

BETÂNIA FRAGA PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TÉRMICA E  
ESPECTROSCÓPICA DE HÚMUS PRODUZIDOS  
NA REGIÃO DE CURITIBA – PR**

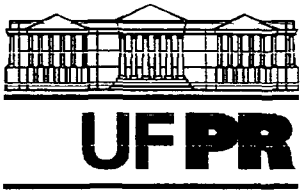
Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração "Ciência do Solo", Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

Co-orientadora: Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Iara Messerschmidt

CURITIBA

2000

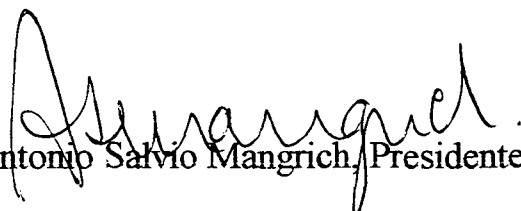


MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE SOLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA: CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO) e  
MONITORAMENTO, MODELAGEM E GESTÃO AMBIENTAL(DOUTORADO)  
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-350-5648  
E-mail: [pgcisolo@agrarias.ufpr.br](mailto:pgcisolo@agrarias.ufpr.br)

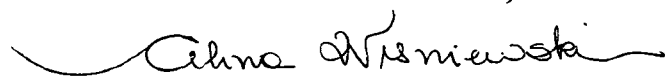
## P A R E C E R

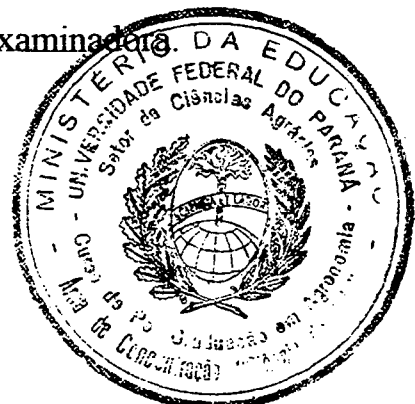
Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pela candidata **BETÂNIA FRAGA PEREIRA**, com o título: "**Caracterização química, térmica e espectroscópica de húmus produzidos na Região de Curitiba**" para obtenção do grau de Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo" do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haver analisado o referido trabalho e arguido a candidata, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação com o conceito "**A**", completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", em Curitiba 28 de abril de 2000.

  
Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich, Presidente.

  
Prof.ª . Dr.ª . Sueli Maria Drechsel, Iª Examinadora.

  
Prof.ª . Dr.ª . Celina Wisniewski, IIª Examinadora.



**“O que for a profundidade do teu ser, assim será teu desejo”.**

**O que for o teu desejo, assim será tua vontade.**

**O que for a tua vontade, assim serão teus atos.**

**O que forem teus atos, assim será teu destino.”**

**Brihadaranyaka Upanishad IV, 4.5**

Aos meus pais Sady e Almerinda a quem tudo devo e serei eternamente grata, pelo exemplo de vida, amor, trabalho e dignidade.

## AGRADECIMENTOS

A meus pais, por todo apoio, amor, abnegação, confiança, amizade e pela grande oportunidade de poder realizar o que desejo.

Ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração “Ciência do Solo”, da Universidade Federal do Paraná.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Mestrado concedida.

Ao Professor Dr. Antonio Salvio Mangrich, importante referencial, pela orientação, confiança, entusiasmo e tolerância inestimáveis.

À professora Dra. Iara Messerschmidt pela co-orientação, amizade, sugestões e valiosa disposição.

Aos docentes do Curso de Pós-Graduação em Agronomia e em Química por todos os ensinamentos.

Aos funcionários do Curso de Pós-Graduação em Agronomia e em Química pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação em Agronomia e em Química que tornaram este período extremamente prazeroso.

Ao Professor Fernando Quadros (UFMS) e a Professora Beatriz M. S. Prevedello (UFPR), pelo incentivo durante a iniciação científica e direcionamento no Mestrado.

Ao Márcio e ao Etelvino, grandes amigos e companheiros neste período por todo apoio e incentivo.

Aos “velhos” colegas do Lab. Húmus, Etelvino, Tessaro, Dinis, Ricardo, Elisete, Lenise, Ademir (Piu), Angelo e Sonia pelos “velhos e bons tempos”.

Aos “novos” colegas do LabPPAm, Kátia, Ísis, Cláudia, Cristiane, Ronaldo e Júlio pelos “novos e bons tempos”.

A todos os amigos conquistados neste período e em especial às inestimáveis amigas Kátia, Jeane, Mariana, Melissa, Analucia e, claro, Marcelo Lima... nós seis, hein!!

E a meus grandes amigos e companheiros, Kátia Cylene Lombardi, Marcelo Ricardo de Lima, Analucia Litzinger Gomes e Iara Messerschmidt, por todo apoio, colaboração, paciência e amizade; vocês foram essenciais na escrita, organização e finalização deste trabalho.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1 - INTRODUÇÃO E ASPECTOS RELEVANTES	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 ASPECTOS RELEVANTES	2
<b>1.2.1 Matéria orgânica</b>	<b>2</b>
<b>1.2.2 Substâncias húmicas (SH)</b>	<b>5</b>
<b>1.2.3 Vermicompostagem</b>	<b>10</b>
<b>1.2.4 Resíduos orgânicos potencialmente utilizados como substratos na vermicompostagem</b>	<b>12</b>
<b>1.2.5 Produção de vermicompostos na Região Metropolitana de Curitiba (PR)</b>	<b>14</b>
<b>1.2.6 Métodos espectroscópicos</b>	<b>15</b>
<b>1.2.6.1 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)</b>	<b>15</b>
<b>1.2.6.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em Química do solo</b>	<b>18</b>
<b>1.2.6.3 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)</b>	<b>19</b>
<b>1.2.7 Análise térmica – análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)</b>	<b>19</b>
<b>1.2.8 Análise elementar</b>	<b>20</b>
<b>1.2.9 Análises Multivariadas</b>	<b>21</b>
1.3 OBJETIVOS	24
2 - AMOSTRAS ESTUDADAS, METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS (AH) E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
2.1 AMOSTRAS ESTUDADAS	25
2.2 MÉTODOS	26
<b>2.2.1 Extração de ácidos húmicos (AH)</b>	<b>26</b>
<b>2.2.2. Métodos utilizados para a caracterização das amostras</b>	<b>28</b>
<b>2.2.2.1 Métodos espectroscópicos</b>	<b>29</b>
2.2.2.1.1. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	29
2.2.2.1.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por transmitância (T) e por reflectância difusa (DRIFT)	29
2.2.2.1.3. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)	30
2.2.2.1.4. Análise térmica – análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	30

<b>2.2.2.2. Análise química</b>	<b>31</b>
<b>2.2.2.3. Análise elementar (C, H, N)</b>	<b>31</b>
<b>2.2.2.4. Análise dos Dados</b>	<b>31</b>
2.2.2.4.1. Tratamento dos Dados	32
2.2.2.4.2. Análise dos Componentes Principais (PCA)	33
2.2.2.4.3. Análise de “Clusters”	34
<b>CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>36</b>
<b>3.1 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)</b>	<b>36</b>
<b>3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) POR TRANSMITÂNCIA (T) E POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRIFT)</b>	<b>45</b>
<b>3.3 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV – Vis)</b>	<b>54</b>
<b>3.4 ANÁLISE TÉRMICA – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)</b>	<b>57</b>
<b>3.5 ANÁLISES QUÍMICAS</b>	<b>67</b>
<b>3.6 ANÁLISE ELEMENTAR (C, H, N)</b>	<b>67</b>
<b>3.7 APLICAÇÃO DE ANÁLISE MULTIVARIADA (ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS – PCA E CLUSTERS) NOS HÚMUS (HU) ESTUDADOS</b>	<b>70</b>
<b>3.7.1 Aplicação de análise multivariada para as análises químicas nos HU</b>	<b>70</b>
<b>3.7.2 Aplicação de análise multivariada para as análises térmicas (TG e DSC) nos HU</b>	<b>72</b>
<b>3.7.3 Aplicação de análise multivariada para as análises de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância nos HU</b>	<b>78</b>
4 - CONCLUSÕES	85
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
6 - ANEXOS	89
<b>ANEXO 1: Análise química para os HU estudados</b>	<b>89</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Substratos e espécies de minhocas utilizados na produção dos húmus (HU)</i>	25
<i>Tabela 2: Parâmetros de EPR das amostras de HU estudadas e concentração de radicais livres (RLO)</i>	37
<i>Tabela 3: Parâmetros de EPR das amostras de AH estudadas e concentração de radicais livres (RLO)</i>	39
<i>Tabela 4: Razão <math>E_4 / E_6</math> (absorbância entre 465 e 665 nm) de amostras de HU e AH</i>	54
<i>Tabela 5: Perdas de massa dos HU por análise termogravimétrica</i>	58
<i>Tabela 6: Perdas de massa dos AH por análise termogravimétrica</i>	58
<i>Tabela 7: Valores de umidade, MO e cinzas dos HU e AH em base úmida e seca</i>	59
<i>Tabela 8: Análise elementar (C, H, N) e relação H/C, N/C e O/C dos HU estudados</i>	69
<i>Tabela 9: Análise elementar (C, H, N), O+S e relações H/C, N/C E O/C em <math>g\ 100g^{-1}</math> de matéria orgânica de HU em base seca e livre de cinzas</i>	69



## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Estrutura esquemática proposta para o AH mostrando os diversos grupos funcionais, estruturas aromáticas e alifáticas (SCHULTEN e SCHNITZER, 1993).</i>	8
<i>Figura 2: Fluxograma de extração de AH</i>	27
<i>Figura 3: Espectros de EPR de HU a 5000 G</i>	36
<i>Figura 4: Espectros de EPR de HU a 50 G</i>	37
<i>Figura 5: Espectros de EPR de AH a 5000 G</i>	38
<i>Figura 6: Espectros de EPR de AH a 50 G</i>	38
<i>Figura 7: Detalhe de <math>Mn^{2+}</math> e g de 4,3 e 9,0 de <math>Fe^{3+}</math> no espectro de EPR em 2ª derivada de AHCC em 5000 G</i>	41
<i>Figura 8: Detalhe de <math>Cu^{2+}</math> ligado a Oxigênio no espectro de EPR de AHLU em 1324 G</i>	43
<i>Figura 9: Detalhe de <math>Cu^{2+}</math> ligado a Nitrogênio no espectro de EPR de AHLU a 235 G</i>	43
<i>Figura 10: Espectros de HU por Transmitância</i>	52
<i>Figura 11: Espectros de AH por Transmitância</i>	52
<i>Figura 12: Espectros de HU por Reflectância Difusa</i>	53
<i>Figura 13: Espectros de AH por Reflectância Difusa</i>	53
<i>Figura 14: Espectros de Ultravioleta Visível dos HU estudados</i>	56
<i>Figura 15: Espectros de Ultravioleta Visível dos AH estudados</i>	56
<i>Figura 16: Termograma de HUB1</i>	62
<i>Figura 17: Termograma de HUB2</i>	62
<i>Figura 18: Termograma de HUBV</i>	63
<i>Figura 19: Termograma de HURB</i>	63
<i>Figura 20: Termograma de HUCC</i>	64
<i>Figura 21: Termograma de HULU</i>	64
<i>Figura 22: Termograma de AHB1</i>	65
<i>Figura 23: Termograma de AHB2</i>	65
<i>Figura 24: Termograma de AHRB</i>	66
<i>Figura 25: Termograma de AHCC</i>	66
<i>Figura 26: Termograma de AHLU</i>	67
<i>Figura 27: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP para os dados de análise química dos HU</i>	71
<i>Figura 28: "Loadings" para 1ª CP versus 2ª CP para os dados de análise química dos HU</i>	72
<i>Figura 29: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP versus 3ª CP para os dados de TG dos HU</i>	74
<i>Figura 30: Dendrograma usando a distância de Mahalanobis para a 3ª CP dos dados de TG dos HU</i>	74
<i>Figura 31: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP para os dados de TG dos HU</i>	75
<i>Figura 32: "Scores" para 1ª CP versus 3ª CP para os dados de TG dos HU</i>	75
<i>Figura 33: "Scores" para 2ª CP versus 3ª CP para os dados de TG dos HU</i>	76
<i>Figura 34: Dendrograma usando a distância de Mahalanobis para a 2ª CP para os dados de TG dos HU</i>	76
<i>Figura 35: "Loadings" para a 1ª, 2ª, 3ª, 4ª CP para os dados de TG nas amostras de HU</i>	77
<i>Figura 36: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP versus 3ª CP para os dados de DSC dos HU</i>	77

<i>Figura 37: "Loadings" para a 1ª, 2ª, 3ª, 4ª CP para os dados de DSC nas amostras de HU</i>	78
<i>Figura 38: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP versus 3ª CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU</i>	79
<i>Figura 39: Dendrograma usando a distância de Mahanalobis para a 3ª CP dos dados de espectroscopia no Infravermelho médio por reflectância dos HU</i>	79
<i>Figura 40: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU</i>	80
<i>Figura 41: "Scores" para 1ª CP versus 3ª CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU</i>	80
<i>Figura 42: "Scores" para 2ª CP versus 3ª CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU</i>	81
<i>Figura 43: Dendrograma usando a distância de Mahanalobis para a 2ª CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU</i>	82
<i>Figura 44: "Loadings" para a 1ª, 2ª, 3ª E 4ª CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU</i>	84

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\mu\text{m}$  = micrômetro =  $10^{-6}$  m  
 0C = grau Celcius (unidade de temperatura) = 273 K  
 AF = ácido fúlvico  
 AH = ácido húmico  
 AHB1 = ácidos húmicos extraídos de HUB1  
 AHB2 = ácidos húmicos extraídos de HUB2  
 AHBV = ácidos húmicos extraídos de HUBV  
 AHCC = ácidos húmicos extraídos de HUCC  
 AHLU = ácidos húmicos extraídos de AHLU  
 AHRB = ácidos húmicos extraídos de HURB  
 B1 = esterco bovino 1  
 B2 = esterco bovino 2  
 BV = mistura de esterco bovino e ovino  
 C/N = relação carbono / nitrogênio  
 CC = restos de frutas, verduras e legumes da CEASA  
 CNO = relação carbono orgânico / nitrogênio total  
 CNT = relação carbono total / nitrogênio total  
 COR = carbono orgânico  
 CP = componente principal  
 CPs = componentes principais  
 CTO = carbono total – orgânico e mineral  
 DQO = demanda química de oxigênio  
 DRIFT = infravermelho por reflectância difusa  
 DSC = calorimetria diferencial de varredura  
 E4/E6 = razão entre absorbâncias a 465 nm e 665 nm na UV-Vis  
 EMATER = Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural  
 EPR = ressonância paramagnética eletrônica  
 FTIR = infravermelho com transformada de Fourier  
 G = Gauss (unidade de campo magnético) =  $10^{-4}$  T (Tesla)  
 g = g – fator, parâmetro de EPR  
 GHz = gigahertz =  $10^9$  Hz  
 H/C = relação hidrogênio / carbono  
 HCA = análise hierárquica de clusters  
 HU = húmus  
 HUB1 = húmus produzido pela vermicompostagem de esterco bovino 1  
 HUB2 = húmus produzido pela vermicompostagem de esterco bovino 2  
 HUBV = húmus produzido pela vermicompostagem de esterco bovino e ovino  
 HUCC = húmus produzido pela vermicompostagem de resíduos de frutas e verduras da CEASA  
 HULU = húmus produzido pela vermicompostagem de lixo orgânico compostado e peneirado  
 HURB = húmus produzido pela vermicompostagem de rúmen bovino  
 IV = infravermelho  
 kHz = quilohertz =  $10^3$  Hz  
 LU = lixo urbano  
 MO = matéria orgânica

MOC = matéria orgânica compostável  
MOR = matéria orgânica resistente  
MOS = matéria orgânica do solo  
MOT = matéria orgânica total  
MSC = fator multiplicativo do sinal  
N/C = relação nitrogênio / carbono  
NIR = infravermelho próximo  
nm = nanômetro =  $10^{-9}$  m  
NMR = ressonância magnética nuclear  
NTO = nitrogênio total  
O/C = relação oxigênio / carbono  
PCA = análise de componentes principais  
PM = perda de massa  
RB = resíduo de frigorífico – rúmen bovino  
RLO = radicais livres orgânicos  
RMI = resíduo mineral insolúvel  
RMS = resíduo mineral solúvel  
RMT = resíduo mineral total  
SH = substância húmica  
T = transmitância  
TG = análise termogravimétrica  
UV-VIS = espectroscopia no ultravioleta visível  
VC = vermicomposto

## RESUMO

O conhecimento da dinâmica da matéria orgânica (MO), do húmus (HU) e das substâncias húmicas (SH) presentes ou adicionadas ao solo, desempenha um papel chave sobre a possibilidade de reaproveitamento dos resíduos orgânicos. O húmus (HU) constitui-se de uma mistura de compostos vegetais e animais em vários estágios de decomposição e substâncias orgânicas sintetizadas química e biologicamente, podendo ser dividido em substâncias não húmicas e substâncias húmicas (SH), as quais são mais estáveis e compreendem a maior porção da matéria orgânica do solo - MOS (MANGRICH, et al., 1990; SCHNITZER, 1991; MANGRICH, et al., 1996). As SH são os principais constituintes orgânicos do solo, e são divididas em ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (SCHNITZER, 1978). A utilização de métodos espectroscópicos, na caracterização da MOS vêm crescendo na área da ciência do solo, inclusive na caracterização de HU. O interesse no processamento de restos orgânicos de fontes domésticas, industriais e da agricultura, utilizando a minhoca como um agente promotor da degradação desses detritos, tem crescido nos últimos anos. Os objetivos do presente trabalho foram: a) Caracterizar por análises químicas, térmicas e espectroscópicas, seis HU comerciais e os respectivos AH produzidos por vermicompostagem a partir de diferentes substratos; b) Analisar através de métodos multivariados os resultados obtidos. Os seis HU utilizados nesta pesquisa foram produzidos através de vermicompostagem de diferentes substratos na região de Curitiba, sendo: HUB1 (esterco bovino 1), HUB2 (esterco bovino 2), HUBV (esterco bovino e ovino), HURB (rúmen bovino), HUCC (frutas e verduras da CEASA) e HULU (lixo orgânico doméstico compostado e peneirado). À partir destes HU foram extraídos os AH, e utilizados os seguintes métodos de caracterização: a) Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR); b) Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por transmitância (T) e por reflectância difusa (DRIFT); c) Espectroscopia no ultra violeta visível (UV-Vis); d) Análise térmica – análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC); e) Análise Química (somente os HU); f) Análise Elementar. A espectroscopia de EPR forneceu informações sobre a presença e as formas nas quais alguns íons metálicos encontram-se. Os valores obtidos, para os HU através da razão  $E_4/E_6$ , valores de C, H, N, relações H/C, N/C e O/C não nos permitem inferir muitas conclusões devido ao elevado teor de cinzas destas amostras. Com base nos resultados obtidos na análise térmica é possível sugerir que a matéria inorgânica livre (não ligada a MO) e os constituintes orgânicos periféricos fracamente ligados, foram parcialmente perdidos durante o processo de extração dos AH a partir dos HU. A espectroscopia de FTIR, de modo geral, fornece informações sobre as propriedades da MO do solo determinadas através da variedade de bandas de grupos funcionais úteis na caracterização de HU e AH. A técnica de DRIFT fornece uma maneira acessível de obter-se espectros de SH comparáveis com os espectros obtidos por T abrindo as diferenças quanto ao teor de água adsorvidas na partilha. Empregando-se a análise multivariada nas análises de FTIR, análises térmicas (TG e DSC), e análises químicas, conclui-se que os HU estudados foram agrupados em três grupos: a) grupo HUB1, HUB2 e HUBV, b) grupo HUCC e HURB, c) grupo HULU, confirmando assim as similaridades e diferenças dentre eles.

## ABSTRACT

The knowledge of organic matter (OM) dynamic, humus (HU), and humic substances (HS) present or added into soil, makes one important key about the possibility of energetic reutilization of wastes produced by man. The humus is made up of mix of plants and animals residues in different decomposition stages and organic substances synthesized chemically and biologically. Humus can be divided into not humic substances and humic substances (SH) that can be more stable and consist of the major part of soil organic matter (SOM) (MANGRICH, et al., 1990; SCHNITZER, 1991; MANGRICH, et al., 1996). HS are the principal organic components of soil and are divided into fulvic acid (FA), humic acid (HÁ) and humin (SCHNITZER, 1978). The utilization of spectroscopic methods for the characterization of SOM is growing up in the soil science, including HU characterization. Recently, the interest in the processing of organic wastes from domestic, industrial and agricultural fonts, using earthworms like promoter agent of degradation of this residues is growing up. This work has the objective of: a) using chemical, thermal and spectroscopic techniques to characterize six commercial HU and their respective HÁ produced by earthworm compost from different fonts; b) using multivariate methods, to analyze the results. The objective of the present study was: a) using thermal and spectroscopic techniques to characterize six commercial HU and their respective HA produced by earthworm compost from different fonts; b) using multivariate methods, to analyze the results. The six humus were produced by the process of earthworm-composting with the earthworm *Eisenia foetida* using different substrates: cattle manure 1 (HUB1), cattle manure 2 (HUB2), mixture of cattle and sheep manure (HUBV), cattle "intestines" "rumen" (HURB), fruits and legumes from Curitiba market (HUCC), organic garbage composted (HULU). The six humus was chosen due to were those most sold in Curitiba, PR, Brazil. The HA were extracted from this HU and were characterized using the following techniques: a) electronic paramagnetic resonance spectroscopy (EPR); b) Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) by Transmittance (T) and by diffuse reflectance (DRIFT); c) Ultra-violet Visible spectroscopy (UV-Vis); d) Thermal analysis – thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC); e) Chemical analysis (only for HU); f) Elemental analysis. The EPR spectroscopy give us information about the presence and forms where metallic ions are found. The values for HU from E4/E6, C, H, N values, H/C, N/C and O/C rates wasn't sufficient for conclusions because the high ash values of this samples. The results from thermal analysis showed that free inorganic matter (not linked to OM) and the peripheral organic constituents poorly linkage were partially loosed during the process of extract of HA from HU. The FTIR spectroscopy give us information about the proprieties of SOM through the variety of bands of useful functional groups in the characterization of HU and HA. The DRIFT spectroscopy supply one accessible form to obtain spectra of HS that can be comparable to with the spectra obtained from T dropping the differences from the water adsorbed into the pastille. Using the multivariate analysis in the FTIR spectroscopy, thermal analysis (TG DSC) and chemical analysis the results showed that the HU were gather together in three different groups: a) group HUB1, HUB2 and HUBV, b) group HUCC and HURB and c) group HULU, confirming the similarities and differences between them.

