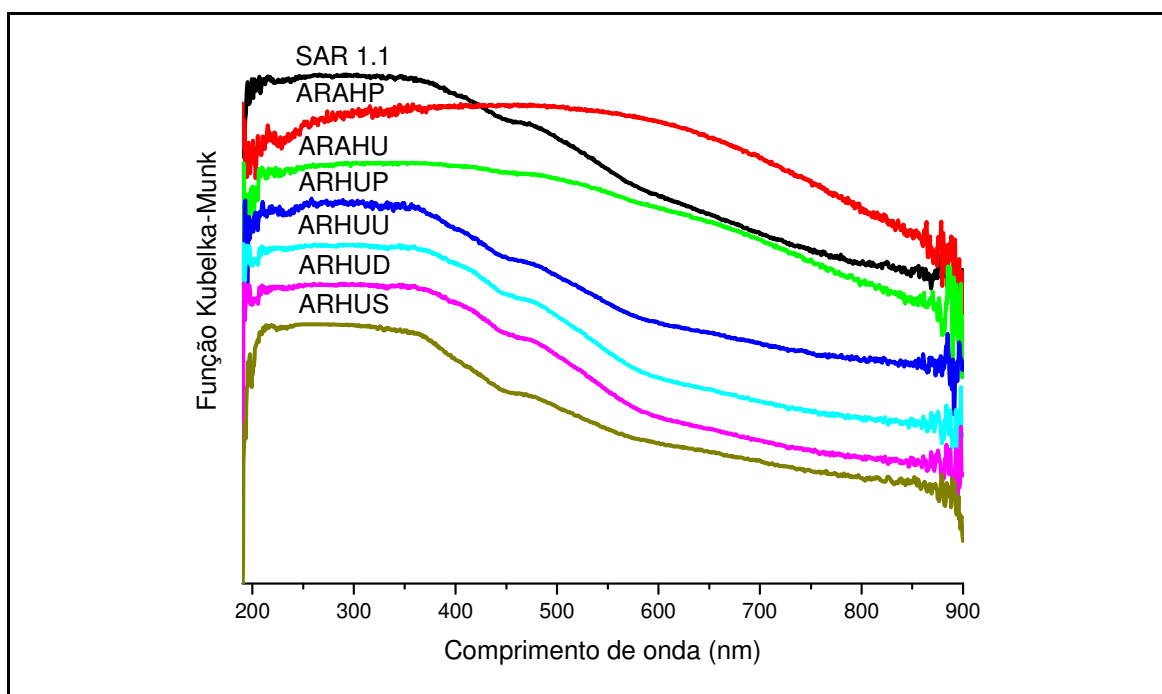


FIGURA 43 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, APLICANDO-SE A FUNÇÃO KUBELKA-MUNK.

Através dos dados de DRUV-Vis foram calculadas as relações  $E_4/E_6$  para os AH e HU extraídos dos solos SAN 1.1 e SAR 1.1 (Tabela 13). Os valores

encontrados são semelhantes para todas as amostras, sendo um pouco mais altos nas amostras de AH. Não há, no entanto, como tirar outras conclusões dessas relações devido aos diferenciados teores de cinzas das amostras.

TABELA 13 - RELAÇÕES  $E_4/E_6$  CALCULADAS A PARTIR DOS DADOS DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS DE AH E HU EXTRAÍDAS DOS SOLOS SAN 1.1 E SAR 1.1

Solo	Amostra	$E_4/E_6$
<b>SAN 1.1</b> (0 – 5 cm)	ANAHP	1,6
	ANAHU	2,25
	ANHUP	4,32
	ANHUU	7,73
	ANHUD	4,42
	ANHUS	4,01
<b>SAR 1.1</b> (0 – 5 cm)	ARAHU	1,36
	ARAHU	1,72
	ARHUP	2,72
	ARHUU	3,25
	ARHUD	3,39
	ARHUS	2,27

A seguir estão os espectros de DRUV-Vis em segunda derivada de Kubelka-Munk para as amostras de solos SAN 1.1 e SAR 1.1 e seus ácidos húmicos e huminas extraídos seqüencialmente (Figuras 44 e 45).

Em todas as amostras são observadas bandas referentes à transição de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT). Os AH extraídos com  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$  apresentam mais bandas características de transições em estruturas orgânicas aromáticas ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). As demais amostras de SH apresentam, além destas bandas, outras referentes a transições eletrônicas de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , possivelmente em estruturas de hematita e goetita. Em todas as amostras extraídas de SAN 1.1 se observa que a banda de hematita (580 nm) é mais intensa se comparada às SH extraídas de SAR 1.1, na qual se destaca a banda de goetita (445 nm). A amostra ARAHU não apresenta bandas intensas nesta região, podendo ser formada de estruturas orgânicas alifáticas, não sendo observadas transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  ou de íons  $\text{Fe}^{3+}$  (SILVERSTEIN, 2005).