## 1 - INTRODUÇÃO E ASPECTOS RELEVANTES

### 1.1 INTRODUÇÃO

A constatação de que neste fim de século nos deparamos com problemas referentes ao aumento exponencial da população, a demanda elevada de energia e de alimentos, dentre outros fatos, nos leva a repensar a forma com que estamos trabalhando em prol do desenvolvimento agroindustrial. Cada vez mais a área de Agronomia inova, em se falando de Ciência, ao elevar a produção de alimentos. Da mesma forma, aumenta também a geração de resíduos provenientes desta produção. A disposição de restos orgânicos de fontes domésticas, industriais e da agricultura tem causado um crescente aumento dos problemas econômicos e ambientais. Até algum tempo atrás a própria natureza encarregava-se de reciclá-los. Hoje vivemos uma situação onde a natureza já não tem a capacidade de reciclar todos os resíduos orgânicos que são lançados ao meio ambiente.

Baseado nestes pressupostos, o interesse em um método para o processamento desses resíduos, utilizando a minhoca como um agente acelerador da degradação, tem crescido nos últimos anos. A vermicompostagem é uma tecnologia na qual se utilizam as minhocas para digerir a matéria orgânica, provocando sua degradação e transformação.

Nesse contexto, o conhecimento da dinâmica da matéria orgânica (MO), do húmus (HU) e das substâncias húmicas (SH) presentes ou adicionadas ao solo, desempenha um papel chave sobre a possibilidade de reaproveitamento energético dos resíduos produzidos pelo homem.

Baseado no exposto, caracterizou-se através de diferentes técnicas seis húmus (HU) comerciais e seus respectivos ácidos húmicos (AH), produzidos por vermicompostagem a partir de diferentes substratos. Os substratos utilizados foram esterco bovino provenientes de diferentes origens (B1 e B2), mistura de esterco bovino e ovino (BV), resíduo de frigorífico – rúmen bovino (RB), restos de frutas, verduras e legumes da CEASA de Curitiba - PR (CC) e lixo urbano (LU).

## **1.2 ASPECTOS RELEVANTES**

### **1.2.1 Matéria orgânica**

A constatação da insustentabilidade das atuais relações entre a sociedade e a natureza mostra que a busca de um sistema ideal para estas relações, ou próximo do ideal, deve ser direcionada para as respostas de problemas mais imediatos, como o caso do aumento exponencial da população (SWERDLOW, 1998), a demanda elevada de energia, de alimentos e a escassez dos recursos naturais (REID, 1998). Dentro desse quadro, é necessário repensar o sistema como um tampão biológico, onde o planeta e os seus recursos naturais sejam capazes de resistir às variações do meio e as transformações decorrentes da interação antrópica (AUDESIRK e AUDESIRK, 1996; FORTEY, 1998).

A busca de sistemas sustentáveis e produtivos pode ocorrer através do manejo adequado dos recursos disponíveis, ao mesmo tempo que satisfaz as necessidades humanas, mantém ou melhora a qualidade ambiental e



conserva os recursos naturais. A possibilidade de gerenciar adequadamente o ambiente em que vivemos e, ao mesmo tempo mantê-lo como patrimônio futuro pode ser obtida em escalas distintas, através do monitoramento das condições do solo e da capacidade deste meio em se auto-organizar e auto-regular (DORAN, 1997; SAHTOURIS, 1998).

Os efeitos benéficos da MO sobre as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo e no desenvolvimento das plantas são bem conhecidos e produzem reflexos que se traduzem em aumento da produtividade das culturas a curto e em longo prazo, assim como na preservação do meio ambiente (STEVENSON, 1982, p. 17-22; DARST e MURPHY, 1989; BUFFLE, 1990; SCHNITZER, 1991; LOVLEY et al., 1996; PICCOLO et al., 1997; PEFFERKORN, 1997; ZECH, et al., 1997).

Nesse contexto, o conhecimento da dinâmica da matéria orgânica (MO), presente ou adicionada ao solo, desempenha um papel chave sobre a possibilidade de reaproveitamento energético dos resíduos orgânicos produzidos pelo homem.

A matéria orgânica do solo (MOS), como fonte de nutrientes inorgânicos, exerce uma função nutricional importante no crescimento das plantas. Para que a matéria orgânica possa vir a ser fonte de nutrientes às plantas, necessita sofrer um processo de decomposição microbiológica, acompanhada da mineralização parcial dos seus constituintes orgânicos. (KIEHL, 1985; RASHID, 1985).

Embora a reserva total de carbono em massa no globo terrestre seja superior à  $10^{19}$  kg, apenas uma pequena fração está ativamente envolvida nos fluxos do ciclo de carbono. O reservatório de carbono ativo na terra

consiste de carbono em organismos vivos, carbono na atmosfera e carbono na MOS (MALCOML et al., 1993).

A massa total de C orgânico do solo em uma estimativa da FAO (do inglês "Food and Agriculture Organization of the United Nation") é de  $22 \times 10^{14}$  kg. Este reservatório, que excede a quantidade de todos os demais reservatórios superficiais, interage com a atmosfera e afeta seu conteúdo em  $\text{CO}_2$  (BOHN, 1982), logo a estabilidade da matéria orgânica do solo e os efeitos da atividade humana sobre ela devem ser levados em consideração ao pensar-se na elevação da concentração de  $\text{CO}_2$  atmosférico (SCHNITZER, 1991; BORIN et al., 1997; REICOSKY et al., 1997).

Devido à diversidade de conceitos relativos à matéria orgânica do solo, torna-se importante descrever o que será adotado neste trabalho. Considera-se a matéria orgânica do solo como sendo a soma total de todas as substâncias contendo C orgânico (SCHNITZER, 1991), incluindo organismos vivos que geralmente não excedem 4% do C orgânico do solo (THENG et al., 1989). Os componentes não vivos são divididos em matéria macrorgânica ou fração leve, que é separada por flotação, e húmus (THENG et al., 1989). A primeira é composta de resíduos animais e vegetais submetidos à fragmentação física. O HU por sua vez constitui-se de uma mistura de compostos vegetais e animais em vários estágios de decomposição e substâncias orgânicas sintetizadas química e biologicamente. Este material complexo, rico de partículas coloidais, com propriedades físicas, químicas e físico-químicas inteiramente diferentes da matéria-prima original, pode ser dividido em substâncias não húmicas, que compreendem substâncias orgânicas de composição definida e pertencentes a grupos bem conhecidos

da química orgânica, e substâncias húmicas, que são mais estáveis e compreendem a maior porção da matéria orgânica do solo - MOS (MANGRICH, et al., 1990; SCHNITZER, 1991; MANGRICH, et al., 1996).

A velocidade de formação do HU depende da natureza física e química da matéria-prima, dos microrganismos e das condições ambientais em que ocorre a fermentação, tais como a umidade, aeração da massa, temperatura e pH dentre outros fatores (PEIXOTO, 1988).

### 1.2.2 Substâncias húmicas (SH)

As substâncias húmicas são formadas por compostos macromoleculares produzidos através da ação microbiana que diferem de biopolímeros na sua estrutura e pela sua recalcitrância no solo (SPOSITO, 1989, p. 48). As substâncias húmicas são amorfas, de cor escura, parcialmente aromáticas, principalmente hidrofílicas e quimicamente complexas. Comportam-se como materiais polieletrólitos, com um peso molecular variando de poucas centenas à diversos milhares de unidades de massa atômica (SCHNITZER e KHAN, 1972, p. 3).

As SH são os maiores constituintes orgânicos do solo. São largamente distribuídas sobre a superfície da terra, ocorrendo em quase todos os ambientes terrestres e aquáticos (RASHID, 1985). Aproximadamente 60 a 70% do total do carbono do solo ocorre na forma de SH (GRIFFITH et al., 1975).

A solubilidade é considerada como a mais adequada base de separação das SH. Baseado na solubilidade em álcalis e soluções ácidas, as

SH são convencionalmente divididas em ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (SCHNITZER, 1978), que são similares em estrutura e composição porém diferem nas reações (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1985, p. 45).

Ácidos Fúlvicos (AF) são substâncias solúveis em toda faixa de pH. São fracamente aromatzados, pobremente condensadas, e são enriquecidos em grupos funcionais oxigenados, particularmente COOH e OH (SAAR et al., 1982).

Ácidos Húmicos (AH), solúveis em pH alcalino, importantes constituintes das SH, são formados por macromoléculas orgânicas que atuam também como ligantes na complexação de íons metálicos micronutrientes de plantas (MANGRICH et al., 1988). Pertencem a classe dos produtos naturais mais abundantes na biosfera e são os precursores dos combustíveis fósseis. Adicionalmente desempenham papel importante na agricultura e ao meio ambiente (STEVENSON, 1982). Eram considerados compostos de elevado peso molecular, altamente condensados e polimerizados. Modernamente, experimentos de cromatografia de exclusão têm mostrado que os AH comportam-se como possuindo estruturas supramoleculares formadas da conexão de blocos menores por forças de Van der Waals, pontes de Hidrogênio ou complexação com íons metálicos como  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  (PICCOLO, ...). As moléculas de AH podem variar consideravelmente na sua composição, dependendo das unidades disponíveis presentes no ambiente durante sua formação. Entretanto, todas apresentam propriedades semelhantes, as quais estão relacionadas aos seus grupos funcionais, primariamente grupos COOH e OH fenólicos (SCHNITZER et al., 1972; PAIM

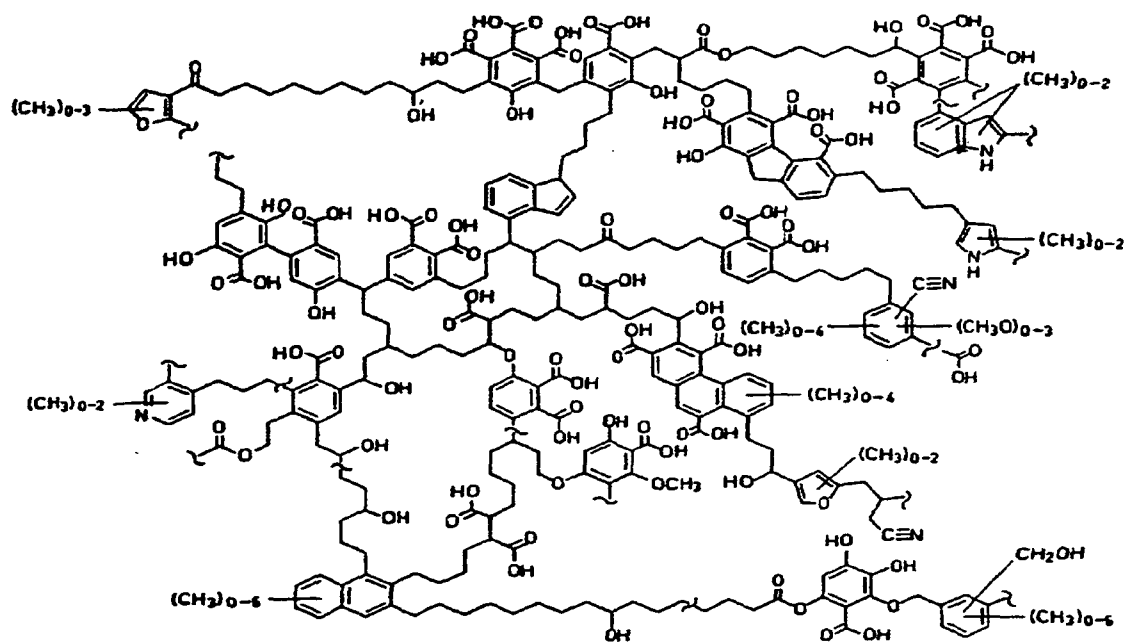
et al., 1990; SCHULTEN et al.,1993). Estima-se que cerca de 25% dos AH ocorrem na forma de grupos funcionais.

Huminas são compostos do HU insolúveis em ácidos e bases fortes, devido às fortes ligações com minerais. Uma vez quebradas, as ligações passam a ser solúveis em meio alcalino. Podem ser também extraídas pela decomposição de material mineral com ácido sulfúrico e fluorídrico (PAIM et al., 1990).

De acordo com dados da literatura (SCHNITZER, 1978), aparentemente as frações de ácido fúlvico e humina seriam estruturalmente semelhantes ao ácido húmico, diferindo apenas no peso molecular, no teor de grupos funcionais e na composição elementar.

Existem na literatura muitas propostas de estruturas para os AH. Um modelo estrutural do AH proposto por SCHULTEN e SCHNITZER (1993) é apresentado na Figura 1.

Figura 1: Estrutura esquemática proposta para o AH mostrando os diversos grupos funcionais, estruturas aromáticas e alifáticas (SCHULTEN e SCHNITZER, 1993).



Não foi possível ainda uma análise estrutural completa das SH, devido a complexidade das misturas que as compõem. A dificuldade para classificar substâncias húmicas (SH) se deve a sua complexidade, variabilidade e natureza química incerta. Os esqueletos carbônicos das SH são em grande parte aromáticos. Devido a composição da MO original, a proporção de estruturas aromáticas é mais alta em SH de solo, carvão e turfas, e mais baixa em lagos e sedimentos marinhos, onde predominam estruturas alifáticas (RASHID, 1985). Outra evidência recente mostra que estruturas porfirínicas de SH, que eram ditas serem originárias de clorofila de plantas, são também sintetizadas por actinomicetos nos solos (MANGRICH et al., 1998).

Nos solos agrícolas, as SH são consideradas de vital importância para a fertilidade e a produtividade dos mesmos, por apresentarem nutrientes em sua constituição, em uma forma mais solúvel ou disponível para as plantas (KONONOVA, 1966).

As SH possuem grupos funcionais em sua estrutura molecular que lhes conferem excepcional reatividade para complexar metais (STEVENSON, 1982). A influência das SH sobre as propriedades químicas e físicas do solo está relacionada com seu alto poder complexante (complexos em solução e de superfície), o qual por sua vez, é governado principalmente pelo tipo e abundância de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados (SPOSITO, 1989; STEVENSON, 1982). Adicionalmente, estudos têm mostrado que a interação de SH com compostos orgânicos antropogênicos<sup>1</sup> pode ocorrer por meio do efeito hidrofóbico e de interações do tipo Van der Waals, cujas intensidades são influenciadas pela proporção entre a fração aromática e a fração alifática das SH (STUMM, 1992; MURPHY et al., 1994; ALMENDROS, 1995).

As SH e outros compostos orgânicos são freqüentemente encontrados em maiores quantidades em solos e sedimentos enriquecidos por minerais de argila do que em solos pobres em teores de argila. A adsorção em superfícies de argilas estabiliza os materiais húmicos e os protege contra a decomposição química e biológica por longos períodos de tempo (TIPPING & HURLEY, 1992). Evidências experimentais indicam que minerais de argila exercem um efeito catalítico indireto na decomposição da matéria orgânica e nos processos de humificação. (TIPPING & HURLEY, 1992).

---

<sup>1</sup> Antropogênese = estudo das origens e evolução do homem.

A caracterização de SH pode ser realizada por diversas técnicas tais como: análise elementar, espectroscopia no ultra violeta visível (UV-Vis), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por transmitância (T) e por reflectância difusa (DRIFT), ressonância magnética nuclear (NMR), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), difração e fluorescência de raio X, microscopia e difração eletrônica, medidas de peso molecular, análise térmica – termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) dentre outras técnicas (MARTIN-NETO et al., 1991).

No Brasil a caracterização analítica detalhada da MOS é ainda incipiente, ao contrário do que ocorre internacionalmente, onde a caracterização da MOS é efetuada de uma forma mais intensa com o uso das técnicas acima mencionadas (BEYER, 1996; CHESHIRE e McPHAIL, 1996; PRESTON, 1996; CELI et al., 1997; SCHULTEN e SCHNITZER, 1997; WILCKEN et al., 1997; RIVERO, et al., 1988; PROVENZANO et al., 1988a), inclusive estudando-se a MOS proveniente de solos brasileiros (LESSA et al., 1996, NOVOTNY et al., 1999) e SH aquáticas (ROCHA, et al., 1999).

### 1.2.3 Vermicompostagem

Em anos recentes, a produção e disposição de restos orgânicos de fontes domésticas, industriais e da agricultura têm causado um crescente aumento dos problemas econômicos e ambientais. Muitos desses resíduos contém consideráveis quantidades de contaminantes orgânicos e inorgânicos, tais como: metais pesados, pesticidas, hidrocarbonetos



aromáticos e compostos de enxofre bem como detritos patogênicos humanos e de animais.

A compostagem é um processo dirigido e relativamente rápido de transformação da matéria orgânica não humificada em SH estabilizadas, com propriedades e características completamente diferentes do material que lhe deu origem (ADANI, et al., 1999). Na natureza, essa estabilização ou humificação se dá em prazo indeterminado ocorrendo de acordo com as condições em que ela se encontra (KIEHL, 1985).

Desde 1978, tem crescido o interesse em aperfeiçoar um método para o processamento de resíduos orgânicos, utilizando a minhoca como um agente promotor da degradação (EDWARDS et al., 1996).

A vermicompostagem é uma tecnologia na qual se utilizam as minhocas para digerir a matéria orgânica, provocando sua degradação e transformação. A minhoca trabalha cavando galerias no solo ou no composto, afastando e consolidando as paredes do canal, ou então, engolindo partículas e triturando no tubo digestivo, pelo efeito das contrações. Na vermicompostagem não se emprega revolvimento mecânico do material, ficando esse por conta das minhocas. Esta, ingere e digere os resíduos orgânicos produzindo excrementos com forma especial, os quais recebem o nome de coprólitos. Esse material dejetado encontra-se em estado mais avançado de decomposição e transformação, o que proporcionará um aumento na velocidade do processo de estabilização da MO (PEIXOTO, 1988).

A ação das minhocas no composto é mais mecânica que biológica; o revolvimento e a aeração do composto, bem como a trituração dos resíduos

orgânicos que passam pelo trato digestivo dos oligoquetos é um processo mecânico. O efeito bioquímico está na decomposição e transformação da matéria orgânica pelos microrganismos existentes nos intestinos das minhocas, de onde os resíduos saem mais concentrados em nutrientes essenciais e em formas mais assimiláveis pelas plantas.

Tradicionalmente a vermicompostagem tem sido feita a partir de esterco de animais, principalmente bovinos. Com a crescente produção de outros tipos de resíduos orgânicos como lodo de esgoto, resíduos da atividade agrícola, resíduos da indústria de alimentos ou outros, a vermicompostagem surge como alternativa para seu processamento, prevenindo a poluição e ainda produzindo fertilizantes orgânicos (OROZCO, et al., 1996; GUIMARÃES, 1997; SANCHEZ-MONEDERO, et al., 1999, GHOSH, et al., 1999; NOGALES, et al., 1999, MANGRICH et al., 2000). Para se estudar mais rigorosamente estes resíduos compostados e/ou vermicompostados, e suas respectivas SH, utilizam-se várias técnicas espectroscópicas (EPR, FTIR por T e por DRIFT, UV-Vis.), térmicas (TG e DSC) e químicas (C, H, N) (HERNANDEZ et al., 1993; MIKKI, et al., 1997; BERNAL, et al., 1998; PROVENZANO et al., 1998a; PROVENZANO et al., 1998b; LANDGRAF et al., 1998; ELVIRA et al., 1998; SANCHEZ-MONEDERO et al., 1999; GONZALEZ-VILA et al., 1999; HSU e LO, 1999).

#### 1.2.4 Resíduos orgânicos potencialmente utilizados como substratos na vermicompostagem

Historicamente, o homem é gerador de grande quantidade de resíduos orgânicos, sejam esses de sua alimentação ou de seus dejetos. Até algum

tempo atrás a própria natureza encarregava-se de reciclá-los, mas com o advento da industrialização em função da necessidade de gerar uma quantidade maior de alimentos e outros bens de consumo devido ao crescimento populacional, hoje vivemos uma situação onde a natureza já não tem a capacidade de reciclar todos os resíduos orgânicos que são lançados ao meio ambiente.

Dessa forma, para que o homem viva em harmonia com o seu meio, é necessária uma maior conscientização da necessidade de direcionar os resíduos produzidos, para que, adequadamente tratados, esses não venham a constituir fontes de contaminação ao meio ambiente.

Da conscientização do problema gerado pelo acúmulo de resíduos derivados da atividade humana no meio urbano e rural, iniciada na década de 60 em vários países, surgiu, na década de 70, em nosso país, a necessidade de adotar práticas adequadas para o descarte dos resíduos produzidos pela agroindústria álcool-açucareira, destacando-se dentre eles a produção de vinhaça. Na década de 80, surge a necessidade de remediar a produção de resíduos urbanos e industriais, com maior ênfase para o lodo de esgoto e o lixo urbano devido aos problemas gerados pela crescente população e pelo acúmulo em ambientes como o solo e os aquíferos. Na década de 90, os dejetos de animais e de frigoríficos, dentre outros resíduos surgidos da necessidade de diversificação de produção de alimentos, deixam de ter ênfase como fertilizantes orgânicos e começam a ser visualizados como fonte potencial de poluição. O solo começa então a ser estudado como receptor de resíduos orgânicos. A transformação destes resíduos, através da capacidade

de ciclagem do solo, é proporcionada pela ampla diversidade de espécies microbianas e de vias metabólicas que se encontram no solo (NAHAS, 1993).

Quando bem manejados, os resíduos orgânicos podem vir a ser importante fonte de nutrientes para as plantas, e utilizados na produção agropecuária como melhoradores da estrutura física, química e biológica do solo.

GUIMARÃES (1997) caracterizou através de análises químicas, térmicas e espectroscópicas diferentes AH extraídos de vermicompostos produzidos pela minhoca *Eisenia fetida* tendo como substrato esterco bovinos, caprinos, coelhos e ovinos observando diferentes propriedades nos mesmos. A autora concluiu que dentre vários fatores, as diferenças encontradas foram função da diversidade alimentar e dos diferentes microrganismos encontrados nos sistema digestivo dos animais. Estes resultados indicam a possibilidade de estudos futuros sobre recomendações de vermicompostos para situações específicas (HASSE, 1998; MANGRICH, 2000).

#### 1.2.5 Produção de vermicompostos na Região Metropolitana de Curitiba (PR)

A produção de húmus de minhoca na região metropolitana de Curitiba iniciou-se na década de 80, com um pequeno lote de *Eisenia fetida* trazidas do Rio Grande do Sul por produtores curitibanos. O auge da produção de vermicomposto, segundo a EMATER (1997), ocorreu no período entre 1993 e 1996. Atualmente a produção de vermicomposto na região metropolitana de Curitiba atinge uma produção mensal de aproximadamente 200 toneladas. A

produção mensal não é fixa, devido à falta de disponibilidade de substrato alimentar para as minhocas, visto que a maioria dos minhocultores utiliza somente esterco de bovino cujo preço é considerado alto. Outras dificuldades são as condições climáticas, principalmente o excesso de umidade em alguns períodos do ano. Segundo COINBRA (1998), a comercialização do vermicomposto produzido na região metropolitana é destinada à jardinagem, horticultura e fruticultura, sendo que o preço da tonelada varia de R\$ 80,00 a R\$ 150,00 (HASSE, 1998).

#### 1.2.6 Métodos espectroscópicos

A utilização de métodos espectroscópicos, até então somente usados por profissionais das áreas de Engenharia, Física, Química, dentre outras, na caracterização de materiais essencialmente agrônômicos vêm de encontro às características da agricultura deste final de século. A necessidade de se trabalhar integrando várias áreas do conhecimento, obtendo-se assim informações complementares a respeito dos materiais estudados na área de Agronomia, é pressuposto necessário para se chegar à sustentabilidade dos sistemas agrícolas.

##### 1.2.6.1 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), é uma técnica bastante sensível, não destrutiva, e diz respeito à detecção de

elétrons desemparelhados de uma amostra, em fase líquida ou sólida, e à caracterização de seu ambiente químico (NAKAGAKI, et al., 1997).

A EPR (do inglês “electron paramagnetic resonance”) é um ramo da espectroscopia na qual a radiação, na frequência de microondas, é absorvida por moléculas, íons ou átomos possuindo elétrons com spins desemparelhados (centros paramagnéticos). Substâncias diamagnéticas, ou seja aquelas que não possuem elétrons desemparelhados, não podem ser detectadas por EPR, e portanto não interferem nos experimentos envolvendo substâncias paramagnéticas. Por não haver a necessidade de grandes quantidades de amostras os experimentos realizados em Banda-X (frequência em torno de 9,5 GHz) utilizam tubos de quartzo de 3 mm de diâmetro que são preenchidos com cerca de 20 mm de altura de amostra. É uma técnica extremamente sensível e sob condições favoráveis o limite de detecção para centros paramagnéticos encontra-se no intervalo de  $10^{11}$  a  $10^{12}$  spins  $g^{-1}$ , o que equivale à parte por bilhão (GOODMAN e HALL citados por NOVOTNY, 1997)<sup>2</sup>.

A espectroscopia de EPR tem sido utilizada no estudo de SH. Além da quantificação e identificação de radical livre orgânico (RLO), a espectroscopia de EPR pode fornecer outros parâmetros espectroscópicos como o fator  $g$ , largura de linha e saturação de potência do sinal do radical livre que podem dar informações detalhadas sobre as SH (MARTIN-NETO et al., 1994)

O valor de  $g$  pode ser calculado a partir da posição da linha de ressonância no espectro:

---

<sup>2</sup> GOODMAN, B.A e HALL, P. L. 1994. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: WILSON, M.J. (Ed.) **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. London : Chapman & Hall. p. 173-225.

$$g = h \cdot \nu / \beta_e \cdot H$$

Haverá transição entre dois estados de spin quando a frequência ( $\nu$ ) da radiação de microondas satisfaz a equação:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g\beta_e H$$

$h$  = constante de Planck;

$\beta$  = magneton de Bohr;

$H$  = campo magnético efetivo;

$\nu$  = frequência;

$g$  = fator de proporcionalidade;

Em compostos contendo átomos leves, como radicais livres orgânicos (RLO), o valor de  $g$  é próximo ao  $g$  do elétron livre ( $g_e = 2,0023$ ), na faixa de 2,0020 a 2,0060. Em espécies químicas constituídas por átomos paramagnéticos mais pesados, como os dos íons dos metais de transição, os acoplamentos spin-órbita são maiores e os valores de  $g$  sofrem uma variação maior (GUIMARÃES, 1997).

Um outro parâmetro do espectro de EPR, a constante de interação hiperfina ( $A$ ), é medida em Gauss (G), como a distância entre as linhas de absorção nas quais se divide a linha única desde que não ocorra interação entre o momento magnético do elétron desemparelhado e o núcleo do átomo. O número de linhas da interação hiperfina é dado pela multiplicidade dos estados de spin nuclear :  $(2I + 1)$  (GUIMARÃES, 1997).

### 1.2.6.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em Química do solo

As análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) têm sido usadas nos estudos de macromoléculas orgânicas complexas como as SH (Schnitzer, 1971; Stevenson, 1982; Inbar et al., 1989) e para identificar grupos funcionais em SH, como ácidos carboxílicos, aminas, amidas, grupos alifáticos e grupos hidroxilas (PAIN, 1990). Desta forma, permite-se obter valiosas informações sobre a natureza e posição dos grupos funcionais nos ácidos húmicos (AH) das mais diversas origens. Tem sido usada também para avaliações dos efeitos dos extratores químicos utilizados e o grau de pureza alcançado através dos processos de purificação. Outras aplicações da técnica espectroscópica estão relacionadas com a investigação de possíveis trocas nas estruturas químicas das SH e na indicação de interações com pesticidas, metais e argilas nos ambientes aquáticos, terrestres e na investigação de solos in situ (Chen et al., 1977; Senesi et al., 1989.; Martin-Neto et al. ,1994; Arocena et al. 1995).

Os problemas associados com o método por transmitância (T) onde se faz o uso de pastilha prensada são numerosos. O Brometo de Potássio (KBr) é higroscópico e é muito difícil preparar-se uma pastilha completamente livre de umidade. A absorção de água pelo KBr pode resultar no alargamento da banda centrada em 3400  $\text{cm}^{-1}$  devido à formação de pontes de hidrogênio. Observa-se também que as interferências provenientes da absorção de  $\text{H}_2\text{O}$  são diminuídas ao utilizar-se o método DRIFT (STEVENSON, 1982).



As altas pressão e temperatura durante o processo de preparação da pastilha podem alterar as naturezas física e química das SH, como, por exemplo, através da decomposição e ionização dos grupos COOH e dos grupos OH fenólicos (BAES e BLOOM, 1989).

#### 1.2.6.3 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

A técnica de espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) é utilizada para medidas da chamada razão  $E_4/E_6$  das SH (CHEN et al., 1977) ou seja, a razão das absorbâncias entre 465 nm ( $E_4$ ) e 665nm ( $E_6$ ). Este parâmetro tem sido utilizado para a medida do grau de conjugação e/ou condensação dos anéis aromáticos das SH e, logo, do grau de humificação, complementarmente aos dados obtidos por EPR e FTIR (KONONOVA, 1966; CHEN et al., 1977; SCHNITZER et al., 1978.; BRAVARD et al., 1991; MARTIN-NETO et al., 1991).

A razão  $E_4/E_6$  é governada principalmente pelo peso molecular médio e tamanho das cadeias que constituem o AH (KONONOVA, 1966).

#### 1.2.7 Análise térmica – análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Existem poucos dados termoanalíticos sobre HU e SH deles derivados (LAMIN, 1996), devido provavelmente à baixa resolução das curvas. Encontra-se na literatura, no entanto, muitos estudos sobre análise térmica de frações de AH do solo onde se pode verificar teor de cinzas e de MO ,dentre outras informações, as quais seriam impossíveis pelo processo

tradicional de combustão (SCHULTEN et al., 1993a; SORGE et al., 1994; SCHULTEN et al., 1995a; WILCKEN et al., 1997; PROVENZANO, et al., 1998a; PROVENZANO, et al., 1998b; MANGRICH, 2000).

### 1.2.8 Análise elementar

A análise elementar é considerada uma das determinações mais confiáveis que pode ser efetuada em SH. As quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio são determinadas freqüentemente. A estimativa da quantidade de oxigênio, obtida por diferença, é válida para AH (STEVENSON, 1982).

As características físicas e químicas de AH extraídos de diferentes localidades dependem de muitos fatores, dentre os quais pode-se citar a procedência do material original, condições climáticas (zona tropical, subtropical, moderada ou fria), acidez e o grau de umidade do solo, podendo variar em relação à composição elementar (KONONOVA, 1966; SCHNITZER et al., 1972). Desta forma, o percentual de carbono estaria na faixa de 45 a 65 g.100g<sup>-1</sup> (%), a de oxigênio entre 30 e 48 g.100g<sup>-1</sup>, a de nitrogênio entre 2 e 6 g.100g<sup>-1</sup> e hidrogênio abaixo de 5 g.100g<sup>-1</sup> (KONONOVA, 1966). Tem sido verificado que 75 % do nitrogênio encontrado nos AH provém de aminoácidos, glicosamidas e compostos heterocíclicos (BREMNER, 1966).

As composições químicas dos AH e AF são diferentes, sendo estes, geralmente mais ricos em O e mais pobres em C e H. Em consequência disso o ácido fúlvico apresenta maior acidez pela maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos (STEVENSON 1982).

A relação C/N é um índice clássico da atividade biótica<sup>3</sup> do solo e diminui, em casos de aporte de material orgânico rico em C, ou aumenta, em casos de aporte de material orgânico rico em N com o grau de decomposição da MOS até estabilizar-se em valores próximos de 10 a 12. As razões atômicas O/C e H/C, por sua vez, são características do grau de transformação da MOS: a alta relação O/C indica elevada transformação sob processos oxidativos, e a baixa relação H/C indica maior aromaticidade das SH. Construindo-se um gráfico da razão H/C versus O/C pode-se classificar as SH de acordo ao grau de transformação destas (PAIM et al., 1990).

### 1.2.9 Análises Multivariadas

A caracterização de amostras de húmus (HU) e respectivos AH, forneceu um grande número de variáveis. Na análise individual de cada variável (univariada) perde-se as informações da variância total dos dados e de como essas variáveis se intercorrelacionam. O modelo estatístico de métodos multivariados considera a correlação entre essas variáveis permitindo a extração de uma quantidade maior de informações.

A análise de componentes principais (PCA, do inglês “principal component analysis”) é um método exploratório que tem como objetivo separar as informações importantes das redundantes pela redução dos dados a partir da combinação linear das variáveis originais. As novas coordenadas das amostras, no novo sistema de eixos das componentes principais são denominadas de “scores”. Cada componente principal é construída pela

---

<sup>3</sup> Biótico = relativo a bioma; bioma = conjunto de seres vivos.

combinação linear das variáveis originais. Os coeficientes da combinação linear (o peso, ou quanto cada variável antiga contribui) são denominados de “loadings” que são, na realidade, os cossenos dos ângulos entre os eixos originais e o novo eixo (componente principal) (FERREIRA et al., 1999).

Na análise exploratória são examinadas as relações entre as amostras, e entre as variáveis, através de gráficos de “scores” e “loadings” respectivamente, os quais permitem também avaliar a influência de cada variável em cada amostra, encontrando similaridades ou diferenças nos dados (ADAMS, 1995; STENBERG, 1998).

Muitos trabalhos recentes procuram aplicar esse tipo de estratégia para avaliar características intrínsecas à fertilidade do solo e comparar as condições de manejo. Este tipo de análise tem sido usado, por exemplo, para avaliar tipo de manejo de solo na formação de SH (NOVOTNY, 1999), classificar solos de acordo com sua fertilidade (NOLIN, et al, 1989), comparar nutrientes de plantas e solos (NÉMETH, et al., 1993), determinar os fatores que controlam a mineralização de nitrogênio em solos úmidos (GONZÁLEZ-PRIETO et al., 1992), a denitrificação em solos cultivados e não cultivados (HORWATH, et al., 1998) a deterioração de solos semi-áridos pelo uso (QUIROGA, et al., 1998). Também foi utilizada para relacionar propriedades físicas com a formação de turfa, visando melhorar a qualidade do solo (MCCOY, 1998); e constatar que a solução do solo é a principal responsável pela acidificação de solos na região meio-oeste da Suécia (LUNDSTROM, et al., 1998). Outra aplicação interessante foi o estudo dos parâmetros que controlam a atividade de microrganismos benéficos, visando estabelecer um controle biológico (DUFFY, et al., 1997). A PCA tem sido usada também para

verificar diferenças nos parâmetros microbiológicos e químicos em experimentos de longa duração usando lodo biológico como corretivo da fertilidade do solo (JOHANSSON et al., 1999).

Também são empregados outros métodos quimiométricos, dentre os quais, a Rotação Varimax e a Análise Hierárquica de Clusters (HCA, “Hierarchical Cluster Analysis”). Estes dois métodos são, às vezes, utilizados como complementares ao PCA (NOLIN et al., 1989; HORWATH et al., 1998; DUFFY et al., 1997; SCHULTEN, et al., 1992).

### 1.3 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram:

a) Caracterizar através de análises químicas, térmicas e espectroscópicas, seis húmus (HU) comerciais e os respectivos ácidos húmicos (AH) produzidos por vermicompostagem a partir de diferentes substratos. Os substratos utilizados foram esterco bovino provenientes de diferentes locais (B1 e B2), mistura de esterco bovino e ovino (BV), rúmen bovino (RB), restos de frutas, verduras e legumes da CEASA de Curitiba, PR (CC) e lixo urbano (LU);

b) Analisar os resultados obtidos através de métodos multivariados para chegar a uma diferenciação entre os HU comerciais estudados.

## 2 - AMOSTRAS ESTUDADAS, METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS (AH) E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 2.1 AMOSTRAS ESTUDADAS

Os seis húmus (HU) utilizados nesta pesquisa foram produzidos na região metropolitana de Curitiba – PR e adquiridos no comércio agropecuário de Curitiba PR. As informações referentes ao tipo de substrato e espécies de minhocas utilizadas na produção dos HU (Tabela 1) foram obtidas através de visitas realizadas aos locais de produção e em entrevistas com os minhocultores.

Tabela 1: Substratos e espécies de minhocas utilizados na produção dos húmus (HU)

Húmus	Substratos	Minhocas
HUB1	Esterco de bovino*	<i>Eisenia fetida</i>
HUB2	Esterco de bovino*	<i>Eisenia fetida</i>
HUBV	Esterco de bovino e ovino	<i>Eisenia fetida</i>
HURB	Rúmen bovino	<i>Eisenia fetida</i> e <i>Eudrilus eugeniae</i>
HUCC	Resíduos de frutas e verduras da CEASA (Curitiba – PR)	<i>Eisenia fetida</i>
HULU	Lixo orgânico doméstico compostado e peneirado	<i>Eisenia fetida</i>

\* esterco provenientes de diferentes locais.

## 2.2 MÉTODOS

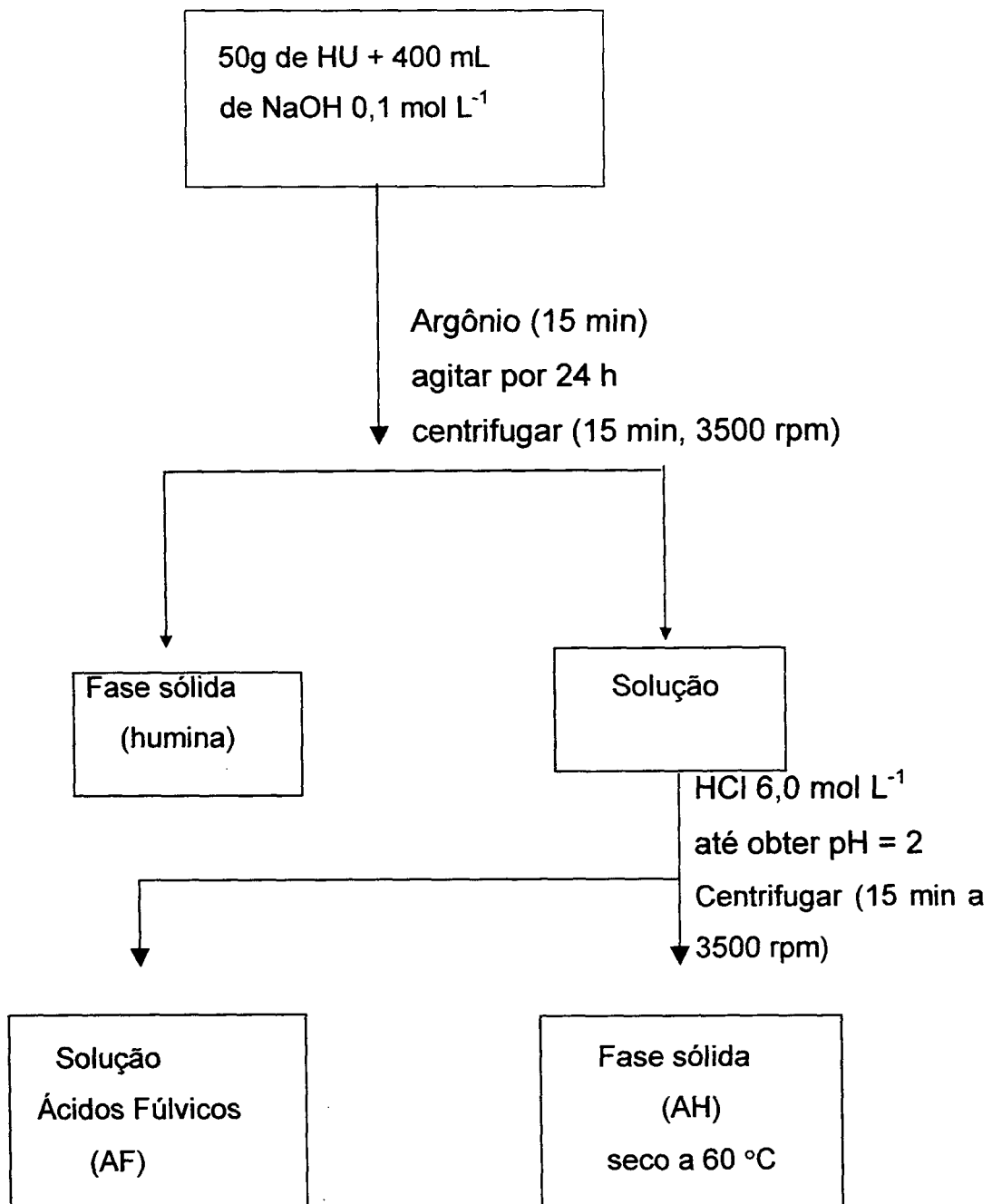
### 2.2.1 Extração de ácidos húmicos (AH)

O processo de extração dos ácidos húmicos (AH) é baseado na solubilidade dos mesmos em meios básicos (insolúveis em meio ácido), diferenciando-os dos ácidos fúlvicos (solúveis em meios ácidos e básicos) e das huminas (insolúveis em meios ácidos e básicos) (SCHNITZER, et al., 1982).

Após secagem, os HU foram reduzidos a pó através de moagem utilizando-se gral e pistilo e peneirados em malha de seda. Os AH foram extraídos dos HU comerciais seguindo a seguinte metodologia: pesou-se 50 g de cada amostra de HU, estas foram colocadas em frascos de polietileno (500 mL) adicionando-se 400 mL de solução extratora NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Passou-se gás argônio nos frascos por 10 minutos e logo após os frascos foram fechados e colocados em agitador mecânico por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse período, as suspensões foram centrifugadas durante 15 minutos a 3500 rpm. O precipitado (humina) foi separado e seco a temperatura ambiente. Ao sobrenadante alcalino foi adicionado HCl 6 mol L<sup>-1</sup> até pH 2,0. Após 24 horas de agitação, a suspensão formada foi novamente centrifugada nas mesmas condições anteriores. O produto (AH) foi seco em banho-maria a aproximadamente 60 °C e em vácuo de trompa d'água. O fluxograma de extração é apresentado na figura 2.



Figura 2: Fluxograma de extração de AH



## 2.2.2. Métodos utilizados para a caracterização das amostras

Os HU e AH respectivos, estudados neste trabalho, foram caracterizados através das seguintes técnicas:

- a) Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR);
- b) Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por transmitância (T) e por reflectância difusa (DRIFT);
- c) Espectroscopia no ultravioleta visível (Uv-Vis);
- d) Análise térmica – análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- e) Análise Química (somente os HU);
- f) Análise Elementar;

### 2.2.2.1 Métodos espectroscópicos

#### 2.2.2.1.1. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram registrados em temperatura ambiente, em espectrofotômetro Bruker ESP 300E operando em banda-X (9,5 GHz) empregando 100 kHz de frequência de modulação. Os valores dos parâmetros de EPR foram obtidos por tratamento e simulação dos espectros experimentais com o auxílio dos programas de computador Win-EPR<sup>R</sup> e SimFonia<sup>R</sup>. Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro Bruker ESP 300E em campo magnético (eixo x) de 5000 Gauss e de 50 Gauss (região do radical livre orgânico – RLO).

Utilizando-se os espectros em 50 G e o espectro, também em 50 G, de uma amostra padrão de quantidade de radical livre orgânico determinada, “Strong Pitch”, foi calculado o número de spins  $g^{-1}$  das amostras estudadas através de tratamento matemático adequado.

#### 2.2.2.1.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) por transmitância (T) e por reflectância difusa (DRIFT)

Os espectros de FTIR por transmitância (T) foram registrados em espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB<sub>100</sub> utilizando-se pastilhas de KBr obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico. Para cada espectro foram acumuladas 32 varreduras com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros de infravermelho por DRIFT foram registrados em espectrômetro Bomem FTIR, modelo DA8. Utilizou-se acessório de reflectância difusa, fonte Global, "beam splitter" de KBr, abertura relativa da fonte de 10 mm, com detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS/MID - 150-7000  $\text{cm}^{-1}$ ). As amostras foram diluídas em KBr (1mg de amostra/50 mg de KBr), trituradas e transferidas para o amostrador. Para cada espectro foram acumuladas 256 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento foi evacuado para reduzir as interferências do vapor de água e do  $\text{CO}_2$  do ambiente.

#### 2.2.2.1.3. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Prepararam-se soluções contendo 2 mg de amostras dissolvidos em 10 mL de  $\text{NaHCO}_3$  0,050 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os espectros de UV-Vis foram registrados em temperatura ambiente, em espectrofotômetro HP 8452 A.

#### 2.2.2.1.4. Análise térmica – análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os termogramas (resultados de TG e DSC) foram registrados em aparelho Netzsch, modelo STA série 409 EP. As amostras foram analisadas em atmosfera estática de ar, obtendo-se os termogramas a uma taxa constante de aquecimento de 8  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sendo o intervalo de temperatura de 20  $^{\circ}\text{C}$  a 950  $^{\circ}\text{C}$ . Para cada análise utilizou-se entre 10 e 20 mg de cada amostra.

A partir dos valores de perda de massa dos HU e AH por análise termogravimétrica foi possível calcular os valores de matéria orgânica e cinzas nos HU e AH em base úmida e seca. Os valores percentuais de MO das amostras foram obtidos subtraindo-se do valor da perda de massa em 948 °C o valor de umidade a 130 °C. Os valores de cinzas contidos nos materiais em estudo foram obtidos subtraindo-se de 100% o valor percentual em 948 °C da TG. Para os valores de MO e cinzas em base seca, multiplicou-se os respectivos valores em base úmida por um fator de correção. Este fator é dado pela razão entre 100 e a soma de MO e cinzas em base úmida.

#### 2.2.2.2. Análise química

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Solos e Nutrição Florestal (LANARV) do Centro Nacional de Pesquisas de Florestas (CNPFF) da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) seguindo metodologia descrita em KIEHL, 1985.

#### 2.2.2.3. Análise elementar (C, H, N)

As análises de C, H, N foram realizadas pela EMBRAPA SOLOS, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro – RJ.