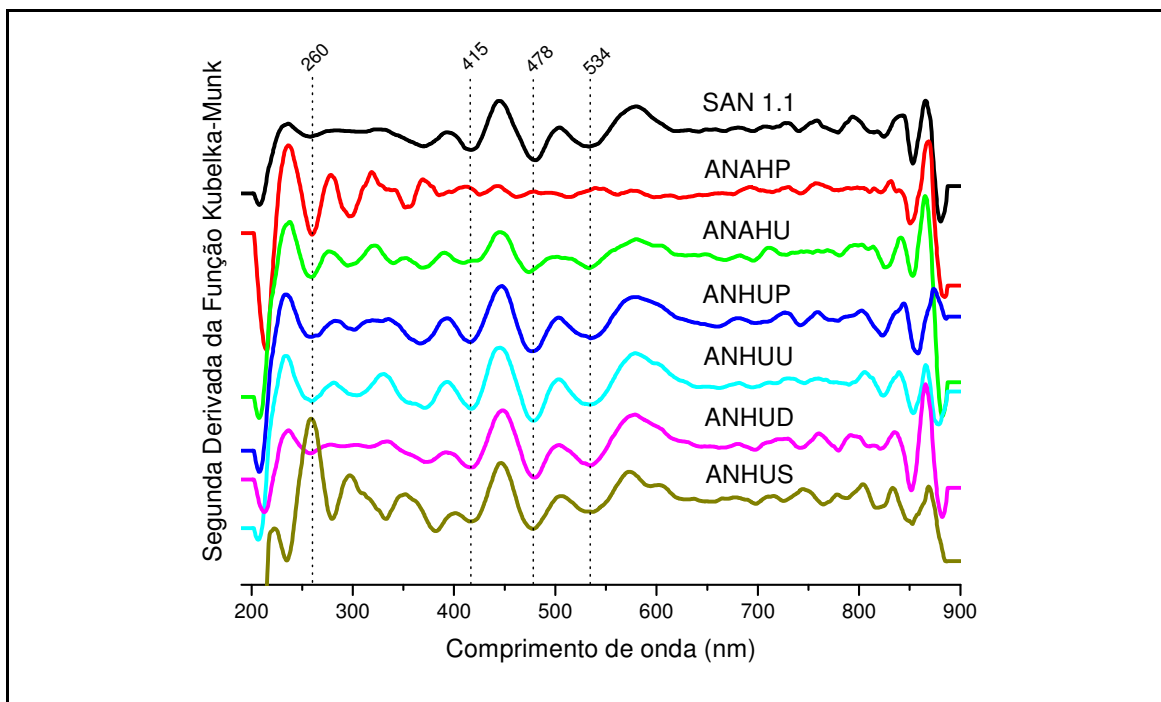


FIGURA 44 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS AH E HU EXTRAÍDOS SEQUENCIALMENTE.

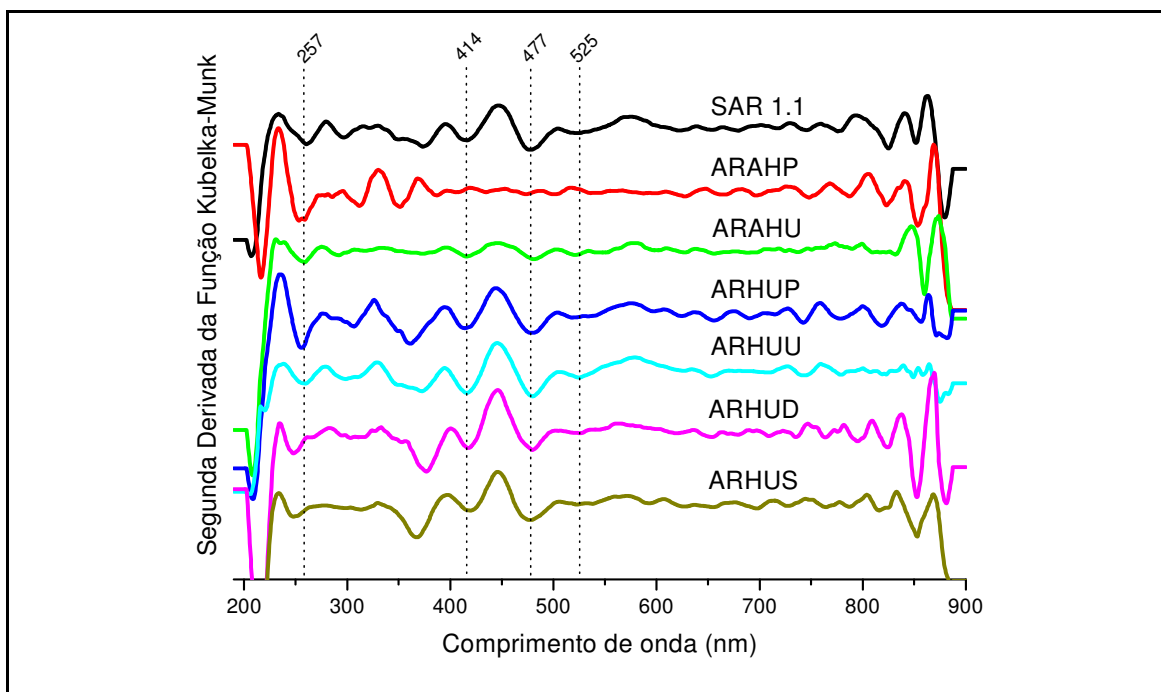


FIGURA 45 - ESPECTROS DE DRUV-VIS EM SEGUNDA DERIVADA DA FUNÇÃO KUBELKA-MUNK DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS AH E HU EXTRAÍDOS SEQUENCIALMENTE.



### 5.3.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A seguir estão os espectros de EPR, a 77K e 5000G, das amostras de solos SAN 1.1 e SAR 1.1 e seus respectivos ácidos húmicos e huminas, extraídos seqüencialmente com  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$ , Uréia +  $\text{NaOH}$ , DMSO +  $\text{HCl}$  e DMSO +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Nestas amostras são observados linhas largas em  $g \sim 2$  referentes a domínios concentrados de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , com exceção da amostra ANAHP, que apresenta esta linha mais estreita. Como foi observado por DRUV-Vis, a amostra ANAHP não apresentou bandas de pares de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em hematita e goetita, o que pode explicar a linha mais estreita em  $g \sim 2$ . Todas as amostras apresentam linha em  $g \sim 4,3$  de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios diluídos ( $\text{Fe}^{3+}$  ligado à MO), sendo esta mais intensa nas amostras ANAHP e ARHUD. A linha de RLO está presente nas amostras ANAHP, ARAHP, ARHUP, ARHUU e ARHUD.