#### 2.2.2.4. Análise dos Dados

Os dados obtidos com o auxílio das técnicas, com exceção de Uv Vis e Análise elementar, mencionadas no item 2.2.2. foram processados em

computador PC e convertidos em formato ascii empregando o software Origin. Para as interpretações quimiométricas foi utilizado o software Matlab com funções desenvolvidas neste ambiente e funções do PLS-toolbox.

#### 2.2.2.4.1. Tratamento dos Dados

Os espectros de EPR a 50 Gauss foram normalizados com a finalidade de reduzir as diferenças entre os espectros que não estão relacionadas com a composição química das amostras, como por exemplo, quantidade e empacotamento de amostra. O espectro foi normalizado dividindo cada intensidade espectral pela raiz quadrada da soma dos quadrados de todas as intensidades. Isto corresponde a multiplicar cada valor da intensidade por uma constante, que é diferente para cada espectro (MALINOWSKI e HOWERY, 1996).

Os espectros de infravermelho foram transformados pelo procedimento de alisamento e/ou diferenciação. O cálculo da derivada foi empregado para reduzir as diferentes variações entre os espectros associados com a variação na linha de base e o alisamento para reduzir os efeitos de ruídos. Para estes tratamentos foi empregado o algoritmo de Savitzki-Golay com ajuste quadrático (SAVITZI e GOLAY, 1996)

Outra transformação empregada nos espectros de infravermelho foi a correção do fator multiplicativo do sinal (MSC). Esta correção originalmente foi desenvolvida para corrigir as variações do espalhamento da luz para as medidas de reflectância difusa no infravermelho próximo (NIR, do inglês "Near Infrared").

O espalhamento para cada amostra é estimado em relação ao de uma amostra de referência (que neste caso foi o espectro obtido pela média das amostras). Cada espectro da amostra é corrigido de forma que todas amostras tenham o mesmo nível de espalhamento da amostra referência. Essa correção assume que o coeficiente de espalhamento é o mesmo para todos os comprimentos de onda. As variações do espalhamento devido às variações químicas são ignoradas. A versão MSC é baseada num simples modelo linear (MARTENS e NAES, 1996).

$$x = a + b x' + e$$

$x$  simboliza o espectro da amostra;

$x'$  simboliza o espectro da amostra referência (o espectro médio);

“ $a$ ” idealmente representa as informações químicas em  $x$ ;

“ $e$ ” são os resíduos. Para cada amostra  $a$  e  $b$  são estimados pela regressão dos mínimos quadrados.

O espectro corrigido  $x_c$  para cada comprimento de onda é calculado:

$$x_c = (x - a) / b$$

#### 2.2.2.4.2. Análise dos Componentes Principais (PCA)

Análise dos componentes principais é um método estatístico, o qual reduz os dados multivariados pela transformação em Componentes Principais (CP). A rotina matemática reduz o número de variáveis pelo cálculo de novas variáveis que são a combinação das variáveis originais chamadas de

componentes principais (CP). Os coeficientes da combinação linear (pesos) são denominados de “loadings” e representam a contribuição relativa das variáveis originais para cada CP, são os cossenos dos ângulos entre os eixos originais (CP).

Como já citado, a Análise de Componentes Principais é um meio útil de simplificar a série de dados. Pelo emprego das componentes principais pode-se utilizar gráficos com duas ou três dimensões para distinguir grupos de amostras com dados de alta dimensionalidade. Deste modo pode-se avaliar as tendências naturais de agrupamentos da série de dados pelo uso do PCA e gráficos dos “scores” e “loadings” dos fatores.

Existem muitas maneiras para encontrar-se similaridades ou diferenças nos dados. Um método comum é usar gráfico bidimensional ou tridimensional, para discriminar grupos de dados em tais gráficos. A construção de modelos que isolam grupos ou classes dos dados de acordo com propriedades multivariadas é conhecido como classificação (FERREIRA, et al., 1999; ADAMS, 1995).

#### 2.2.2.4.3. Análise de “Clusters”

A análise de “clusters” tem como objetivo agrupar os dados de forma a permitir identificar semelhanças entre as amostras. Existem diversas abordagens, no entanto o método mais comum é a classificação hierárquica, em que as amostras são agrupadas por semelhanças através de uma classificação taxonômica, sendo representadas em gráfico com estrutura em árvore, o dendrograma, que é construído através dos cálculos de distâncias



entre as amostras. Nestes gráficos os comprimentos das ramificações são proporcionais as distâncias entre os agrupamentos. Estes comprimentos estão relacionados com as similaridades entre as amostras.

Uma maneira de expressar similaridade é calcular a distância entre as amostras, considerando a distância ou similaridade equivalentes. A transformação das variáveis medidas para componentes principais e a seleção da distância métrica define a distância entre as amostras no espaço e fornece uma medida quantitativa da similaridade. Para esta análise de “clusters” foi empregado o algoritmo da média-K, a medida de distância entre as amostras, conhecida como distância de Mahalanobis (ADAMS, 1995).

## CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

Os espectros a 5000 Gauss e a 50 Gauss dos HU e AH estudados neste trabalho encontram-se nas figuras 3, 4, 5 e 6.

Nas tabelas 2 e 3 são apresentados os parâmetros de EPR relativos aos espectros de HU e AH.

Figura 3: Espectros de EPR de HU a 5000 G

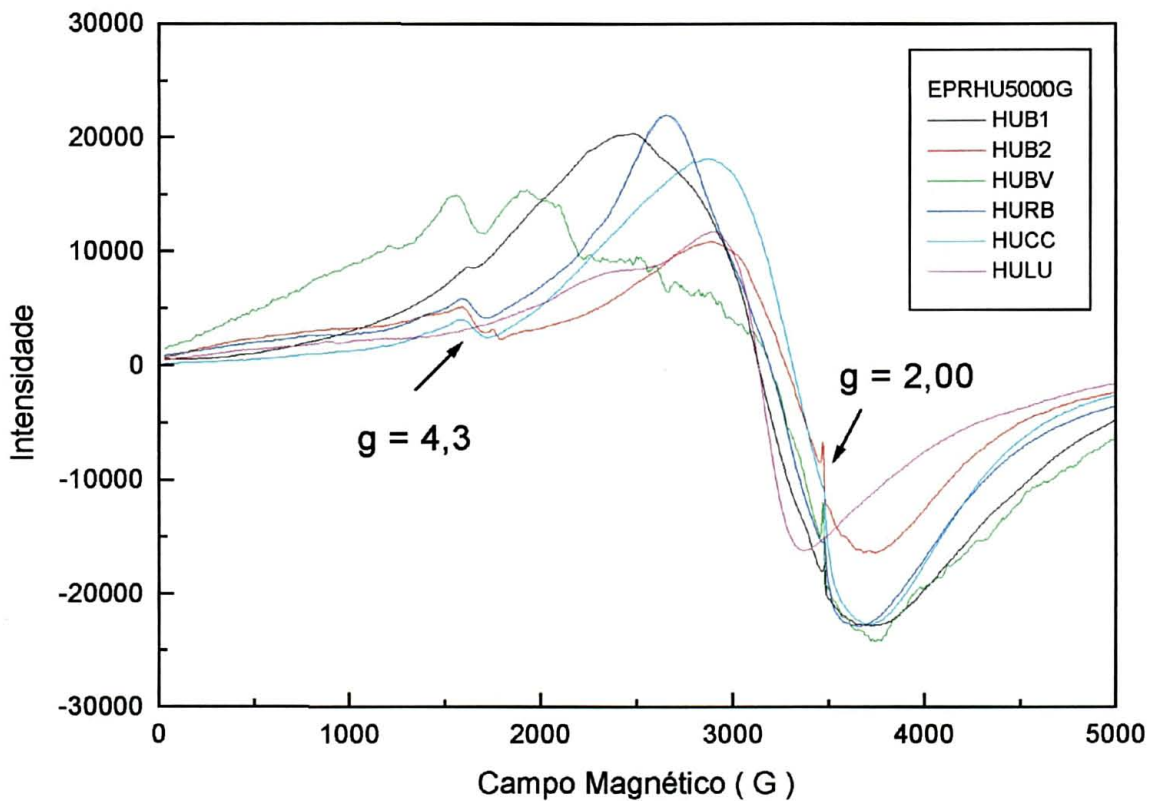


Figura 4: Espectros de EPR de HU a 50 G

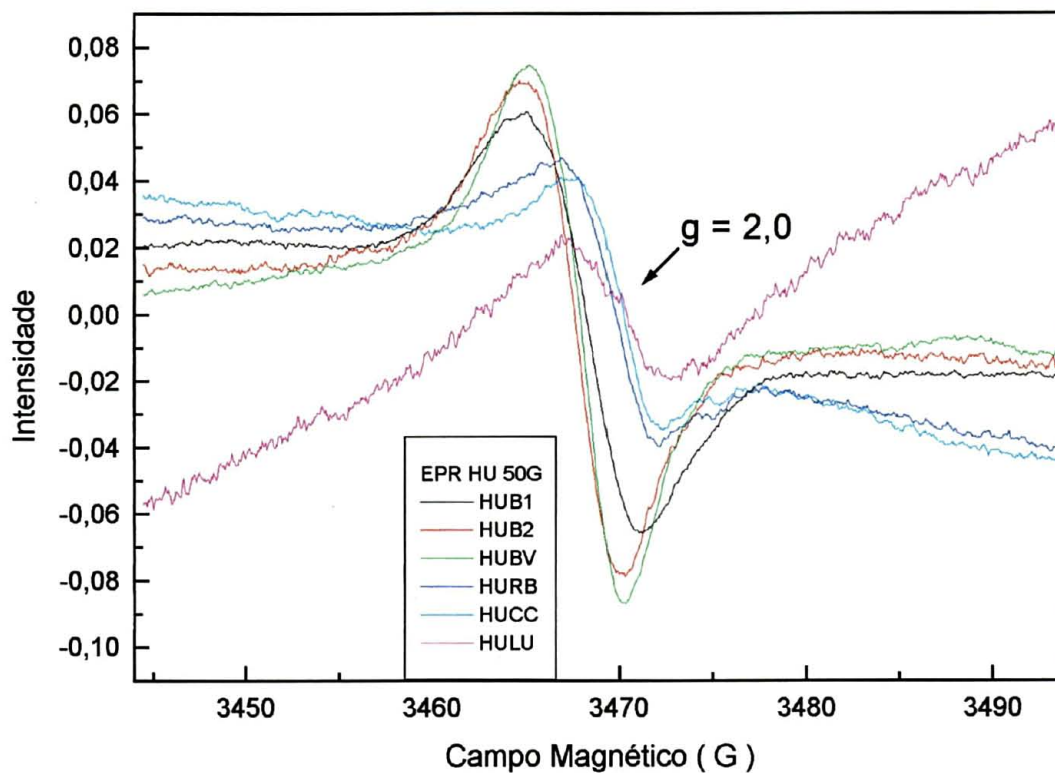


Tabela 2: Parâmetros de EPR das amostras de HU estudadas e concentração de radicais livres (RLO)

HU	RLO (Spins g <sup>-1</sup> )	Fe <sup>+3</sup> (g-fator)
HUB1	1,42 e17	2,2; 2,7; 3,2; 4,3
HUB2	6,76 e16	2,1; 3,9; 4,3; 5,0
HUBV	5,48 e16	2,1; 2,6; 3,2; 3,5; 4,3; 5,7
HURB	1,17 e16	2,1; 2,2; 2,4; 2,8; 3,0; 4,3; 5,0
HUCC	1,01 e16	2,1; 4,3
HULU	4,18 e 16	2,2; 2,8; 5,6; 7,6

Figura 5: Espectros de EPR de AH a 5000 G

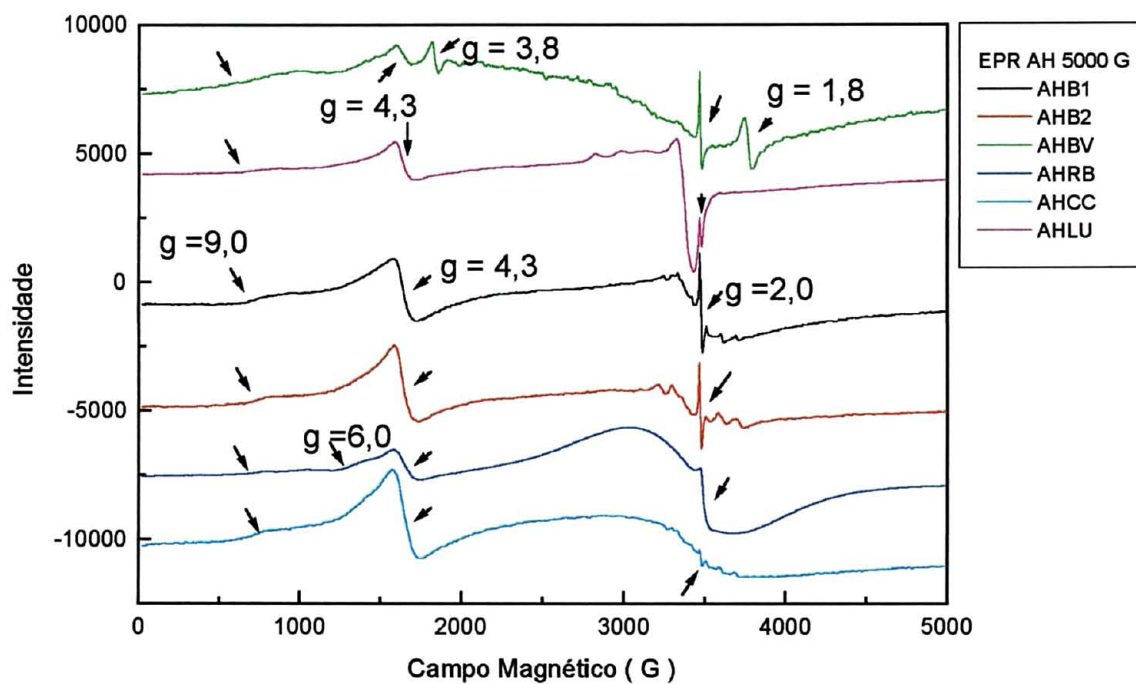


Figura 6: Espectros de EPR de AH a 50 G

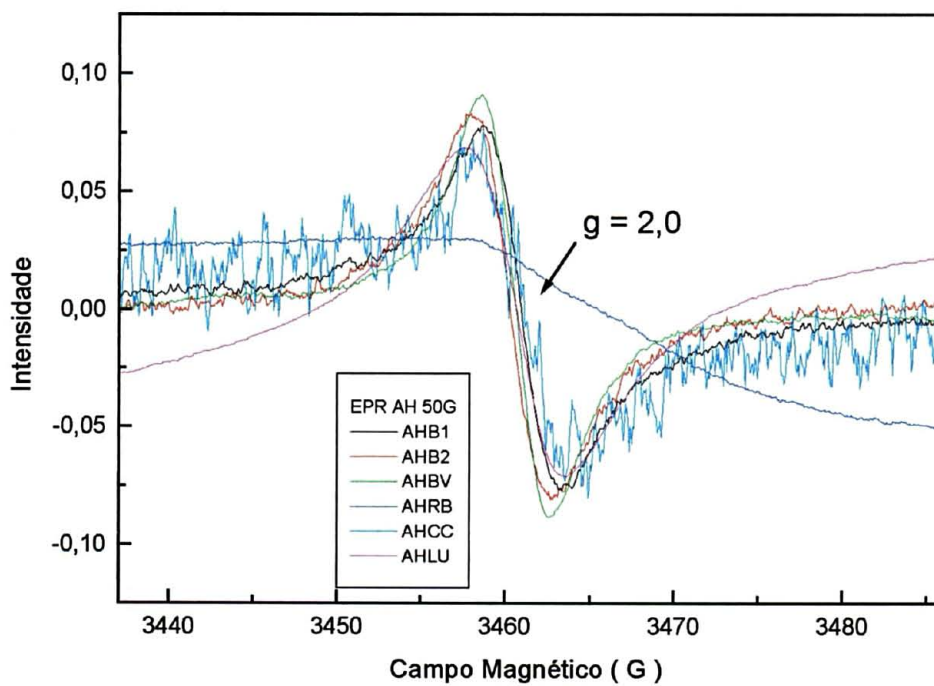


Tabela 3: Parâmetros de EPR das amostras de AH estudadas e concentração de radicais livres (RLO)

AH	RLO spins g <sup>-1</sup>	Fe <sup>3+</sup>		VO <sup>2+</sup>			Cu <sup>2+</sup>			Mn <sup>2+</sup>			
		g	g <sub>  </sub>	g <sub>⊥</sub>	A <sub>  </sub>	A <sub>⊥</sub>	g <sub>  </sub>	g <sub>⊥</sub>	A <sub>  </sub>	A <sub>⊥</sub>	A <sub>NL</sub>	<g>	<A>
AHB1	3,44 e 16	4,3; 9,0	1,935	1,975	175	65						2,0	90,0
AHB2	2,03 e16	4,3; 9,0										2,0	90,0
AHBV	5,68 e16	1,8; 3,8; 4,3; 4,8; 5,9; 7,0; 9,0											
AHRB	3,05 e17	2,1; 4,3; 5,0; 6,0; 6,6; 9,0											
AHCC	6,30 e15	4,3;9,0										2,0	90,0
AHLU	1,17 e16	4,3; 9,0					2,275	2,05	160	20,0	16,0	2,0	90,0

g<sub>||</sub>, g<sub>⊥</sub> e <g> correspondem ao g – fator do elétron paralelo, perpendicular e isotrópico, respectivamente; A<sub>||</sub>, A<sub>⊥</sub> e A<sub>NL</sub> correspondem às constantes de interação hiperfinas em unidades de 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> paralelo, perpendicular e perpendicular para CuN, respectivamente.

Observa-se que todos os espectros de HU apresentam uma linha larga de absorção, na região de g ~ 2,0, atribuída a sais de Fe<sup>3+</sup> e óxidos de Fe<sup>3+</sup> (Figura 3).

As amostras de HU, com exceção de HULU, apresentaram ressonância em g = 4,3, (Tabela 2) indicando a presença de íons Fe<sup>3+</sup> de spin alto em sítios octaédricos e/ou tetraédricos com alta distorção rômica,  $\lambda = E/D = 0,33$  onde E é o parâmetro de distorção rômica e D é o parâmetro de distorção axial (MANGRICH, 1998).

Na amostra HUB1, apesar de apresentar uma largura de linha (g ~ 2,0) para Fe<sup>3+</sup> maior, ainda se verifica g = 2,7 e g = 3,2 que indicam íons Fe<sup>3+</sup> de

spin alto em sítios octaédricos e/ou tetraédricos tendendo à axialidade ( $E/D \sim 0,15$ ).

Na amostra HUB2 os valores de  $g = 3,9$  e  $g = 5,0$  indicam a presença de íons  $Fe^{3+}$  de spin alto em sítios octaédricos e/ou tetraédricos com distorção rômica tendendo a axial ( $E/D \leq 0,22$ ).

As amostras HUBV e HURB apresentam a linha larga com  $g \sim 2,0$  menos pronunciada, mas apresentam diversos valores de  $g$  que indicam a presença de íons  $Fe^{3+}$  de spin alto em sítios octaédricos e/ou tetraédricos com distorção rômica tendendo a axial ( $E/D < 0,22$ ).

Todos os espectros de AH (Figura 5) apresentam ressonância em  $g = 4,3$  e  $g = 9,0$  atribuída a íons de  $Fe^{3+}$  de spin alto em sítios octaédricos e/ou tetraédricos com alta distorção rômica, com parâmetro  $E/D = 0,33$  (MANGRICH, 1998).

O conteúdo de  $Fe^{3+}$  com ressonância em  $g = 4,3$  e  $g = 9,0$  aparentemente é menor para os HU quando são comparados com os respectivos espectros de AH. Observa-se que a linha de ressonância em  $g = 4,3$  é mais discreta para todos os espectros de HU (com exceção de HUBV) comparado com os espectros de AH, indicando assim que, nos HU, a maior parte do ferro deve pertencer a estruturas inorgânicas que foram eliminadas no processo de extração dos AH (Figuras 3 e 5).

A amostra AHB1 indicou a presença de complexos de vanádio, sob a forma de  $VO^{2+}$  com ligantes oxigenados conforme indicam os parâmetros  $g_{\parallel} = 1,935$ ,  $g_{\perp} = 1,975$ ,  $A_{\parallel} = 175$  e  $A_{\perp} = 65$ , a partir dos quais calculou-se  $\langle g \rangle = 1,962$  e  $\langle A \rangle = 101,67$ , utilizando a fórmula  $(2\perp + \parallel)/3$  (SENESI, 1990).

As amostras AHB1, AHB2, AHCC e AHLU possuem complexos de  $Mn^{2+}$  em estruturas de esfera externa e  $Fe^{3+}$  em sítios de complexação com simetria rômica (GOODMAN e HALL, 1994). A figura 7 mostra estes parâmetros em 2ª derivada do espectro da amostra AHCC.

Figura 7: Detalhe de  $Mn^{2+}$  e g de 4,3 e 9,0 de  $Fe^{3+}$  no espectro de EPR em 2ª derivada de AHCC em 5000 G

A amostra AHBV apresenta alto valor de número de spins  $g^{-1}$  e valores de  $g = 1,8; 3,8; 4,3; 4,8; 5,9; 7,0$  e  $9,0$ , indicando presença de  $Fe^{3+}$  em três sítios de complexação. Para  $\lambda = E/D = 0,06$  observa-se valores de  $g = 1,8; 5,9$  e  $7,0$ ; para  $\lambda = E/D = 0,18$  observa-se valores de  $g = 3,8$  e  $4,8$  e para  $\lambda = E/D = 0,33$  observa-se valores de  $g = 4,3$  e  $9,0$  (MANGRICH, 1998).

A amostra AHRB foi a única a apresentar parâmetro de EPR correspondente a complexos de  $Fe^{3+}$  porfirina, com  $g = 6,0$  (GOODMAN e HALL, 1994).

Para a amostra AHLU detectou-se, também, cobre divalente formando complexos de campos ligantes fraco (coordenação com oxigênios, figura 8) e forte (coordenação com estruturas porfirínicas, figura 9). Na figura 7 observa-se o detalhe da interação  $Cu^{2+}$ -O devido a 4 linhas entre 2700 e 3300 G, com valor de  $A_{//} = 160$ , e na figura 8 observa-se o detalhe da interação  $Cu^{2+}$ -N devida as 9 linhas entre 3300 e 3460 G, com valor de  $A_{NL} = 16$  (SENESI, 1990). Este é um aspecto interessante da técnica pois o cobre divalente formando complexos de campos ligantes fraco e forte em termos agronômicos significa que este  $Cu^{2+}$  apresenta-se disponibilizado às plantas

de uma forma mais lábil quando ligado aos oxigênios e também poderá ser uma fonte de  $\text{Cu}^{2+}$  em longo prazo quando ligado aos nitrogênios.



Figura 8: Detalhe de  $\text{Cu}^{2+}$  ligado a Oxigênio no espectro de EPR de AHLU em 1324 G

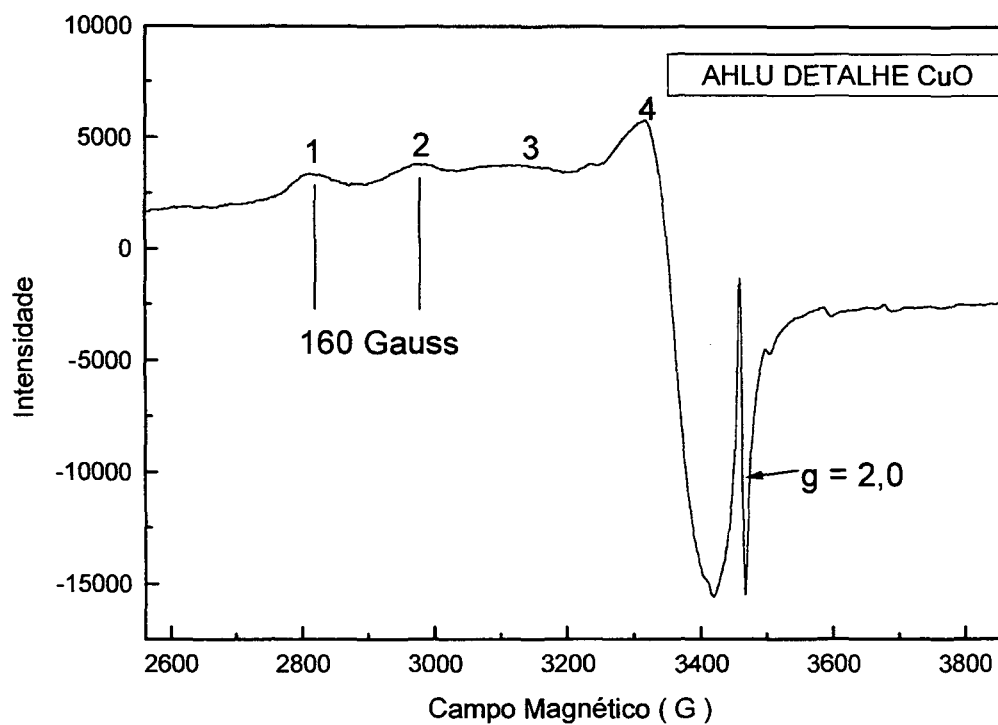
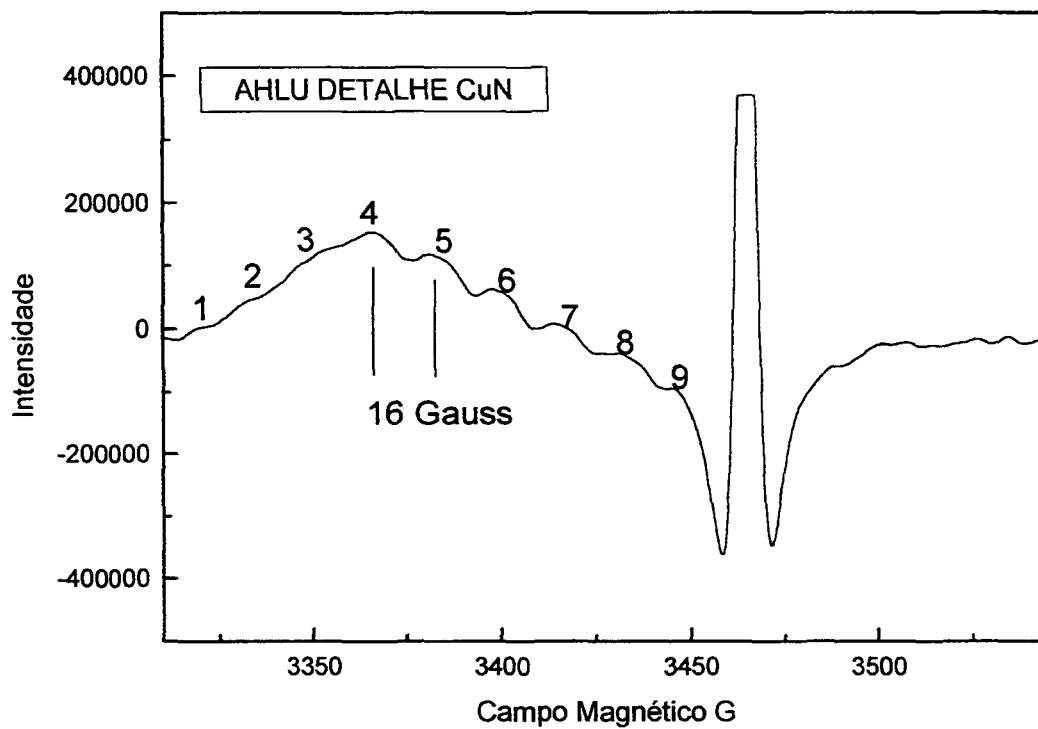


Figura 9: Detalhe de  $\text{Cu}^{2+}$  ligado a Nitrogênio no espectro de EPR de AHLU a 235 G



Os espectros de HU (com exceção de HULU) e os espectros de AH, obtidos na faixa de campo de 0 a 5000 G, apresentaram uma linha de absorção de radical livre orgânico em  $g \sim 2,0$ , que pode ser melhor observada nos espectros a 50 G (Figura 4 e 6). Não se observou banda em  $g \sim 2,0$  na amostra HULU no espectro em 5000 G, mas ao expandir-se a região de  $g \sim 2,0$  no espectro a 50 G, verificou-se o sinal de radical livre, porém, menos intenso que nos demais HU.

Utilizando-se os espectros em 50 G e o espectro, também em 50 G, de uma amostra padrão de quantidade de radical livre orgânico determinada, “Strong Pitch” com,  $3,6667 \times 10^{15}$  spins  $\text{cm}^{-1}$ , foi calculado o número de spins  $g^{-1}$  das amostras estudadas através de tratamento matemático adequado.

Nos espectros a 50 G, em campo magnético de 3335 a 3485 G, verificou-se que as intensidades da absorção de radical livre orgânico em  $g \sim 2,0$  variaram dentre os HU e AH estudados. Os valores de spins  $g^{-1}$  não se correlacionam diretamente entre os HU e AH pois no processo de extração dos AH ocorre a extração de orgânicos e inorgânicos que estão presentes nas amostras de HU.

Com relação aos HU, o HUB1, o HUB2 e o HUBV são os que apresentaram sinais mais intensos nesta região. O HUCC e o HURB apresentaram sinais menores que os citados acima e o HULU apresentou uma banda fraca na região comparada com os demais HU, concordando com os respectivos valores de spins  $g^{-1}$  (Tabela 2).

Com relação aos AH nesta mesma região, observaram-se bandas intensas em  $g \sim 2,0$  nos AH com exceção dos AHCC, AHLU e AHRB. Estes últimos espectros concordam com os dados de spins  $g^{-1}$  dos referidos AH,

onde os valores de spins  $g^{-1}$  são os mais baixos, indicando assim menor quantidade de radicais livres semiquinona (Tabela 3).

Uma ressalva deve ser feita ao valor encontrado para o dado de spins  $g^{-1}$  do AHRB. Devido à má resolução deste espectro em 50 G não foi possível adequar uma curva a este espectro no momento da realização do cálculo.

### **3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) POR TRANSMITÂNCIA (T) E POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRIFT)**

Os espectros dos HU e AH, tanto por T como DRIFT, estão representados nas figuras 10, 11, 12 e 13.

Todos os espectros de HU e AH obtidos por T e DRIFT, apresentam banda em  $3430 - 3410 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu(\text{O-H})$  de grupos alcoólicos, fenólicos e também podem ser devidas a OH fenólicos que não estão fortemente ligados. O estiramento NH e OH de  $\text{H}_2\text{O}$  também podem contribuir para a absorvância nesta região. O alargamento das bandas sugere uma multiplicidade destes tipos de ligações.

Esta banda é mais resolvida nos HU e AH por DRIFT devido ao menor teor de água possivelmente adsorvida à pastilha pela prensagem; em consequência de menor incidência de pontes de hidrogênio.

Observa-se uma banda fraca em  $3380 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros por T e por DRIFT das amostras de HUCC e HURB, e menos intensa nos AHCC e AHRB por T (menos intensa por DRIFT do que por T), atribuída ao estiramento de OH fenólico (contribuição de OH alifático,  $\text{H}_2\text{O}$  e possivelmente NH) (NIEMEYER et al., 1992).

A atribuição deste estiramento OH de grupos fenólicos, é suportada pela banda centrada em  $1270\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-OH, a qual é característica de C-OH em anel aromático, observadas nos espectros de AH.

Os pequenos ombros na região de  $3290 - 3240\text{ cm}^{-1}$  que são mais evidentes nos espectros das amostras de HU e AH obtidos por T, e sua largura, podem ser atribuídos a vibrações  $\nu(\text{N-H})$  de amidas, aminas e/ou  $\nu(\text{O-H})$  de grupos fenólicos com pontes de hidrogênio (GUIMARÃES, 1997 e NIEMEYER et al., 1992).

As vibrações de deformação axial do grupo Si (O-H) ocorrem na mesma região em que são observadas as deformações axiais dos álcoois,  $3700 - 3200\text{ cm}^{-1}$ . Como nos álcoois, a absorção característica depende do grau de pontes de hidrogênio (SILVERSTEIN, 1979).

A presença de uma banda em  $3690 - 3680\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de HU e AH, tanto por T como DRIFT, pode ser atribuída a vibrações O-H de grupos  $\nu(\text{Si(O-H)})$  concordando assim com os altos teores de cinzas destas amostras. As amostras HUB1, AHB1, HUBV e AHBV são as que apresentam os menores teores de cinzas dentre os HU e AH, logo, estas amostras apresentaram picos menores nesta região tanto para os espectros obtidos por T como por DRIFT.

Os elevados teores de cinzas encontrados nas amostras de HU e AH estão em concordância também com a banda no espectro de FTIR na região de  $1130 - 1000\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração  $\nu(\text{Si-O})$  da matéria inorgânica. Estes dados concordam com os encontrados por GUIMARÃES, 1997.

Os minerais podem ser distinguidos pelas diferenças na posição e intensidade relativa das bandas devido ao  $\nu\text{ OH}$ . Em geral é aceito que as

bandas próximas de  $3620\text{ cm}^{-1}$  surgem do OH interno às camadas das argilas, e que as bandas próximas a  $3700\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a OH de superfície das camadas que compõem as argilas (WILSON, 1994). Estas vibrações também são verificadas na região do espectro de vibração angular  $938\text{ cm}^{-1}$  (O-H internos as camadas da caulinita) e  $916\text{ cm}^{-1}$  (O-H de superfície interna da caulinita). Em  $915\text{ cm}^{-1}$  também se observa a deformação angular característica de montmorilonita. Estas vibrações são verificadas em todas as amostras de HU e AH.

As bandas  $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$  são também atribuídas a grupos O-H de ilita - mineral de alumínio e magnésio; gipsita - mineral de alumínio; montmorilonita - mineral de alumínio e magnésio (WILSON et al., 1974) e oxihidróxidos de alumínio (WILSON, 1994).

Estas mesmas bandas ( $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$ ) também são atribuídas a grupos O-H da haloisita. As vibrações de deformação angulares O-H também são verificadas em  $800 - 750\text{ cm}^{-1}$ . Quando se trabalha com argilas, nesta região pode-se distinguir caulinita bem cristalizada de haloisita (THENG et al., 1982). Na região de  $825 - 750\text{ cm}^{-1}$  esta vibração O-H também pode ser atribuída a ilita - Al-Mg-OH (WILSON, 1994).

Ao ampliar-se os espectros de HU obtidos por T e por DRIFT estas bandas ( $800 - 750\text{ cm}^{-1}$ ) são evidenciadas em todas as amostras, com exceção ao HUB1 E HUBV os quais apresentaram os menores teores de cinzas (Tabela 7). Nos espectros de AH obtidos por T estas bandas são observadas nas amostras AHB2, AHRB, AHCC e AHLU e nos espectros de AH obtidos por DRIFT são observadas no AHRB que é o AH que apresentou maiores teores de cinzas (Tabela 7).

As bandas da deformação axial de OH podem ser distinguidas em  $3601\text{ cm}^{-1}$  (AlMgOH),  $3578\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a AlFe<sup>3+</sup>OH,  $3558\text{ cm}^{-1}$  (Fe<sup>3+</sup>MgOH) e  $3534\text{ cm}^{-1}$  (Fe<sup>3+</sup>OH). Todos os espectros dos HU apresentam estas bandas. Tanto por T como DRIFT, estas bandas também são verificadas nos AHCC e AHRB, amostras que apresentam alto teor de Fe<sup>3+</sup> nos espectros de EPR.

Todos os espectros apresentam banda em  $2930\text{-}2910\text{ cm}^{-1}$  (C-H alifático) atribuída a vibração  $\nu(\text{C-H})$  assimétrica de  $-\text{CH}_3$  (CELI et al., 1996) sendo estas mais intensas nos HU e AH por T indicando assim, maiores teores de componentes alifáticos na amostra. Estes dados estão em concordância com os encontrados por NIEMEYER et al., 1992. Da mesma forma, por T, observa-se que as amostras HULU, AHLU, AHB2, AHCC e AHRB são as que apresentam pico mais intenso em  $2850\text{ - }2840\text{ cm}^{-1}$  que é atribuído a estiramento CH simétrico de  $-\text{CH}_2$  (CELI et al., 1996).

Todos os espectros de AH por T e por DRIFT, com exceção de AHCC e AHRB apresentam banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  (picos em  $1715\text{ a }1730\text{ cm}^{-1}$ ) atribuída a vibração  $\nu(\text{C=O})$  de  $-\text{COOH}$  (CELI, et al., 1996) e que é atribuída também a vibrações  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  de ésteres e ácidos carboxílicos ou vibrações  $\nu(\text{C=O})$  de cetonas (GUIMARÃES, 1997). OS AH AHCC e AHRB foram os que apresentaram menor % de MO e maior % de cinzas (Tabela 7).

As alterações com relação ao processo de preparação da pastilha que podem alterar as naturezas física e química das SH, como, por exemplo, através da decomposição e ionização dos grupos COOH e dos grupos OH fenólicos (BAES e BLOOM, 1989) citadas na introdução, foram observadas comparando as intensidades relativas em  $1720\text{ e }1620\text{ cm}^{-1}$  nos espectros

dos HU e AH obtidos por T e por DRIFT. Nos espectros por T a banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  devido ao carboxilato é intensificada.

As bandas em  $1650 - 1630\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas na sua maioria a C=C aromático e/ou estiramento  $-\text{COO}^-$  assimétrico de carboxilatos possivelmente coordenados com metais, a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  com pontes de H ou  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de grupo amida - banda de amida I (NIEMEYER et al., 1992, BAES e BLOOM, 1989; CELI et al., 1996 e GUIMARÃES, 1997). Estas bandas que estão mal resolvidas nos HU por T, apresentam-se melhor resolvidas nos AH, tanto por T como DRIFT. Comparando-se as intensidades das bandas em  $1620$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  COOH, entre os espectros de HU e AH obtidos por T e por DRIFT, pode-se inferir que os grupos carboxílicos foram ionizados devido à pressão exercida no momento de se fazer a pastilha para obter os espectros por T.

Em  $1512\text{ cm}^{-1}$  observa-se banda nos espectros dos AH, sendo esta mais intensa por T do que por DRIFT, atribuída a C=C de anéis aromáticos.

Em  $1385 - 1400\text{ cm}^{-1}$  se vê, tanto nos espectros de HU e AH por T como nos espectros dos HU por DRIFT, uma banda devida a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de  $\text{COO}^-$  simétrico.

Vários picos pequenos são observados nesta região estando presentes em todas as amostras e provavelmente resultando de várias misturas alifáticas.

Os espectros de AH obtidos por T apresentam uma banda em  $1240 - 1200\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a vibração assimétrica de C-O, a deformação OH de COOH e a C-OH de fenóis e de álcoois terciários (CELLI, 1996).

Os HU e AH, em especial HURB, HULU, AHRB e AHLU, apresentam um ombro em  $1270\text{ cm}^{-1}$  de estiramento  $\nu(\text{C-OH})$  de OH alifático sendo estes mais evidentes nos HU por DRIFT.

STEVENSON e GOH, 1974, e mais recentemente STEVENSON, 1982 e NIEMEYER et al., 1992, atribuíram a banda de absorção na região de  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento  $\nu(\text{C-O})$  de polissacarídeos (carboidratos) provavelmente celulose e hemicelulose residual (Inbar et al., 1989), ou a impurezas de silicatos, estiramento  $\nu(\text{Si-O})$  (GUIMARÃES, 1997). CELI, et al., 1996, citam também que a banda em  $1225\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular de OH de  $\text{-COOH}$ . Esta banda é mais evidente nos HU e AH por T que nos HU e AH por DRIFT. Os HUB1, HUBV, AHB1 e AHBV são os que apresentaram as menores bandas concordando novamente com as menores percentagens de cinzas, ao contrário dos HURB, HUCC, AHRB e AHCC que apresentaram as maiores bandas e os maiores teores de cinzas. NIEMEYER et al., 1992, cita que nesta região a intensidade dos picos decresce com o aumento da humificação.

As bandas entre  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  diminuem significativamente de HU para AH, indicando que estas bandas são provavelmente devido à  $\nu(\text{Si-O})$  e menos provável devido à  $\nu(\text{C-O})$  de  $\text{COOH}$ .

A existência de carboidratos nestas amostras é sugerida por uma banda em  $1036\text{ - }1028\text{ cm}^{-1}$  (mais evidente nos HU que nos AH, tanto por T como DRIFT) que aparece em todos os espectros (DEIANA et al., 1990) embora a atribuição não seja evidente, devida a larga banda  $\nu(\text{Si-O})$  que aparece na região. Esta banda é mais larga nos HURB, HUCC, AHRB e



AHCC (que são os que apresentam maiores teores de cinzas), sendo mais intensa por T do que por DRIFT.

As bandas em 910, 1030, 1090 e 1180  $\text{cm}^{-1}$  são consistentes com a presença de grupos oxigenados aromáticos, tais como éter aromático, mas essas absorções são igualmente consistentes com misturas sílica – silicatos – caulinitas.