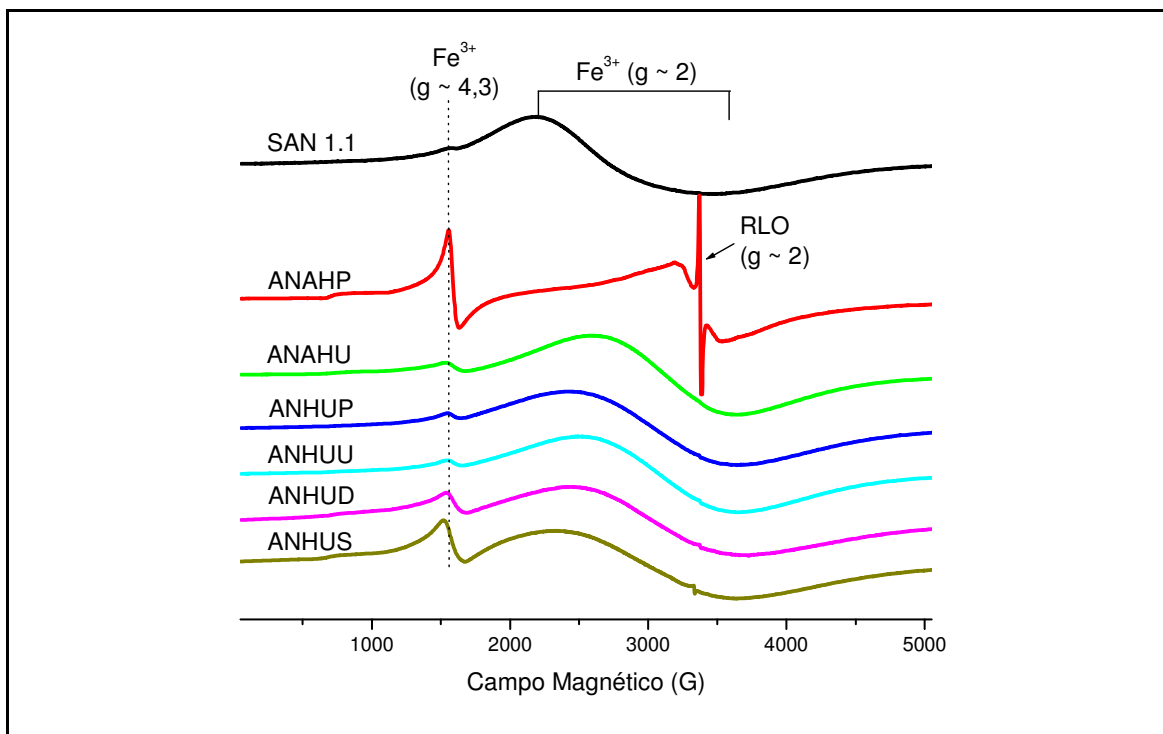


FIGURA 46 - ESPECTROS DE EPR, A 77K EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLO SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, EXTRAÍDOS SEQÜENCIALMENTE.

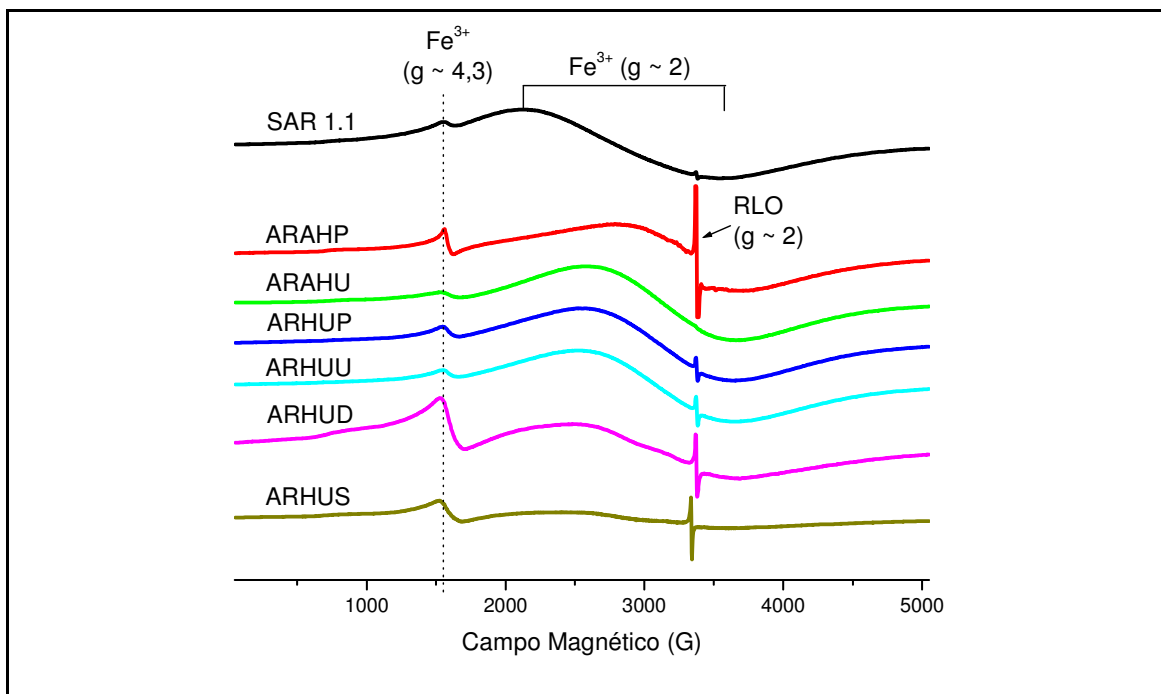


FIGURA 47 - ESPECTROS DE EPR, A 77K EM 5000G, DAS AMOSTRAS DE SOLO SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS, EXTRAÍDAS SEQUÊNCIALMENTE.

A tabela 14 mostra os valores de concentração de spins e fator g calculados para as amostras de AH e HU. Os cálculos foram feitos para as amostras que apresentaram RLO mais expressivo nos espectros de EPR.

TABELA 14 - VALORES DE SPIN  $G^{-1}$  E FATOR G CORRIGIDO DAS AMOSTRAS DE AH E HU ESTUDADAS

Solo	Amostra	Spin $g^{-1}$ ( $\times 10^{16}$ )	Fator g
SAN 1.1 (0 – 5 cm)	ANAHP	46,7	2,0032
	ANHUS	2,59	2,0027
SAR 1.1 (0 – 5 cm)	ARAHP	20,3	2,0034
	ARHUD	2,12	2,0028
	ARHUS	1,26	2,0030

Segundo a tabela, os maiores valores de spin  $g^{-1}$  são apresentados pelas amostras ANAHP e ARAHP, devido à maior intensidade do sinal de RLO nestas amostras, que apresentaram menor teor de cinzas e MO mais concentrada. Essas amostras também apresentaram fator g típico de estruturas em sistema  $\pi$  orgânico.

### 5.3.6 Difractometria de Raios X (XRD)

A seguir são mostrados os difratogramas de raios X das amostras de solos SAN 1.1 e SAR 1.1 seus AH e HU extraídos seqüencialmente (Figuras 48 e 49).