Figura 10: Espectros de HU por Transmitância

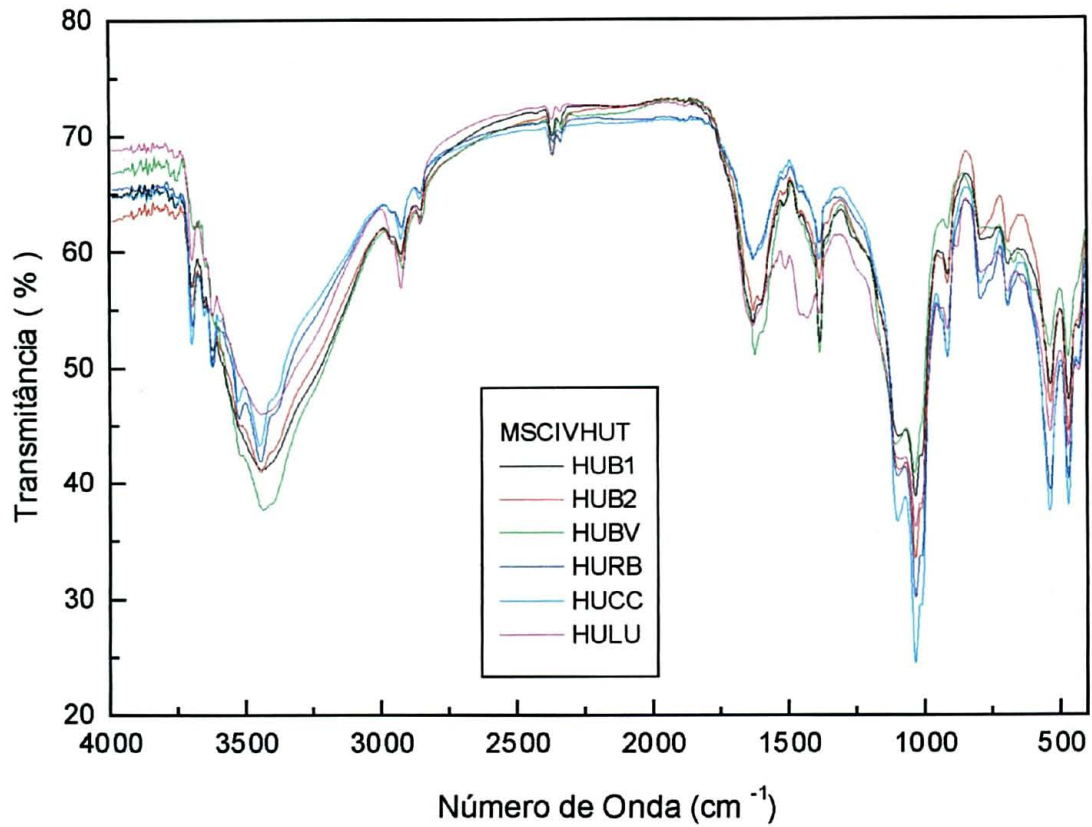


Figura 11: Espectros de AH por Transmitância

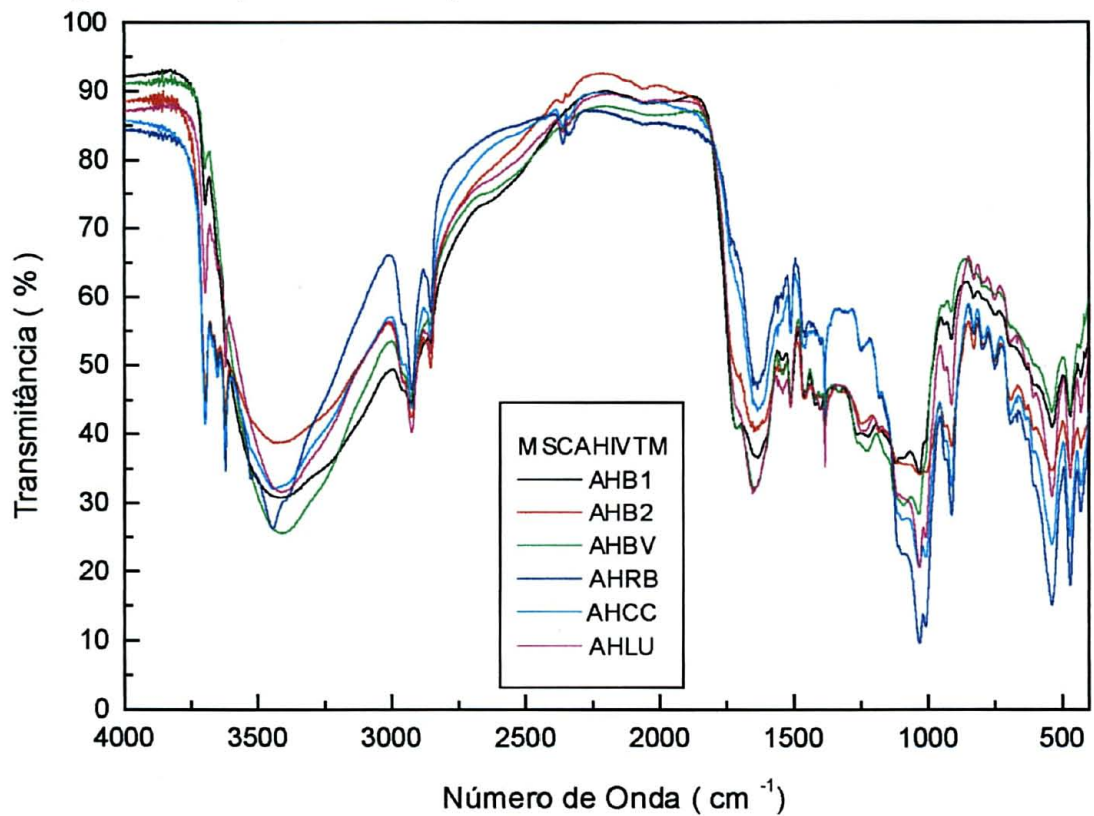


Figura 12: Espectros de HU por Reflectância Difusa

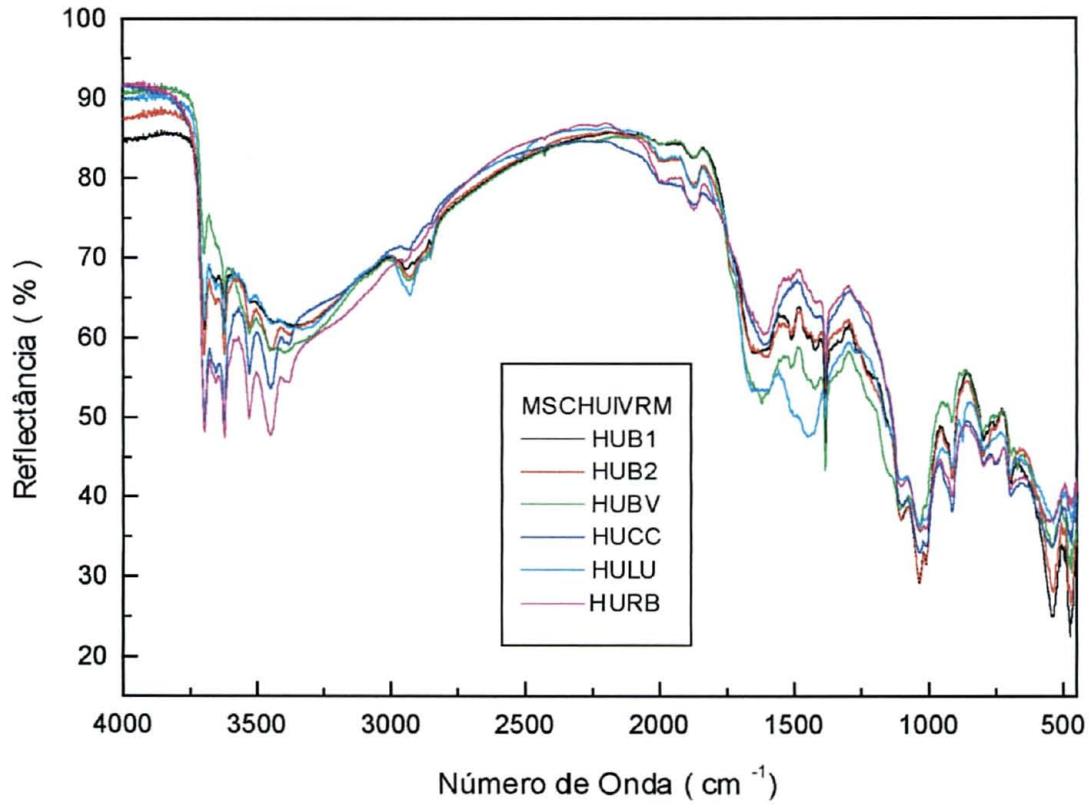
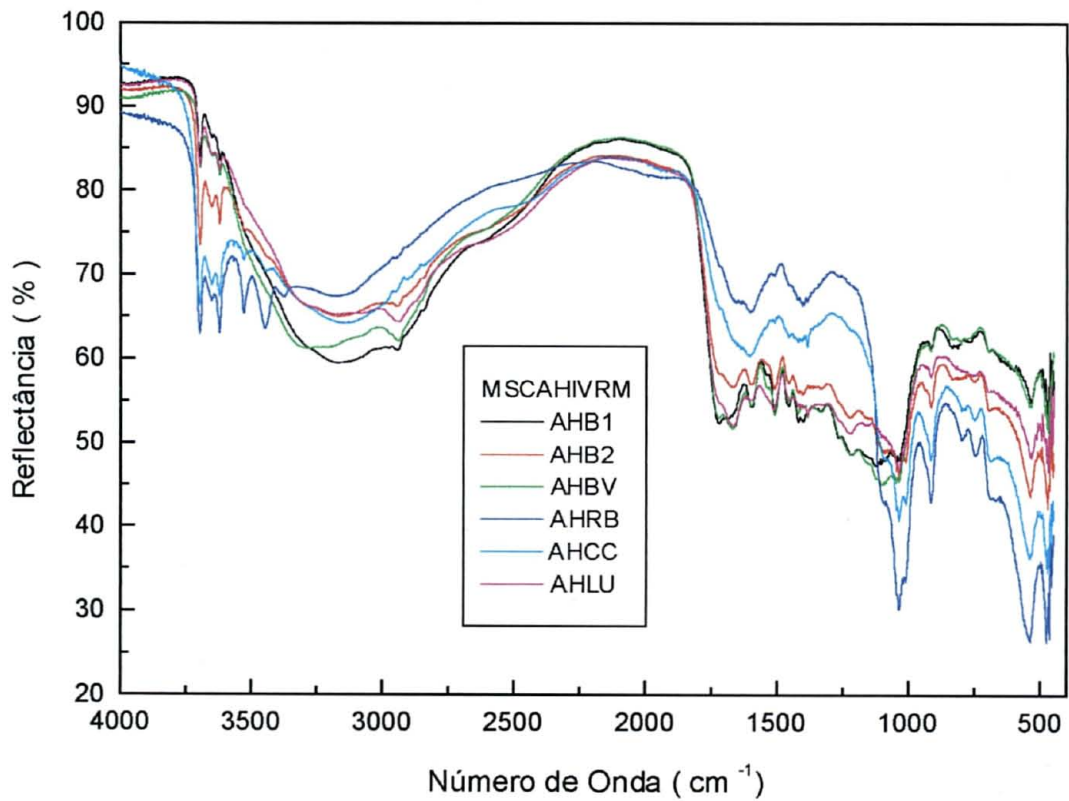


Figura 13: Espectros de AH por Reflectância Difusa



### 3.3 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV – Vis)

Os valores da razão  $E_4/E_6$  obtidos a partir dos espectros de UV - Vis para as amostras de HU e AH (Figura 14 e 15) apresentam-se na tabela 4.

Tabela 4: Razão  $E_4 / E_6$  (absorbância entre 465 e 665 nm) de amostras de HU e AH

HÚMUS	$E_4/E_6$	AH	$E_4/E_6$
HUB1	1,25	AHB1	3,21
HUB2	1,26	AHB2	4,51
HUBV	1,24	AHBV	5,77
HURB	1,36	AHRB	2,93
HUCC	1,31	AHCC	1,90
HULU	1,20	AHLU	5,44

Há que se fazer ressalvas na interpretação das razões  $E_4/E_6$  dos HU e AH analisados devido aos elevados teores de cinzas desses materiais. Nestes valores podem estar contidos parâmetros inorgânicos que não se referem ao grau de humificação dos HU e AH.

Os valores da razão  $E_4/E_6$  para os HU estudados apresentaram valores próximos de 1,0 (Tabela 4). Estes valores sugerem a presença de complexos inorgânicos absorvendo na faixa do visível, somado a absorção das estruturas orgânicas.

Os valores da razão  $E_4/E_6$  de AH de solo encontram-se entre 4,5 e 6,0 (CHEN et al., 1977). As amostras AHB2, AHBV e AHLU apresentaram

valores de razão  $E_4/E_6$  semelhantes aos AH de solo (4,51; 5,77; 5,44: respectivamente), tabela 4, enquanto que as amostras AHB1, AHRB e AHCC apresentaram valores baixos comparados com AH de solo. Estas características das amostras (AHB1, AHRB e AHCC) sugerem alto grau de conjugação ou condensação de constituintes aromáticos (KONONOVA, 1966).

A interação de complexos orgânicos e inorgânicos absorvendo na faixa do visível pode estar deturpando os valores encontrados para AHCC e AHRB, os quais apresentaram os mais altos teores de cinzas, 46,46% e 59,62% em base úmida, respectivamente.

Figura 14: Espectros de Ultravioleta Visível dos HU estudados

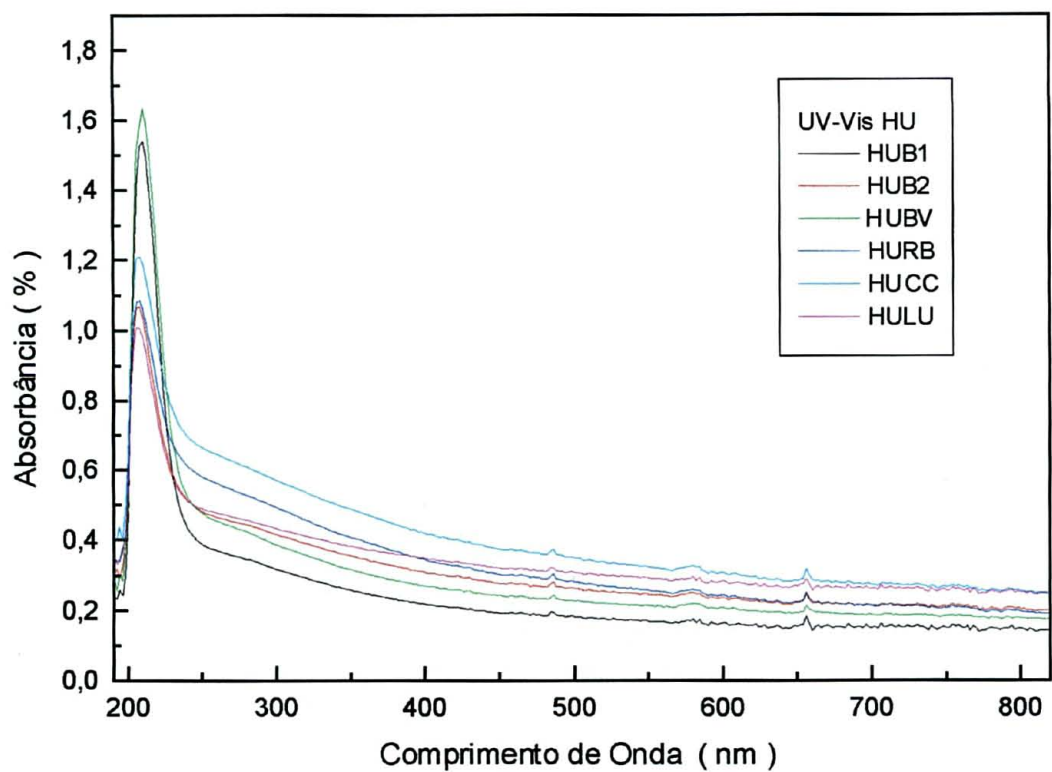
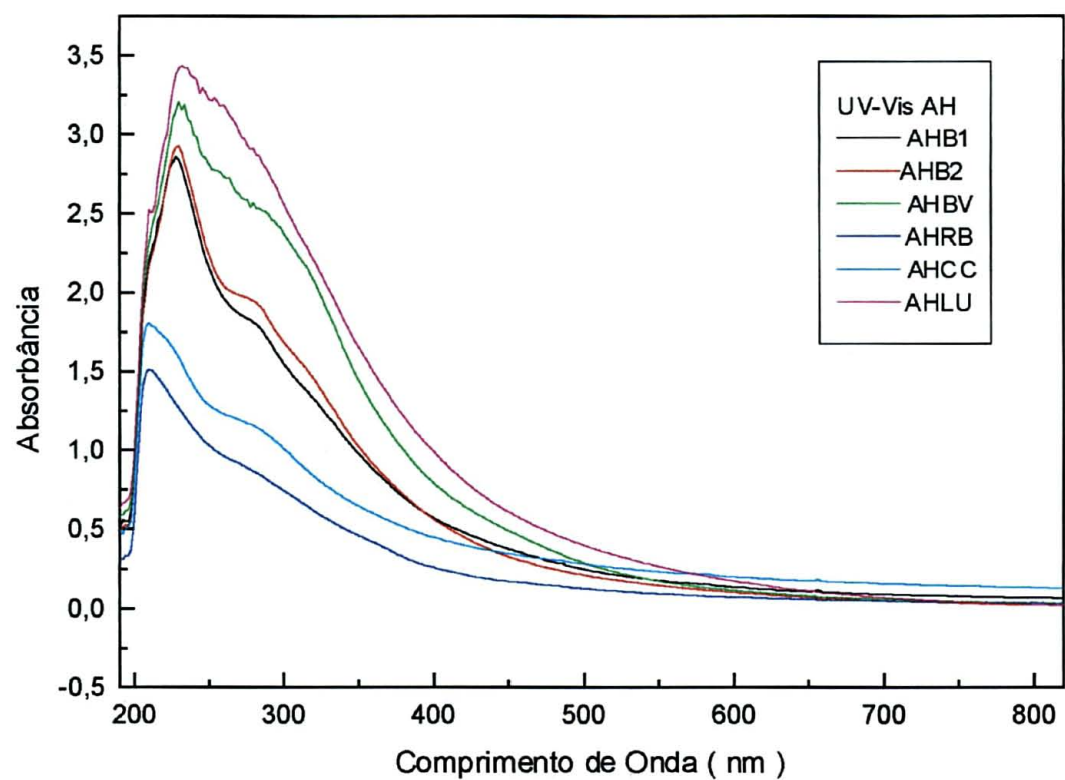


Figura 15: Espectros de Ultravioleta Visível dos AH estudados



### **3.4 ANÁLISE TÉRMICA – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)**

O estudo dos HU e AH por análise térmica (DSC e TG) resultou em relevantes informações para se conhecer mais sobre AH extraídos de HU de diferentes origens. Os teores de cinzas, por exemplo, quando determinados por análise térmica podem vir acompanhados de algumas informações qualitativas como perda de água, descarbonatação, e outras, impossíveis de serem obtidas no processo tradicional da simples combustão.

Observa-se através dos termogramas de TG que até 130 °C ocorre a perda de água adsorvida na amostra. A perda de água estrutural (argilas 2:1, cátions hidratados com água estrutural e complexos metálicos) se dá até 200 – 220 °C. A partir de 280 a 300 °C ocorre a perda de MO (queima da MO liberando CO<sub>2</sub> até em torno de 500 °C) e, a destruição das estruturas inorgânicas em geral se dá no intervalo de temperatura de 500 °C a 948 °C.

Nas tabelas 5 e 6 encontram-se os valores referentes a perda de massa com a elevação da temperatura (° C) na TG calculados conforme metodologia citada no capítulo 2, item 2.2.2.1.4.

Tabela 5: Perdas de massa dos HU por análise termogravimétrica

HÚMUS	PERDA DE MASSA (g 100g <sup>-1</sup> )				
	130 °C	210 °C	300 °C	500 °C	948 °C
HUB1	4,6	6,4	17,2	45,9	48,75
HUB2	4,2	5,3	14,1	35,3	37,6
HUBV	6,7	9,1	20,9	55,0	58,48
HURB	2,3	3,1	8,2	18,8	20,37
HUCC	1,9	2,8	7,4	17,4	18,96
HULU	3,2	4,2	10,8	25,7	29,5

Tabela 6: Perdas de massa dos AH por análise termogravimétrica

AH	PERDA DE MASSA (g 100g <sup>-1</sup> )				
	130 °C	210 °C	300 °C	500 °C	948 °C
AHB1	9,5	15,3	32,2	78,2	86,89
AHB2	10,7	14,8	31,7	83,3	84,49
AHRB	8,7	10,9	19,9	37,98	40,38
AHCC	13,0	16,8	24,1	50,3	53,54
AHLU	10,1	13,9	28,8	89,5	90,76

Os valores percentuais de umidade, MO e cinzas em base úmida e seca calculados a partir da análise termogravimétrica (TG) para os húmus (HU) e ácidos húmicos (AH) encontram-se na tabela a seguir.



Tabela 7: Valores de umidade, MO e cinzas dos HU e AH em base úmida e seca

HU e AH	Umidade	MO <sup>a</sup>	Cinzas <sup>a</sup>	MO <sup>b</sup>	Cinzas <sup>b</sup>
		(g 100g <sup>-1</sup> )			
HUB1	4,6	44,15	51,25	46,3	53,7
HUB2	4,2	33,40	62,40	34,9	65,1
HUBV	6,7	51,78	41,52	55,5	44,5
HURB	2,3	18,07	79,63	18,5	81,5
HUCC	1,9	17,06	81,04	17,4	82,6
HULU	3,2	26,30	70,50	27,2	72,8
AHB1	9,5	77,39	13,11	85,5	14,5
AHB2	10,7	73,79	15,51	82,6	17,4
AHRB	8,7	31,68	59,62	34,7	65,3
AHCC	13	40,54	46,46	46,6	53,4
AHLU	10,1	80,66	9,24	89,7	10,3

<sup>a</sup> em base úmida

<sup>b</sup> em base seca

Os elevados teores de cinzas encontrado nos HU e AH (Tabela 7) devem estar associados com a absorção de minerais de argilas do solo durante o processo de alimentação do animal (RAIJ, 1991), e da contaminação dos HU no processamento após a etapa de humificação. Isto é válido para todas as amostras, com exceção dos HU e AH provenientes de resíduos da CEASA e de lixo urbano. Para evitar a hidrólise da matéria orgânica (MO), que poderia formar produtos diferentes daqueles presentes inicialmente nas amostras, a extração por NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e a precipitação

com HCl ( $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) dos AH foi efetuada apenas uma vez. Esta é a razão dos teores de cinzas relativamente altos encontrados também nos AH.

As curvas das análises térmicas (TG) indicam uma contínua perda de massa que impede um estudo rigoroso quantitativo. Entretanto observa-se uma tendência diferente nos HU em relação aos respectivos AH. As curvas de TG de AH mostram uma perda de massa maior entre  $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  que as curvas de TG de HU.

As curvas de DSC para as amostras de HU e AH mostram um pequeno pico endotérmico atribuído a perda de umidade (temperatura  $\sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Apresentam dois picos exotérmicos maiores a  $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para as amostras de HU as curvas de DSC mostram que a emissão de energia do processo a  $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$  é maior que a  $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  (figuras 16 a 21) enquanto que um comportamento oposto é observado para os AH (figuras 22 a 26); isto é, para os AH a emissão de energia do processo a  $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  é maior que a  $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os fortes picos exotérmicos em cerca de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  observados nos termogramas das amostras HU são típicos de processo de descarboxilação do material.

Os termogramas das amostras de AH apresentaram picos exotérmicos fortes em  $\sim 400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$  atribuídos a processos de policondensação de núcleos aromáticos.

As amostras AHB1, AHB2 e AHCC apresentaram pico exotérmico em  $370\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$  atribuído a processos de perdas de cadeias peptídicas (PROVENZANO et al., 1998a e 1998b).

As SH parecem ser constituídas por núcleos alquil-aromáticos que podem estar ligando carboidratos, proteínas, lipídios e matéria inorgânica (SCHULTEN et al., 1993b; SCHULTEN et al., 1995). Estes autores sugeriram que o perfil térmico bimodal das curvas é indicativo de dois tipos de ligações para estabilização da M.O. em substâncias húmicas: ligações intramoleculares entre os componentes da M.O. (pico ~300 °C) e ligações intermoleculares de organo-minerais (~500 °C), sendo que o último renderia mais materiais termo-estáveis do que a anterior (SCHULTEN et al., 1993 a; SORGE et al., 1994).

Com base nestes estudos e nos resultados obtidos neste trabalho, é possível sugerir que a matéria inorgânica livre (não ligada a MO) e os constituintes orgânicos periféricos fracamente ligados, foram parcialmente perdidos durante o processo de extração dos AH a partir dos HU.