Nos difratogramas dos AH extraídos com  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$  aparecem picos largos característicos da MO amorfa (OLENDZKI, 2006). Porém estas amostras ainda apresentam picos de impurezas (maladrita e criolita) que podem não ter sido removidas durante o tratamento com HF/HCl. Nas amostras extraídas dos solos SAN 1.1 e SAR 1.1 foram identificados os minerais caulinita, gibbsita, motmorilonita, quartzo, hematita, goetita e anatásio. Além destes, observam-se picos atribuídos à uréia na amostra ARHUU, como já observado por FTIR, provavelmente de resíduos do extrator utilizado nesta etapa. Nas amostras ARAHU e ARHUS, além dos minerais já citados, foram observados picos característicos de micas. A goetita predomina nas amostras de SAR 1.1, enquanto a hematita predomina nas amostras de SAN 1.1 (DENAIX *et al.*, 1999; MANHÃES *et al.*, 2002; FIGUEIREDO *et al.*, 2006; NAYAK e SINGH, 2007).

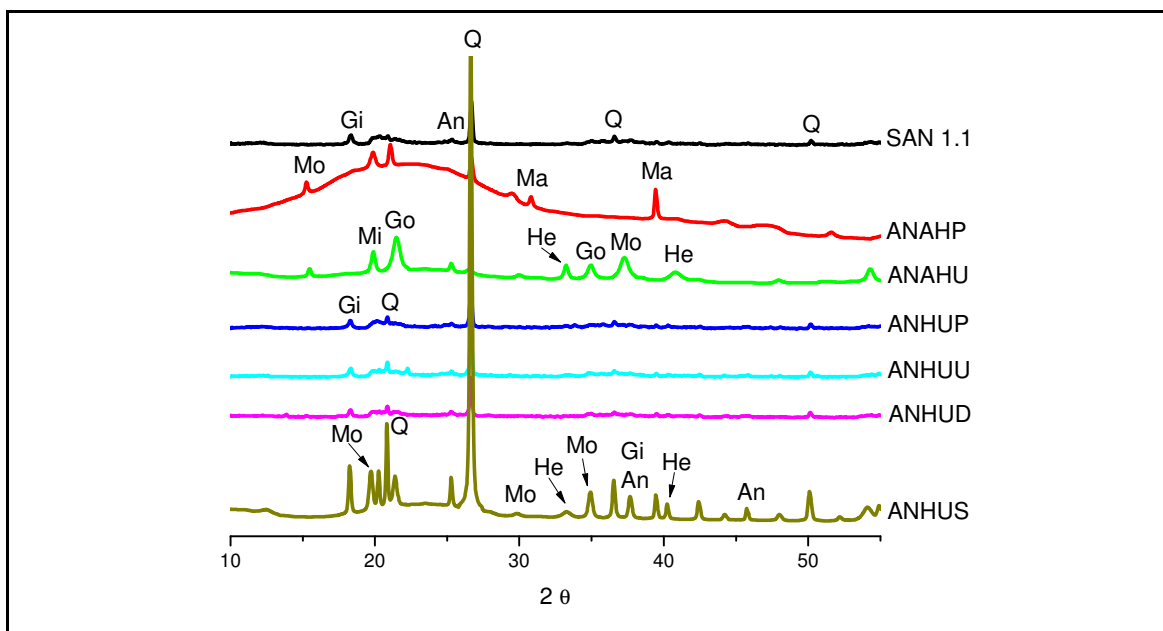
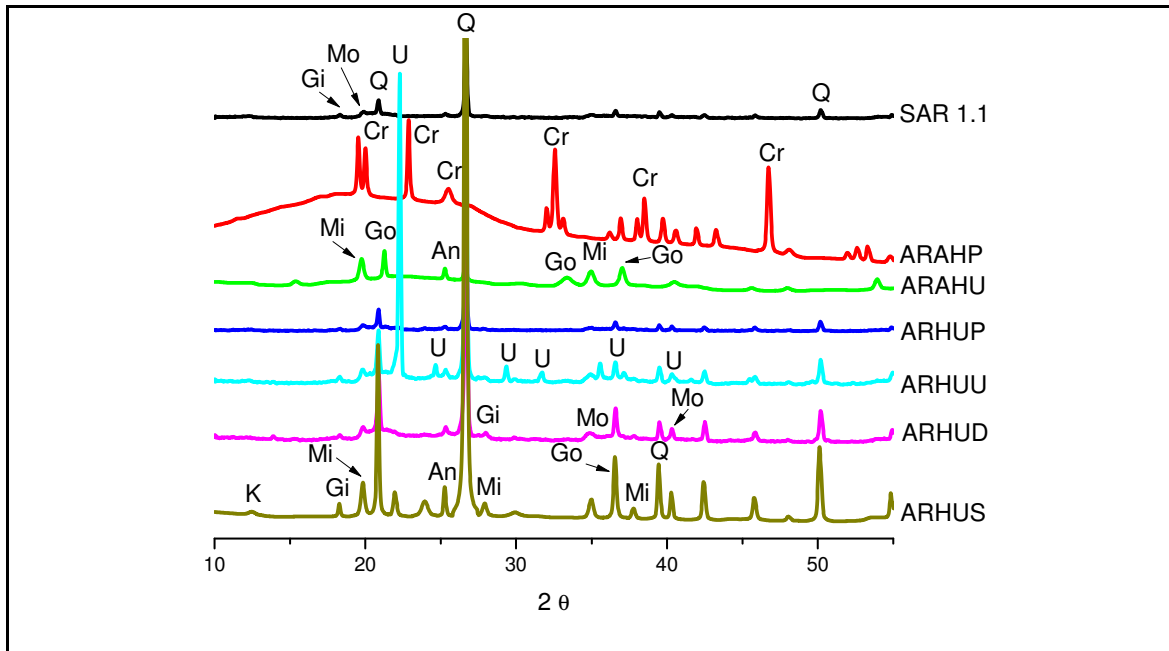


FIGURA 48 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS SAN 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS. LEGENDA: GIBBSITA (Gi), MONTMORILONITA (Mo), QUARTZO (Q), ANATÁSIO (An), GOETITA (Go), HEMATITA (He), MICA (Mi) E MALADRITA (Ma).



6 FIGURA 49 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS SAR 1.1 E SEUS ÁCIDOS HÚMICOS E HUMINAS. LEGENDA: CAULINITA (K), GIBBSITA (Gi), MONTMORILONITA (Mo), QUARTZO (Q), ANATÁSIO (An), GOETITA (Go), CRIOLITA (Cr), MICA (Mi) E URÉIA (U).

### 5.3.7 Conclusões Parciais 3

O estudo das SH dos solos de superfície de área nativa e recuperada mostrou que os AH e as HU de cada área de coleta mostraram comportamentos semelhantes. Apenas as amostras ANHUS e ARHUS demonstraram diferenças nos espectros de DRUV-Vis, sendo que a amostra ANHUS apresentou algumas bandas diferentes das encontradas nas demais HU.

Por EPR foram observados sinais de RLO mais evidentes nas amostras extraídas de SAR 1.1, indicando menor interação da MO com a fração mineral presente. Em todas as amostras foram observados sinais da presença de íons  $Fe^{3+}$  em domínios diluídos ( $g \sim 4,3$ ) e concentrados ( $g \sim 2,0$ ).

Os difratogramas apresentaram picos dos minerais quartzo, gibbsita, montmorilonita e anatásio, mas com algumas diferenças de composição mineral entre as amostras. As SH extraídas de SAN 1.1 apresentaram predominância de hematita, enquanto nas amostras de SAR 1.1 predomina a goetita. O difratograma de ANAHP apresentou picos de maladrita e ARAHP possui picos da criolita como impureza remanescente da extração. Nos difratogramas das amostras ANHUS e ARHUS foram observados ainda muitos picos de vários minerais, enquanto as demais HU têm como pico principal o quartzo.

## 6 CONCLUSÕES FINAIS

Em função dos resultados das técnicas aplicadas neste estudo, observa-se que os solos SAN e SAR, considerando-se as amostras de até 75 cm de profundidade, são semelhantes tanto em profundidade como entre os mesmos. Considerando-se todas as técnicas de caracterização aplicadas neste trabalho, as amostra SAR 1.5 e, principalmente, SAR 1.6 demonstraram comportamento diferente em relação às demais amostras de solos, tanto de área nativa como de área recuperada após mineração nas demais profundidades.

A amostra SAR 1.6, a qual é composta principalmente pelo xisto retornado, que é utilizado na recomposição do perfil do solo nesta profundidade, é a amostra na qual são observadas as maiores diferenças comparativamente às demais, tanto de área nativa como recuperada. A amostra SAR 1.5 sofre a influência de SAR 1.6 por estar próxima a esta camada composta principalmente por xisto retornado.

Nas amostras SAN transições de pares de íons Fe(III)-Fe(III) são iguais para estruturas da goetita ( $\alpha$ -FeOOH) e hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). No solo recuperado as intensidades das bandas de transição d-d de pares de íons Fe(III) para a hematita são irregulares (fracas nas SAR 1.1, 1.2, 1.5 e 1.6 e fortes em SAR 1.3 e 1.4).

Através da análise das amostras de solos SAR 1.5 e SAR 1.6, tratadas com solução aquosa de HF a 10%, por DRUV-Vis, EPR e NMR ficou evidente a influência da presença do xisto retornado nestas amostras. Através dos espectros de <sup>13</sup>C NMR dessas amostras, após o tratamento com HF, observa-se predominância dos sinais de grupos aromáticos e alquílicos, indicando forte contribuição da matéria orgânica fóssil, presente no xisto retornado.

A recomposição do relevo com a utilização do xisto retornado e calxisto se mostrou eficiente como forma de reutilização dos subprodutos da industrialização do xisto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAYER, C., MARTIN-NETO, L., SAAB, S.C. Diminuição da matéria orgânica de um cambissolo húmico em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27, 537 – 544. **2003**.
- BEN-DOR, E., INBAR, Y., CHEN, Y. The reflectance spectra of organic matter in the visible near infrared and short wave infrared region (400-2500 nm) during a controlled decomposition process. **Remot Sens. Environ.**, 61, 1-15. **1997**.
- BENNETT, A. E., RIENSTRA, C. M., AUGER, M., LAKSHIMI K.V., GRIFFIN, R. G. Heteronuclear decoupling in rotating solids. **Journal of Chemical Physics**, 103, 6951. **1995**.
- CANELLAS, L.P., GURIDI, F., SANTOS, G.A., RUMJANEK, V.M., BRAZ-FILHO, R., Aumento da resolução de espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de ácidos húmicos em solução através do tratamento prévio com KCl 0,03 mol L $^{-1}$ . **Química Nova**, 24, 131 – 132. **2001**.
- CECONI, D.E., LOVATO, T., ELTZ, F.L.F., POLETO, I. Da degradação à recuperação do solo: mineração de carvão na depressão central do RS. Resumo: **Anais da XVI Reunião Brasileira de Manejo e Conservação de Solo e Água**, Aracaju – PE. **2006**.
- CHAVES, L.H.G., VASCONCELOS, A.C.F. Alterações de atributos químicos do solos e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 1, 84 – 88. **2006**.
- COLOMBO, S.M., DOS SANTOS, L.B.O., MASINI, J.C., ABATE, G. Propriedades ácido-base e de complexação de ácidos húmico e fúlvico isolados de vermicomposto. **Química Nova**, 30 (5), 1261 – 1266. **2007**.
- COSTA-NETO, C., NAKAYAMA, H.T., SCOFIELD, A.L., ALENCASTRO, R.B., Perfil de distribuição de elementos químicos e de minerais ao longo de uma coluna estratigráfica da Formação Irati. **Projeto Xistoquímica (UFRJ/BNDE)**, 6. **1976**.
- COZZOLINO, A., CONTE, P., PICCOLO, A., Conformational changes of humic substances induced by some hydroxy-, keto-, and sulfonic acids. **Soil Biology & Biochemistry**, 33, 563 – 571. **2001**.
- DENAIX, L., VAN OORT, F., PERNES, M., JONGMANS, A.G. Transmission X-Ray Diffraction of undisturbed soil microfabrics obtained by microdrilling in thin sections. **Clays and Clay Minerals**, 47 (5), 637 – 646. **1999**.
- DE OLIVEIRA, L.A. Caracterização Dos Latossolos da chapada de Araguari: minerais argilosos, granulometria e evolução. **Caminhos da Geografia – Revista On Line**, 3 (7), 20 – 37. **2003**.

DE PAULA, J.L., DUARTE, M.N. Manual de Métodos de Análise de Solos. 2ª edição, ISBN: 85-85864-03-6. **2007**.

DICK, D.P., KNICKER, H., ÁVILA, L.G., INDA Jr., A.V., GIASSON, E., BISSANI, C.A. Organic matter in constructed soils from a coal mining area in southern Brazil. **Organic Geochemistry**, 37, 1537 – 1545. **2006**.