Figura 16: Termograma de HUB1

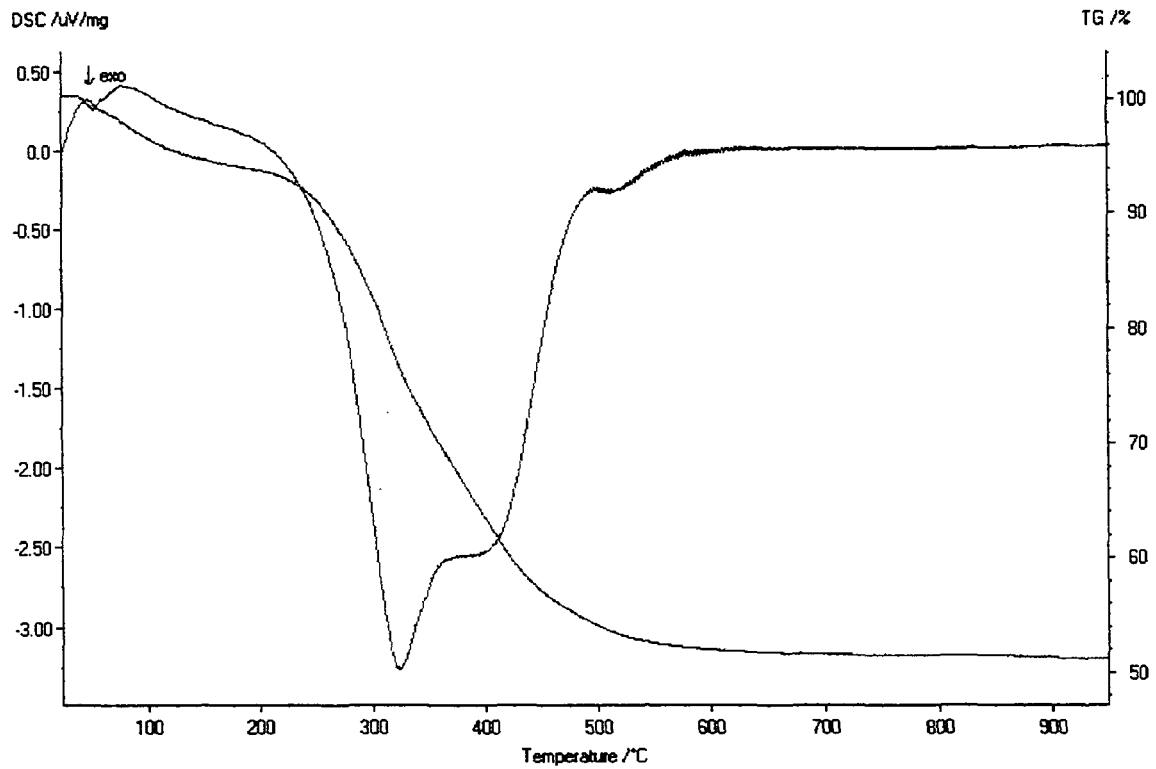


Figura 17: Termograma de HUB2

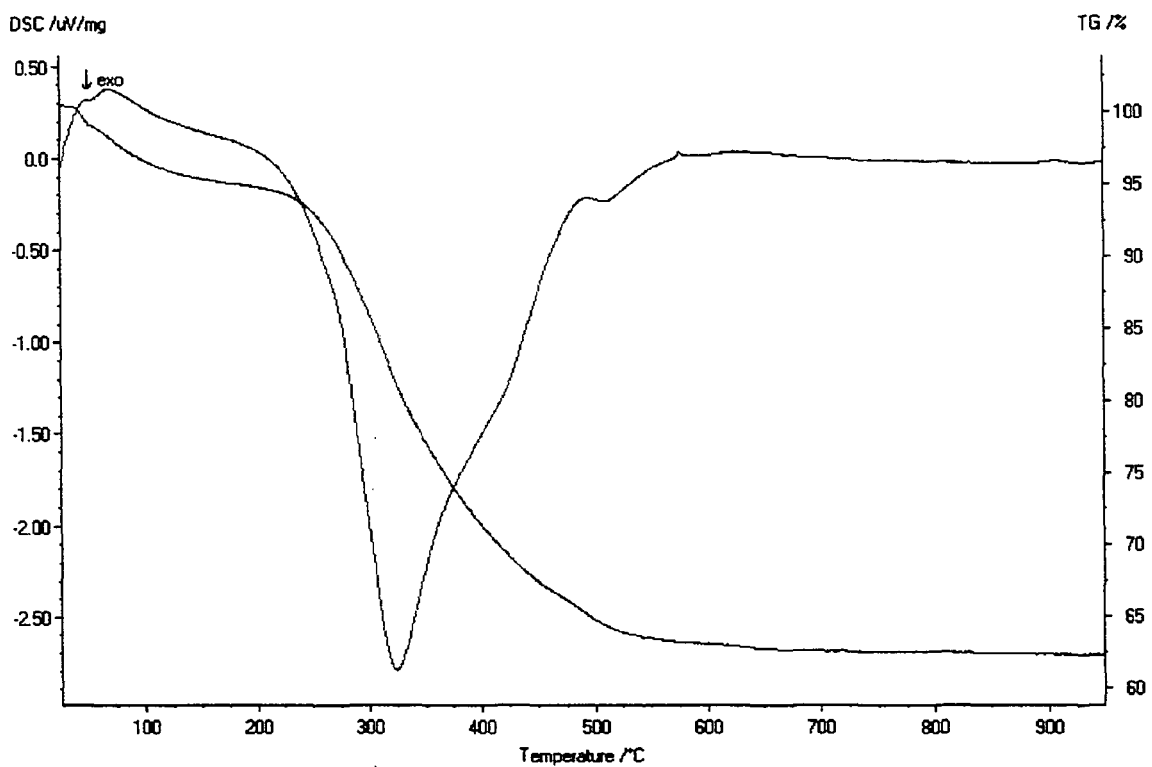


Figura 18: Termograma de HUBV

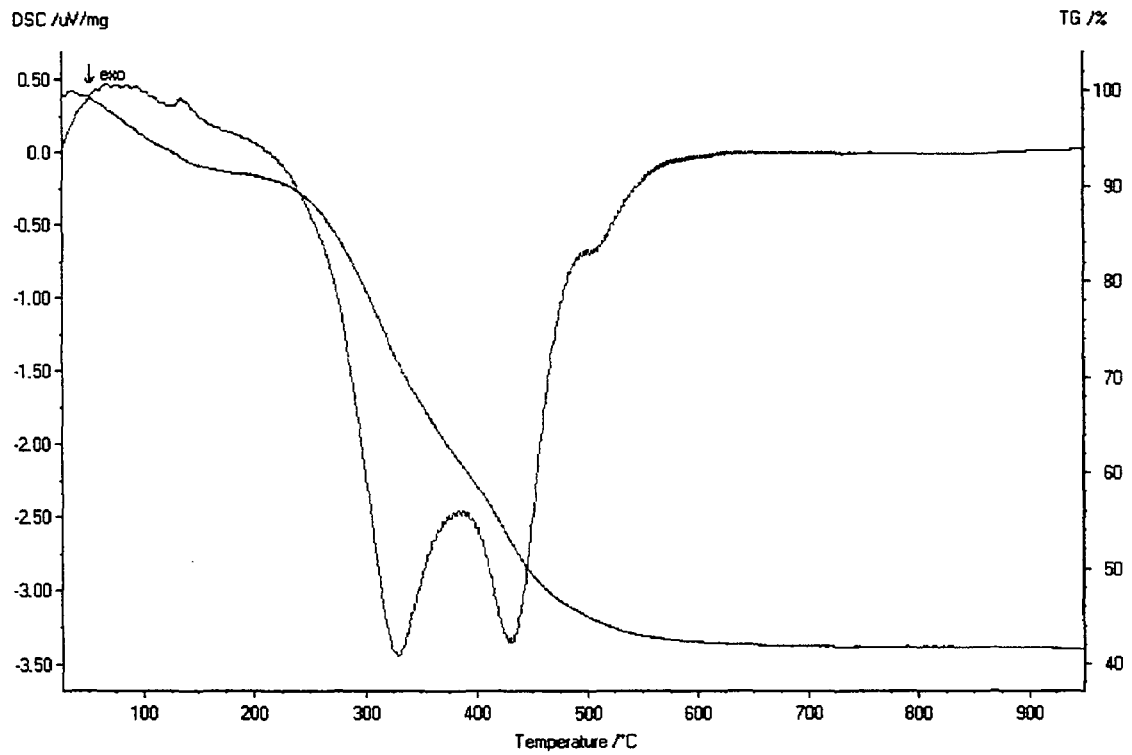


Figura 19: Termograma de HURB

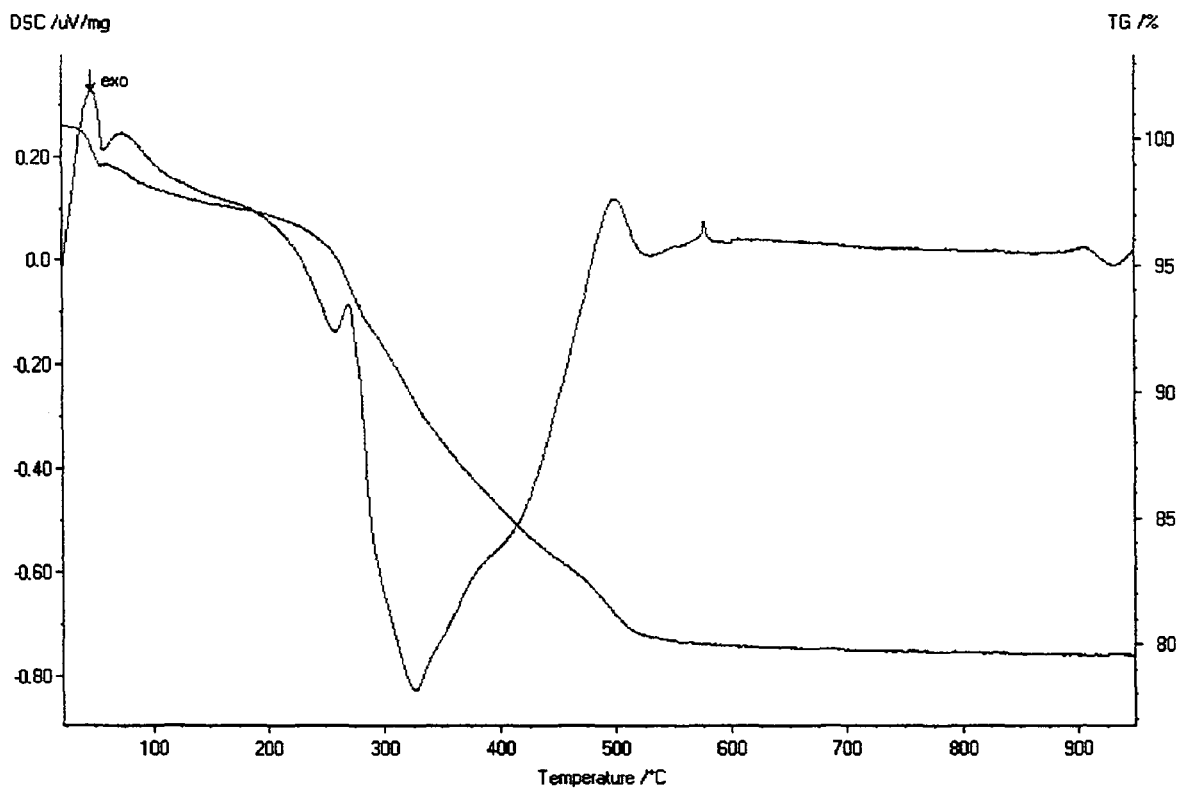


Figura 20: Termograma de HUCC

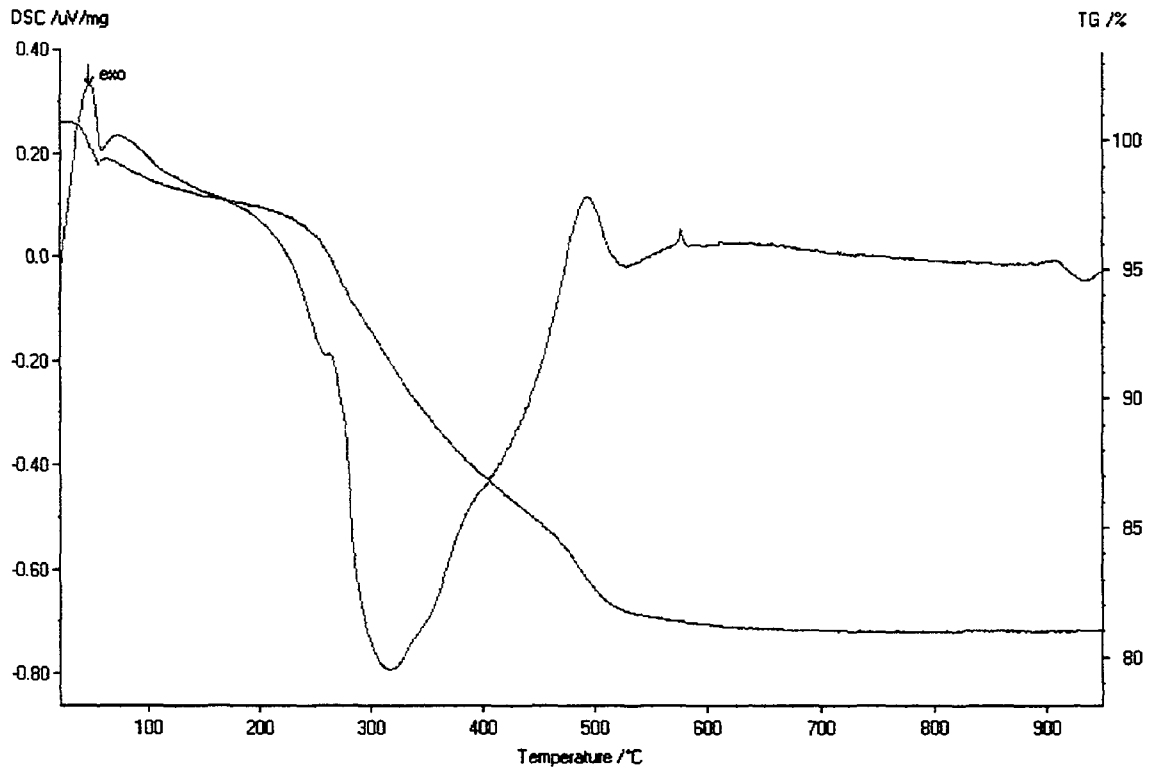


Figura 21: Termograma de HULU

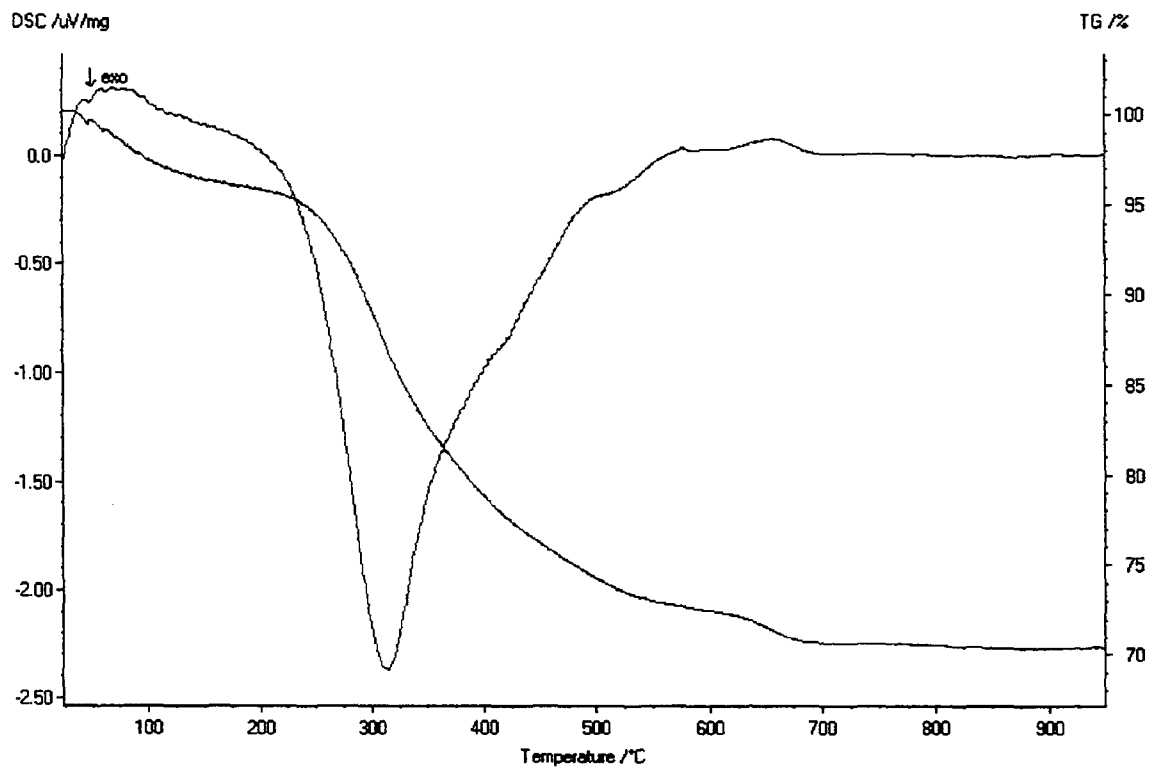


Figura 22: Termograma de AHB1

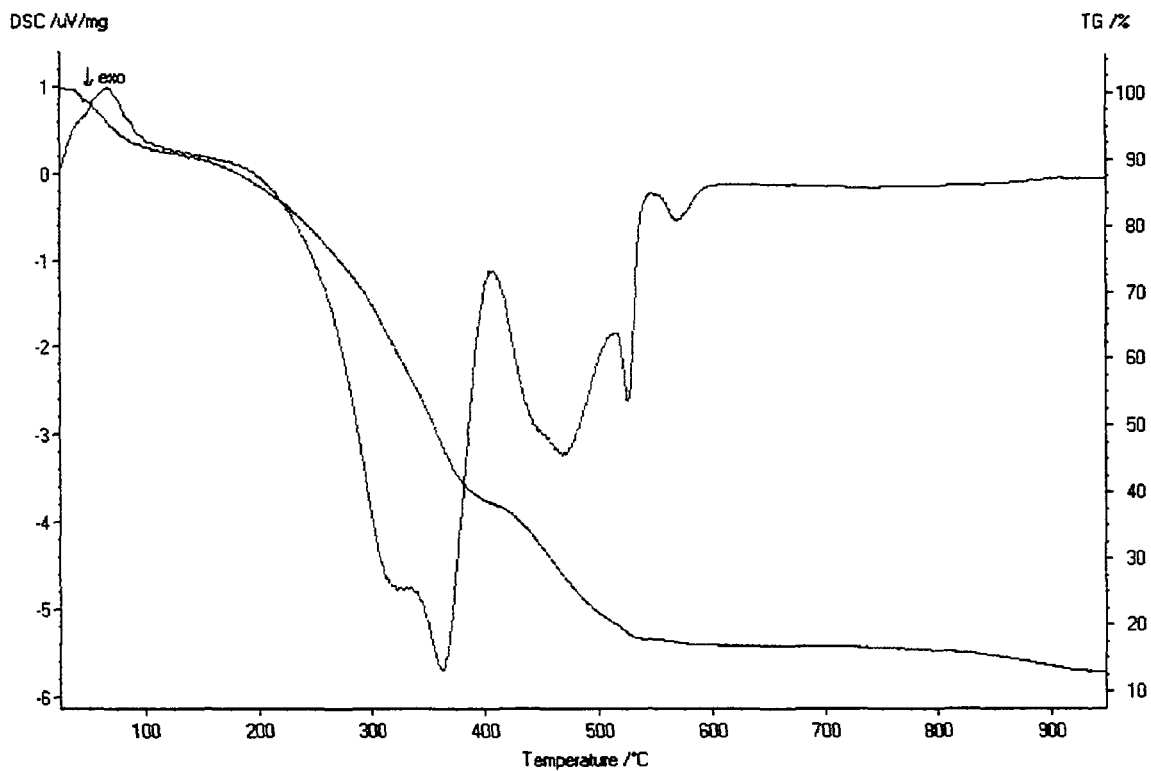


Figura 23: Termograma de AHB2

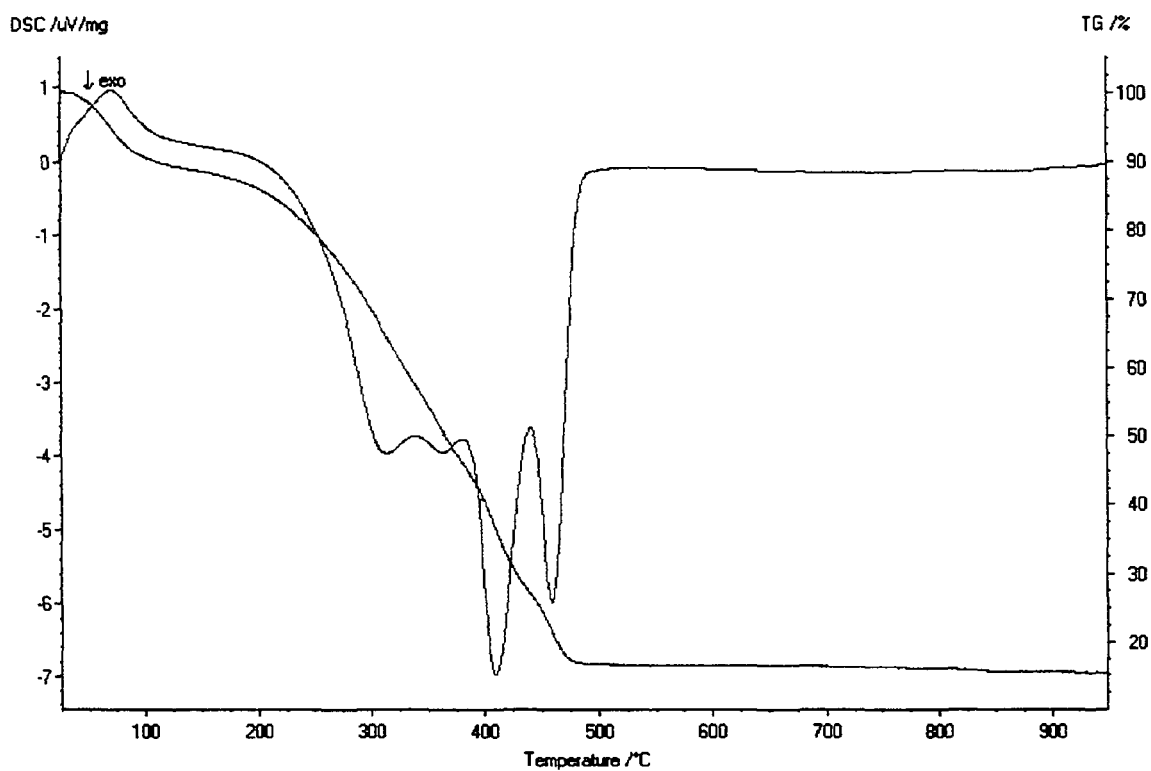


Figura 24: Termograma de AHRB

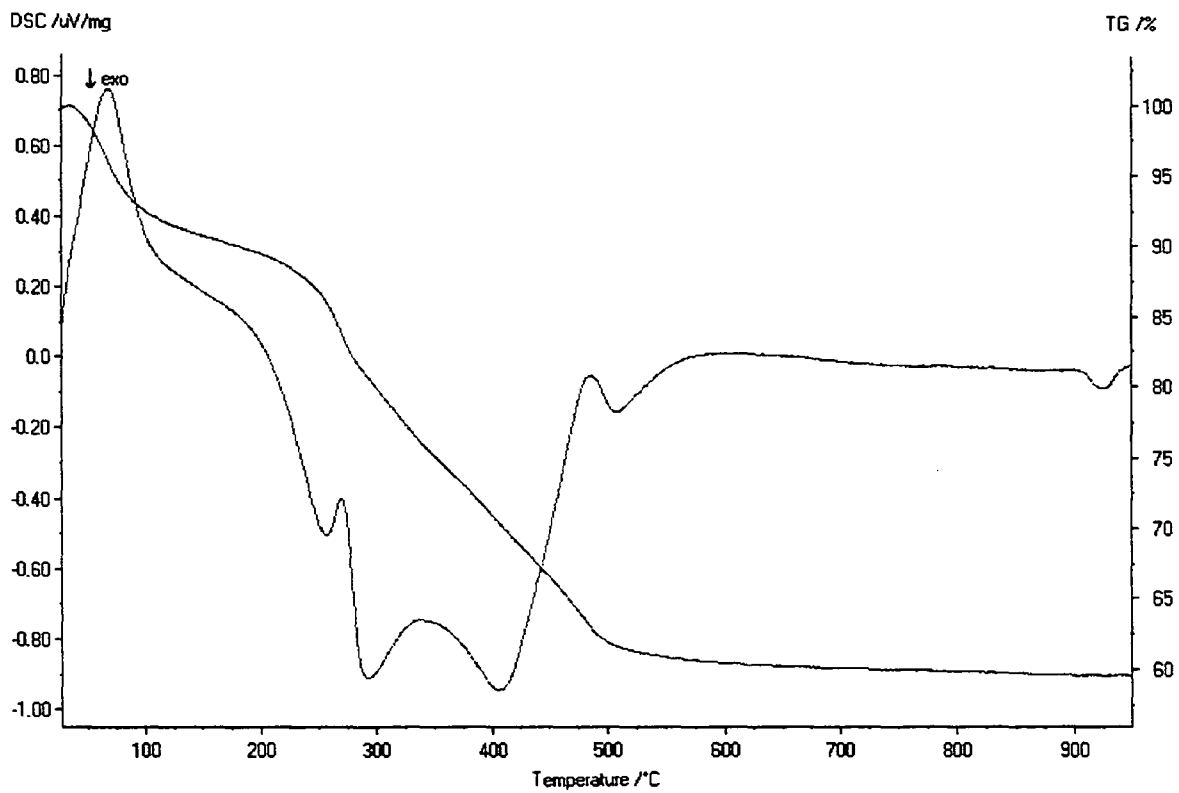


Figura 25: Termograma de AHCC

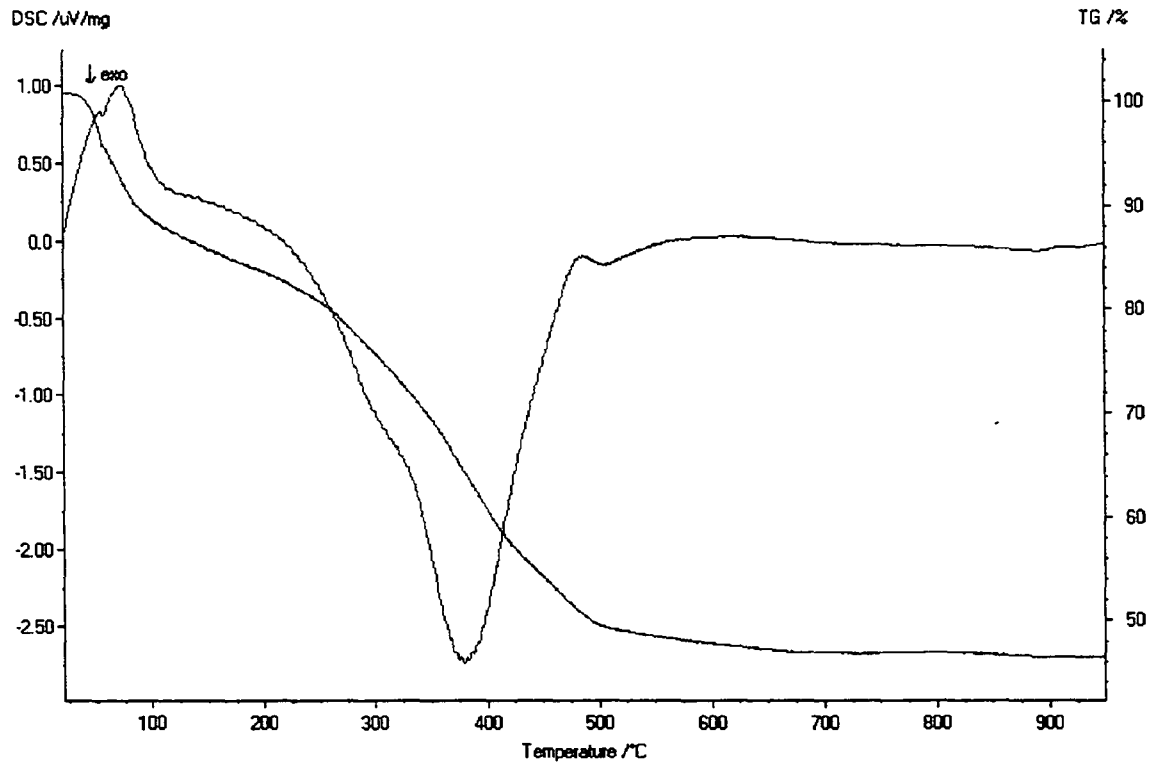
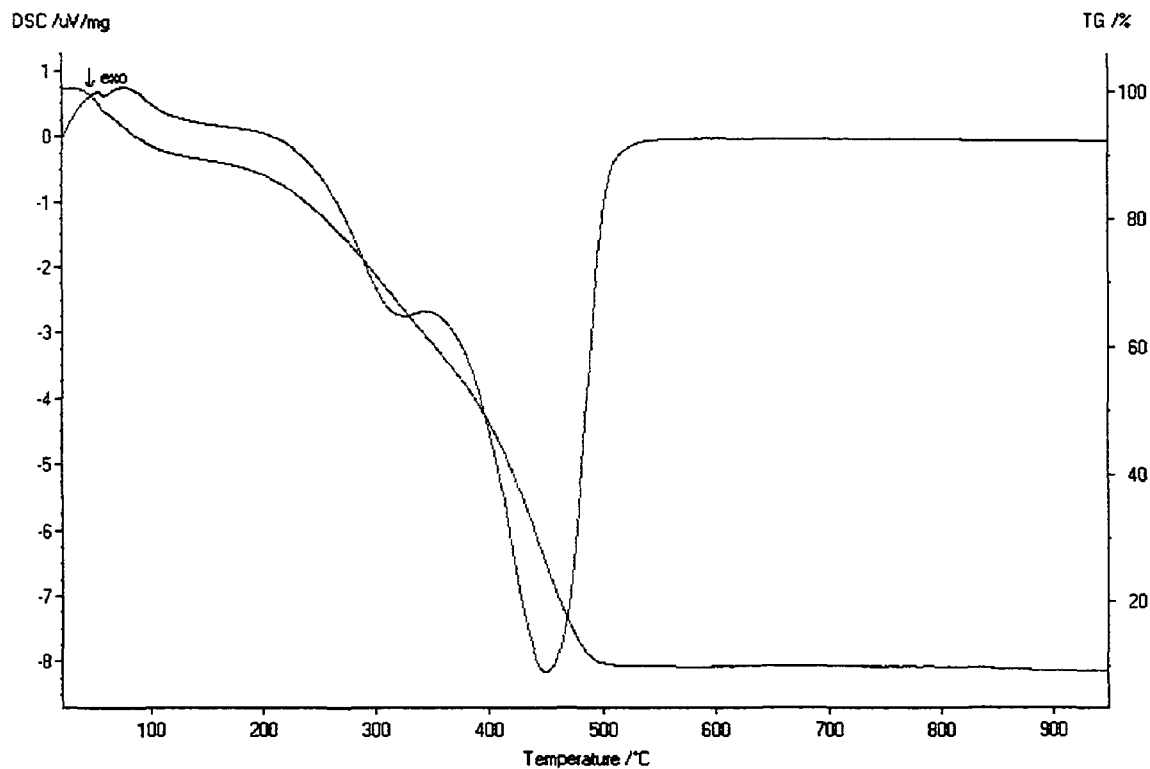




Figura 26: Termograma de AHLU



### 3.5 ANÁLISES QUÍMICAS

A caracterização química dos húmus forneceu um grande número de variáveis (Tabela 1 em anexo), então, analisou-se estes dados através da Análise Multivariada, a qual encontra-se no item 3.7.

### 3.6 ANÁLISE ELEMENTAR (C, H, N)

Segundo RASHID et al., 1974, dependendo da fonte da M.O., o grau de humificação, o peso molecular e as condições ambientais, a composição elementar das SH pode diferir significativamente. O aumento do peso molecular das SH, eleva o teor de carbono e diminui o teor de oxigênio. A razão N/C tem sido usada para identificar a fonte da matéria orgânica.

Razões N/C mais elevadas apontam para M.O. original mais alifática e proteinácea. Baixa razão N/C sugere M.O. original oriunda de vegetais superiores (material com maiores teores de lignina) (DEIANA et al., 1990).

Não serão discutidos os AH nesse momento devido à quebra de equipamento e a não realização destas análises. Os dados analíticos referentes aos HU mostrados na tabela 8 nos permitem as seguintes observações.

Os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio na amostra HURB e HUCC são os mais baixos dentre os HU.

A razão atômica H/C, em todas as amostras de HU, acima de 1, indica forte caráter alifático (NASCIMENTO, 1990).

A baixa razão O/C para todas as amostras de HU, com exceção ao HURB e HUCC, indica escassa quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio (DEIANA et al., 1990).

Devido ao alto teor de cinzas para estes HU (Tabela 7), os dados analíticos dessas amostras podem ser errôneos, devido à possível presença de C, H e N inorgânicos. Na tentativa de corrigir estes dados, relacionaram-se os valores de C, H e N ao teor de MO das respectivas amostras (Tabela 7). Multiplicou-se o valor de C, H e N por um fator dado pela razão entre 100 e o valor de MO em base úmida. Os valores calculados encontram-se na tabela 9.

Tabela 8: Análise elementar (C, H, N) e relação H/C, N/C e O/C dos HU estudados

HU	C	H	N	O+S	H/C	N/C	O/C
HUB2	15,45	2,27	1,31	80,97	1,75	0,07	3,94
HUBV	25,14	3,18	2,01	69,67	1,51	0,07	2,08
HURB	6,73	1,87	0,40	91	3,31	0,05	10,16
HUCC	6,57	1,71	0,50	91,22	3,10	0,06	10,43
HULU	13,40	1,95	1,21	83,44	1,73	0,08	4,68

OBS: Os teores de C, H, N estão em % ( $g\ 100g^{-1}$ ); os valores de H/C, N/C e O/C estão em razão atômica.

Tabela 9: Análise elementar (C, H, N), O+S e relações H/C, N/C E O/C em  $g\ 100g^{-1}$  de matéria orgânica de HU em base seca e livre de cinzas

HU	C	H	N	O+S	H/C	N/C	O/C
HUB2	46,2	6,8	3,9	43,1	1,77	0,07	0,70
HUBV	48,5	6,1	3,9	41,5	1,51	0,07	0,64
HURB	37,2	10,3	2,2	50,3	3,32	0,05	1,01
HUCC	38,5	10,0	2,9	48,6	3,12	0,06	0,95
HULU	50,9	7,4	4,6	37,1	1,74	0,08	0,55

### **3.7 APLICAÇÃO DE ANÁLISE MULTIVARIADA (ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS – PCA E CLUSTERS) NOS HÚMUS (HU) ESTUDADOS**

Para visualizar diferenças entre os HU estudados de acordo com suas características, a série de dados obtidos por FTIR (DRIFT), análise térmica (TG e DSC) e análise química, foram avaliados por métodos quimiométricos.

A PCA foi usada para diferenciar as amostras de HU através da inspeção visual (exame visual), e a análise de “clusters” foi empregada para classificar as amostras em grupos.

Na PCA as informações da série de dados podem ser comprimidas em poucas variáveis relevantes chamadas de CP. Os “loadings” representam a importância de uma variável para a nova CP. A primeira CP contém a maior parte das informações (variância), a segunda contém a maior parte das informações restantes, e assim por diante (HAALAND e THOMAS, 1988).