DICK, D.P., GONÇALVES, C.N., DALMOLIN, R.S.D., KNICKER, H., KLAMT, E., KÖGEL-KNABER, I., SIMÕES, M.L., MARTIN-NETO, L., Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, 124, 319 – 333. **2005**.

DICK, D.P., MANGRICH, A.S., MENEZES, S.M.C., PEREIRA, B.F., Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south Brazilian coals of different ranks. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 13, 177 – 182. **2002**.

DOS SANTOS, L.M. Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos. **2006**.

FARMER, V. C. **The infrared spectra of minerals**. Mineralogical Society, London. **1974**.

FERNANDES-MACHADO, N.R.C., MIOTTO-BIGATÃO, D.M.M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retortado na remoção de arsênio em águas contaminadas. **Química Nova**, 30 (5), 1108 – 1114. **2007**.

FIGUEIREDO, M.A., FABRIS, J. D., VARAJÃO, A.F.D.C., COUCEIRO, P.R.C., LOUTFI, I.S., AZEVEDO, I.S., GARD, V.K. Óxidos de ferro de solos formados sobre gnaiss do Complexo Baçõ, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. **Pesq. Agropec. Bras.**, 41 (2), 313 – 321. **2006**.

FORTE, C., PIAZZI, A., PIZZANELLI, S., CERTINI, G. CP MAS 13C spectral editing and relative quantitation of a soil sample. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, 30, 81 – 88. **2006**.

FRANCHI, J.G., SÍGOLO, J.B., DE LIMA, J.R.B. Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineradas: metodologia para avaliação laboratorial. **Revista Brasileira de Geociências**, 33 (3), 255 – 262. **2003**.

FUKAMACHI, C.R.B, WYPYCH, F., MANGRICH, A.S. Use of Fe<sup>3+</sup> ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**, 313, 537 – 541. **2007**.

GONÇALVES, C.N., DALMOLIN, R.S. D., DICK, D.P., KNICKER, H., KLAMT, E., KÖGEL-KNABER, I., The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS 13C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. **Geoderma**, 116, 373 – 392. **2003**.



GRIM, A. **Clay Mineralogy**, McGraw Hill, New York. **1968**.

GUIMARÃES, E. Caracterização de solos basálticos através de análises química e espectroscópica em laboratório e por satélite. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. **2006**.

GUIMARÃES, E. MANGRICH, A. S.; MACHADO, V. G. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part II. A synergistic utilization of EPR and  $H^1$  NMR spectroscopies on the characterization of humic acids from vermicomposts. **J. Braz. Chem Soc.**, 6, 734-741. **2001**.

HABERHAUER, G., GERZABEK, M.H. Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter. **Vibrational Spectroscopy**, 19, 413 – 417. **1999**.

HAGEMEYER, A.; VAN DER PUTTEN, D.; SPIESS, H. W., The use of composite pulses in the TOSS experiment. **J. Magn. Reson.**, 92, 628. **1991**.

HATANO, K., KUBOTA, K., TANOKURA, M. Investigation of chemical structure of nonprotein proteinase inhibitors from dried figs. **Food Chemistry**, 107, 305–311. **2008**.

HAYES, M.H.B., CLAPP, C.E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. **Soil Science**, 166 (11), 723 – 737. **2001**.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Manual de recuperação de áreas degradadas pela mineração: técnicas de revegetação. MINTER/ IBAMA, Brasília, 96pp. **1990**.

JANOS, P., KRIZENECKÁ, S., MADRONOVÁ, L. Acid–base titration curves of solid humic acids. **Reactive & Functional Polymers**, 68, 242–247. **2008**.

JORDÃO, C.P., ALVES, N.M., PEREIRA, J.L., BELLATO, C.R., ALVAREZ, A.H. Adsorção de ions  $Cu^{2+}$  em latossolo vermelho-amarelo húmico. **Química Nova**, 23 (1), 5 – 11. **2001**.

KIEHL, E.J. **Fertilizantes Orgânicos**. São Paulo, Ed. Agronômica Ceres. **1985**.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-Char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – a Review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, 11, 403-427, **2006**.

LOMBARDI, K.C., MANGRICH, A.S., WYPYCH, F., RODRIGUES-FILHO, U.P., GUIMARÃES, J.L., SCHREINER, W.H. Sequestered carbon on clay mineral probed by electron paramagnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, 295, 135 – 140. **2006**.

LONGO, R.M., RIBEIRO, A.I., DE MELO, W.J., Caracterização física e química de áreas mineradas pela extração de cassiterita. **Revista Bragantia**, Campinas, 64 (1), 101 – 107. **2005**.

LORENZ, K., LAL, R. Stabilization of organic carbon in chemically separated pools in reclaimed coal mine soils in Ohio. **Geoderma**, 141, 294 – 301. **2007**.

MANGRICH, A.S., Caracterização de complexos de substâncias húmicas com  $VO^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. **1983**.

MANGRICH, A.S. Ressonância paramagnética eletrônica no estudo da interação de íons metálicos com ligantes macromoleculares do ambiente. Tese apresentada para concurso de Professor Titular, Curitiba, **1993**.

MANGRICH, A. S., LERMEN, A.W., SANTOS, E.J., GOMES, R. C., COELHO, R.R.R., LINHARES, L.F., SENESI, N., Electron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin in actinomycete melanins. *Biol Fertil Soils*, 26, 341 – 345, **1998**.

MANHÃES, R.S.T., AULER, L.T., SHEL, M.S., ALEXANDRE, J., MASSUNAGA, M.S.O., CARRIÓ, J.G., dos SANTOS, D.R., da SILVA, E.C., GARCIA-QUIROZ, A., VARGAS, H. Soil characterisation using X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance. **Applied Clay Science**, 21, 303 – 311. **2002**.

MAO, J. D.; SCHMIDT-ROHR, K., Accurate quantification of aromaticity and nonprotonated aromatic carbon fraction in natural organic matter by C-13 solid-state nuclear magnetic resonance. **Environ. Sci. Technol.**, 38, 2680. **2004**.

MILLER, C. E. Near-infrared spectroscopy of synthetic polymers. **Applied Spectroscopy Reviews**, 6 (4), 277-339. **1991**.

MOREIRA, P.R. Manejo de solo e recomposição da vegetação com vistas a recuperação de áreas degradadas pela extração de bauxita, Poços de Caldas, MG. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Rio Claro. **2004**.

NAIDJA, A., HUANG, P.M., ANDERSON, D.W., KESSEL, C. Fourier transform infrared, UV-visible, and x-ray diffraction analyses of organic matter in humin, humic acid, and fulvic acid fractions in soil exposed to elevated  $CO_2$  and N fertilization. **Applied Spectroscopy**, 56, 318 - 324. **2002**.

NARIMOTO, K.M. Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos. **2006**.

NAYAK, P.S., SINGH, B.K. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. **Bull. Mater. Sci.**, 30 (3), 235 – 238. **2007**.

NIEMEYER, J., CHEN, Y., BOLLAG, J. M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 56, 135-140. **1992**.

NOVOTNY, E. H., MARTIN-NETO, L. Effects of humidity and metal ions on the free radicals analysis of peat humus. **Geoderma**, 106, 305 – 317. **2002**.

NOVOTNY, E.H., KNICKER, H., COLNAGO, L.A., MARTIN-NETO, L. Effect of residual vanadyl on the spectroscopic analysis of humic acids. **Organic Geochemistry**, 37, 1562 – 1572. **2006a**.

NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; DE AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J., Characterisation of Black Carbon rich samples by <sup>13</sup>C solid-state nuclear magnetic resonance. **Naturwissenschaften**, 93, 447. **2006b**.

NOVOTNY, E.H.; DE AZEVEDO, E.; BONAGAMBA, T.J. ; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V. DE M.; HAYES, M.H.B. Studies of the Compositions of Humic Acids from Amazonian Dark Earth Soils. **Environ. Sci. Technol**, 41, 400-405, **2007**.

NOVOTNY E. H., KNICKER H., MARTIN-NETO L., AZEREDO R. B. V., HAYES M. H. B. Effect of residual vanadyl on the spectroscopic analysis of humic acids - A multivariate approach. **European Journal of Soil Science**, 59, 439. **2008**.

OLENDZKI, R.N. Caracterização das interações de substâncias húmicas com a matéria orgânica em solos de cultivo de arroz irrigado: contribuição à aquisição de dados essenciais para a avaliação global do seqüestro de carbono no solo. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. **2006**.

PANSU, M., GAUTHEYROU, J. Handbook of Soil Analysis – Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Springer. **2006**.

PEREIRA, B.F. Novas abordagens no preparo e na caracterização de substâncias húmicas. Tese, Doutorado em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2004**.

PEREIRA, H.S., VITTI, G.C. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, v. 22, n. 2, 317 – 322. **2004**. PETROBRAS/SIX. **Relatório Interno**. **2006**.

PIETRZYKOWSKI, M., KRZAKLEWSKI, W. An assessment of energy efficiency in reclamation to forest. **Ecological Engineering**, 30, 341 – 348. **2007**.

Projeto Xisto Agrícola. **Relatório Interno**. **2005**.

RALEIGH, D.P.; KOLBERT, A.C.; GRIFFIN, R.G., The effect of experimental imperfections on TOSS spectra. **J. Magn. Reson.**, 89, 1. **1990**.

RODRIGUES, H.S.N., SKALSKI JR., J., SOSINSKI, L.F. 30 anos de experiência da UM-SIX na recuperação de áreas mineradas. Site: [http://www.minerios.com.br/PremioExelencia/2008/reabilitacao\\_petrobras\\_six.pdf](http://www.minerios.com.br/PremioExelencia/2008/reabilitacao_petrobras_six.pdf). 2008. Acessado em 03 de março de 2009.

ROVIRA, P., VALLEJO, V.R. Labile, recalcitrant, and inert organic matter in Mediterranean forest soils. **Soil Biology & Biochemistry**, 39, 202 – 215. **2007**.

RUIVO, M.L.P., DE BARROS, N.F., SCHAEFER, C.E.G.R., Relações da biomassa microbiana do solo com características químicas de frações orgânicas e minerais do solo após exploração mineral na Amazônia Oriental. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi – Ciências Naturais**, 2 (1), 121 – 131. **2006**.

RUMPEL, C., RABIA, N., DERENNE, S., QUENEA, K., EUSTERHUES, K., KÖGEL-KNABER, I., MARIOTTI, A. Alteration of soil organic matter following treatment with hydrofluoric acid (HF). **Organic Geochemistry**, 37, 1437 – 1451. **2006**.

RUMPEL, C., JANIK, L. J., SKJEMSTAD, J.O., KÖGEL-KNABNER, I. Quantification of carbon derived from lignite in soils using mid-infrared spectroscopy and partial least squares. **Organic Geochemistry**, 32, 831-839. **2001**.

RUSSELL, J.D. e FRASER, A.R. Infrared Methods. In: **Clay Mineralogy: Spectroscopy and Chemical Determinative Methods**. Wilson, M. J., 18-61. **1994**.

SAAB, S.C., MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>: estudo de ácidos húmicos de gleissolos por RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. **Química Nova**, 30 (2), 260 – 263. **2007**.

SANCHES, S.M., DE CAMPOS, S.X., VIEIRA, E.M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, 32 (1), 49 – 56. **2007**.

SCHREINER, W.H., LOMBARDI, K.C., DE OLIVEIRA, A.J.A., MATTOSO, N., ABBATE, M., WYPYCH, F., MANGRICH, A.S. Paramagnetic anisotropy of a natural kaolinite and its modification by chemical reduction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 241, 422 – 429. **2002**.

SCHNITZER, M., KHAN, S. U. Humic Substances in the Environment. Dekker, New York. **1972**.

SEGNINI, A., DOS SANTOS, L.M., DA SILVA, W.T.L., MARTIN-NETO, L., BORATO, C.E., DE MELO, W.J., BOLONHEZI, D. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (latossolos). **Química Nova**, 31 (1), 94 – 97. **2008**.

SENESI, N., Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. **Advances in Soil Science**, 14, 77 – 130. **1990**.

SHERMAN, D.M., WAITE, T.D. Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, 70, 1262 – 1269. **1985**.

SHIRSHOVA, L. T., GHABBOUR, E. A., DAVIES, G., Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. **Geoderma**, 133, 204 – 216. **2006**.

SILVA, S.R., PROCÓPIO, S.O., QUEIROZ, T.F.N., DIAS, L.E. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28, 189 – 196. **2004**.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, USA. **2005**.

SOARES, J.P, SOUZA, J.A., CAVALHEIRO, E.T.G. Caracterização de amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo na adsorção de Co(II), Zn(II) e Cu(II). **Química Nova**, 27 (1), 5 – 9. **2004**.

SONG, j., PENG, P., HUANG, W. Characterization of humic acid-like material isolated from the humin fraction of a topsoil. **Soil Science**, 170 (8), 599 – 611. **2005**.

SPARKS, D.L. Environmental Soil Chemistry. 2<sup>nd</sup> Ed. Academic Press – Elsevier Science, USA. **2003**.

STEVENSON, F.J., Humus chemistry: genesis, composition, reaction. 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York. **1994**.

SUDDUTH, K. A., HUMMEL, J. W. Portable, near-infrared Spectrophotometer for rapid soil analysis. **Transactions for the ASAE**, 36 (1), 185-193. **1993**.

TESSARO, L.C., Preparação de fertilizante potássico de liberação lenta a partir de rejeitos de xisto. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. **1998**.

USSIRI, D.A.N., JOHNSON, C.E., Organic matter composition and dynamics in a northern hardwood forest ecosystem 15 years after clear-cutting. **Forest Ecology and Management**, 240, 131 – 142. **2007**.

VALCARCEL, R., D'ALTERIO, C.F.V. Medidas físico-biológicas de recuperação de áreas degradadas: avaliação das modificações edáficas e fitossociológicas. **Revista Floresta e Ambiente**, 5 (1), 68 – 88. **1998**.

VISCARRA ROSSEL, R.A.V., WALVOORT, D.J.J., MCBRATNEY, A.B., JANIK, L.J., SKJEMSTAD, J.O., Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, 131, 59 - 75. **2006**.

WILSON, M. J. **Clay Mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. Chapman & Hall, London. **1994**.

XIAOLI, C., SHIMAOKA, T., XIAOYAN, C., QIANG, G., YOUCAI, Z. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic substances extracted from refuse in a landfill. **Chemosphere**, 69, 1446 – 1453. **2007**.

ZEGOUAGH, Y. DERENNE, S., DIGNAC, M.F., BARUIO, E., MARIOTTI, A., LARGEAU, C, Demineralisation of a crop soil by mild hydrofluoric acid treatment: Influence on organic matter composition and pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71, 119 – 135. **2004**.

**ANEXOS**

ANEXO 1 - RESUMOS EM EVENTOS.....	86
ANEXO 2 - ARTIGO A SER SUBMETIDO RELACIONADO AO TRABALHO.....	87
ANEXO 3 - ARTIGO PUBLICADO.....	88

## ANEXO 1 - RESUMOS EM EVENTOS

Santos dos, Jeniffer Vanelle; Pereira, Betânia Fraga; Mangrich, Antonio Sálvio; Pillon, Clênio Nailto. Avaliação química e espectroscópica de solo de área de mineração de xisto. In: 30<sup>a</sup> SBQ – 30<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 2007. Águas de Lindóia – SP.

Cruz, L. E. C., Pillon, C. N., Giacomini, S. J., Mangrich, A. S., Pereira, B. F., Santos, J. V., Dupont, P. B. Monitoramento da decomposição de resíduos vegetais por técnicas espectroscópicas. In: VII EBSH – VII ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS. 2007. Florianópolis – SC.

Santos, Jeniffer Vanelle dos; Pereira, Betânia Fraga; Mangrich, Antonio Sálvio; Pillon, Clênio Nailto. Avaliação química e espectroscópica de solo de área de mineração de xisto. In: XV SBQ-SUL – XV ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. 2007. Ponta Grossa – PR.

Santos, Jeniffer Vanelle dos; Mangrich, Antonio Sálvio; Pereira, Betânia Fraga; Pillon, Clênio Nailto; Novotny, Etelvino Henrique. Avaliação da recuperação de solo de área de mineração de xisto. In: 31<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - 31<sup>a</sup> SBQ. 2008. Águas de Lindóia – SP.

Santos, Jeniffer Vanelle dos; Mangrich, Antonio Sálvio; Pereira, Betânia Fraga; Pillon, Clênio Nailto; Novotny, Etelvino Henrique. Caracterização de ácidos húmicos extraídos sequencialmente de solos de área de mineração de xisto. In: XIV ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. 2008. Blumenau – SC.

Nicolini, Jaqueline; Santos, Jeniffer Vanelle dos; Pereira, Betânia Fraga; Pillon, Clênio Nailto; Silveira, Carlos Augusto P.; Andrade, Jailson Bittencourt de; Machado, Vanderlei Gageiro; Mangrich, Antonio Sálvio. Determinação da relação goetita/hematita dos subprodutos do xisto utilizando espectroscopia DRUV-Vis. In: XIV ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. 2008. Blumenau – SC.

Santos, Jeniffer Vanelle dos; Mangrich, Antonio Sálvio; Nicolini, Jaqueline; Novotny, Etelvino Henrique; Pereira, Betânia Fraga; Pillon, Clênio Nailto. Espectroscopia de correlação 2D heteroespectral (NMR de <sup>13</sup>C e EPR) no estudo da matéria orgânica do solo. In: 32<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - 32<sup>a</sup> SBQ. 2009. Fortaleza – CE.



## ANEXO 2 - ARTIGO A SER SUBMETIDO RELACIONADO AO TRABALHO

Mangrich, A.S.; dos Santos, J.V.; Pereira, B.F.; Pillon, C.N.; Novotny, E.H.; Bonagamba, T.J.; Abbt-Braun, G.; Frimmel, F.H. An NMR and EPR Study of Soil Organic Matter for Oil Shale Mining Soil Recuperation Evaluation. In: European Journal of Soil Science. 2009.

### ANEXO 3 - ARTIGO PUBLICADO

Fernández, Tatiana L.; Souza, Elizabeth T.; Vizentin, Lorenzo C.; Santos, Jeniffer V.; Mangrich, Antonio S.; Faria, Roberto B.; Antunes, Octavio A. C.; Scarpellini, Marciela. A New Oxo-Vanadium Complex Employing an Imidazole-Rich Tripodal Ligand: A Bioinspired Bromide and Hydrocarbon Oxidation Catalyst. In: JOURNAL OF INORGANIC BIOCHEMISTRY. 2009.