#### **3.7.1 Aplicação de análise multivariada para as análises químicas nos HU**

Através dos dados obtidos pela análise química das amostras de HU, a PCA foi aplicada utilizando-se 21 variáveis (valores médios dos parâmetros da análise química) apresentados na tabela 1 do anexo. Os dados foram autoescalados (dados centrados na média e divididos pelo respectivo desvio padrão) para média zero e variância um, de forma que todas as variáveis tivessem o mesmo peso (contribuíssem da mesma forma para o modelo).

O modelo de componentes principais (CP) com duas CPs explicou 73,56% da variância dos dados originais. As duas primeiras CP diferenciaram as amostras em três grupos: amostras HRB e HCC, amostras HBV, HB1 e HB2 e amostra HLU, como se verifica na figura 27. As variáveis que mais diferenciam as amostras HRB e HCC são a relação C/N total (CNT) e os resíduos minerais solúveis (RMS) em função do tipo de resíduo orgânico utilizado na vermicompostagem (Figura 28) que é visualizada no quadrante negativo da 1ª CP e da 2ª CP. Este aspecto é fundamentado pela correlação entre a percentagem de carbono orgânico da análise química com a perda de massa na região de 300 a 500 °C observada na curva de TG da análise térmica. As variáveis que separam as amostras HUBV, HUB1 e HUB2 são as variáveis relacionadas com a matéria orgânica (quadrante positivo da 1ª CP) e as que separam a amostra HULU são as variáveis relacionadas com o pH, quadrante positivo da 2ª CP (Figura 28).

Figura 27: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP para os dados de análise química dos HU

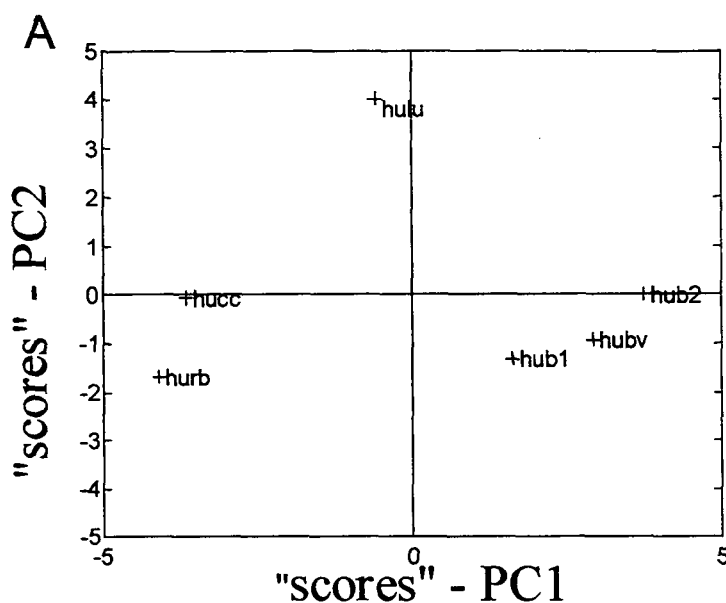
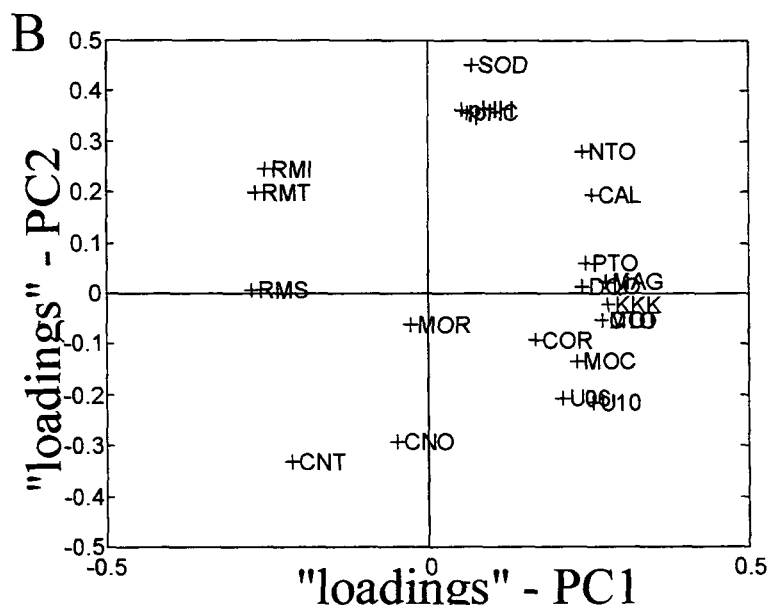


Figura 28: "Loadings" para 1ª CP versus 2ª CP para os dados de análise química dos HU



Os significados das siglas acima citadas na Figura 28 são explicados no anexo.

### 3.7.2 Aplicação de análise multivariada para as análises térmicas (TG e DSC) nos HU

A Figura 29 mostra os "scores" para os dados de TG em três dimensões (1ª CP versus 2ª versus 3ª CP). A Figura 30 mostra o Dendrograma usando a distância de Mahalanobis para as três primeiras CP empregando os dados de TG dos HU. As Figuras 31, 32 e 33 mostram os "scores" para a 1ª CP versus a 2ª CP, a 1ª CP versus a 3ª CP e a 2ª CP versus a 3ª CP, respectivamente. A Figura 34 mostra o Dendrograma usando a distância de Mahalanobis para as duas primeiras CP empregando os dados de TG dos HU.

O modelo de componentes principais para a 1ª CP explicou aproximadamente 98% da variância total dos dados. Apesar da variância ser menor que 2% na 3ª CP, ao se comparar as Figuras 30 e 34, observa-se que a 3ª CP na Figura 30, separa mais a amostra HLU das amostras HRB e HCC.

Através dos gráficos de “scores” (Figura 29) da PCA para as análises de TG observa-se a mesma tendência verificada nas análises química (Figura 29, 31 e 32). Porém, a 2ª CP diferencia as amostras HUB1 e HUB2 da HUBV. A 2ª CP refere-se aos picos exotérmicos verificados em aproximadamente 250 °C (argilas 2:1, cátions hidratados com água estrutural e complexos metálicos) e em aproximadamente 500 °C referente a policondensação de núcleos aromáticos. A 3ª CP se refere a policondensação de núcleos aromáticos, picos exotérmicos verificados em 650 °C, associados a substâncias minerais, conforme figura de “loadings” para 1ª CP versus 2ª CP versus 3ª CP versus 4ª CP para os dados de TG dos HU na Figura 35. O mesmo comportamento foi verificado para os dados de DSC.

A Figura 36 mostra os “scores” para 1ª CP versus a 2ª CP versus a 3ª CP e a Figura 37 mostra os “loadings” para a 1ª, 2ª, 3ª, 4ª CP para os dados de DSC para as amostras de HU.

Figura 29: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP versus 3ª CP para os dados de TG dos HU

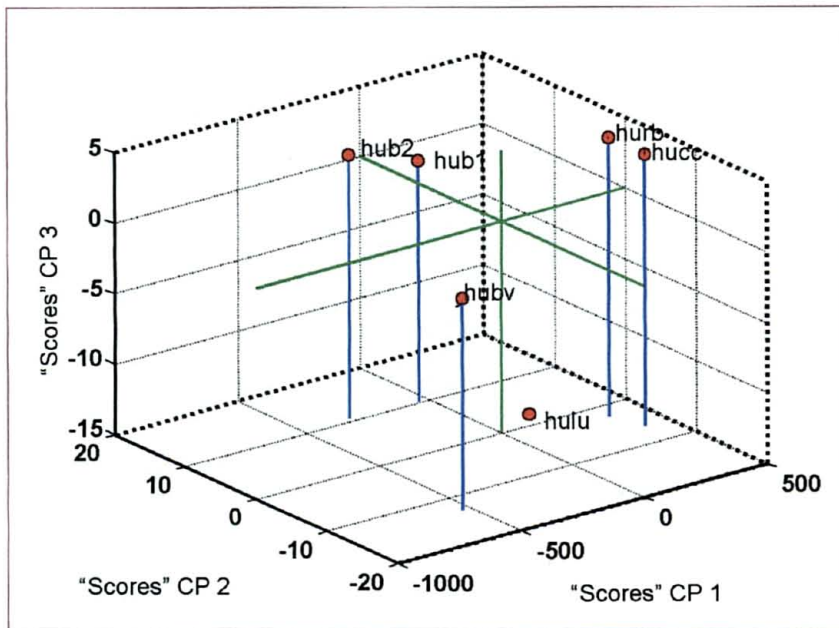


Figura 30: Dendrograma usando a distância de Mahalanobis para a 3ª CP dos dados de TG dos HU

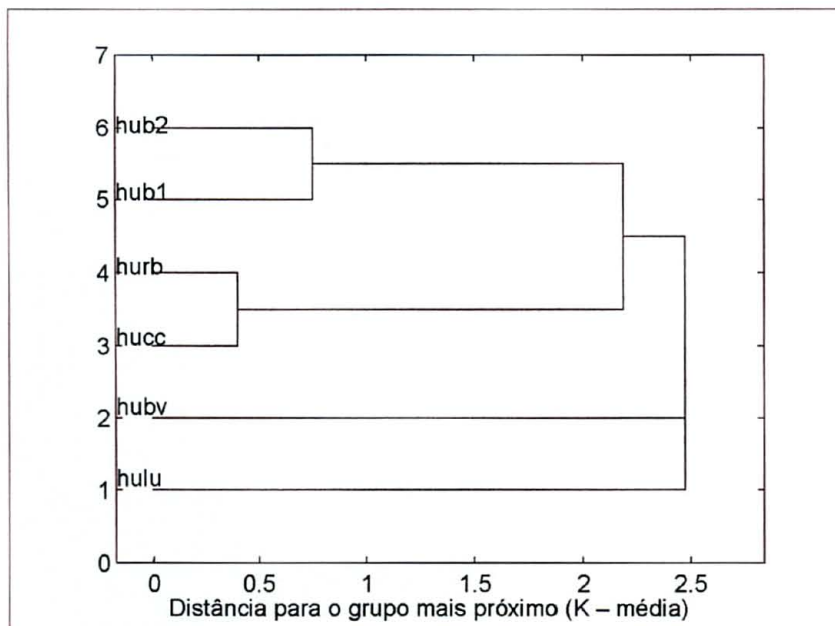




Figura 31: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP para os dados de TG dos  
HU

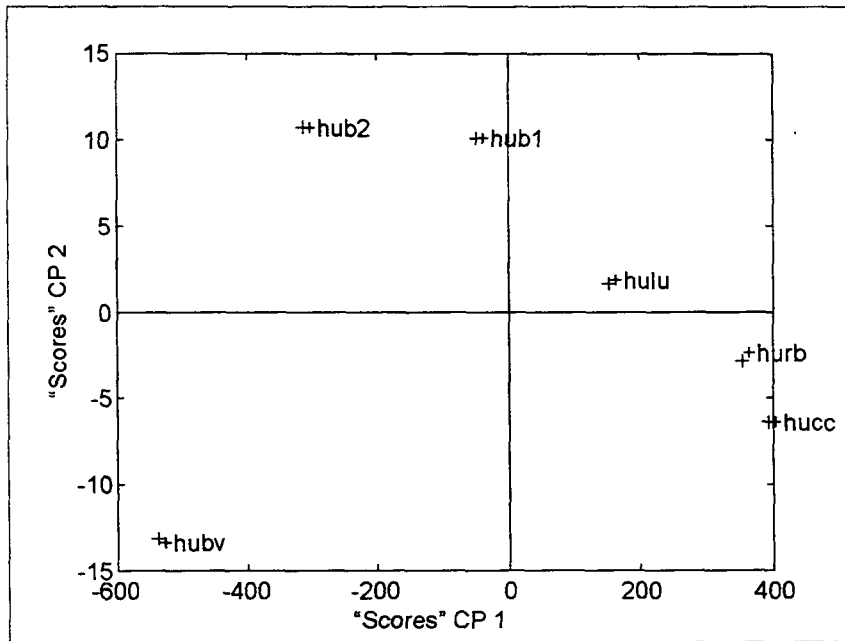


Figura 32: "Scores" para 1ª CP versus 3ª CP para os dados de TG dos  
HU

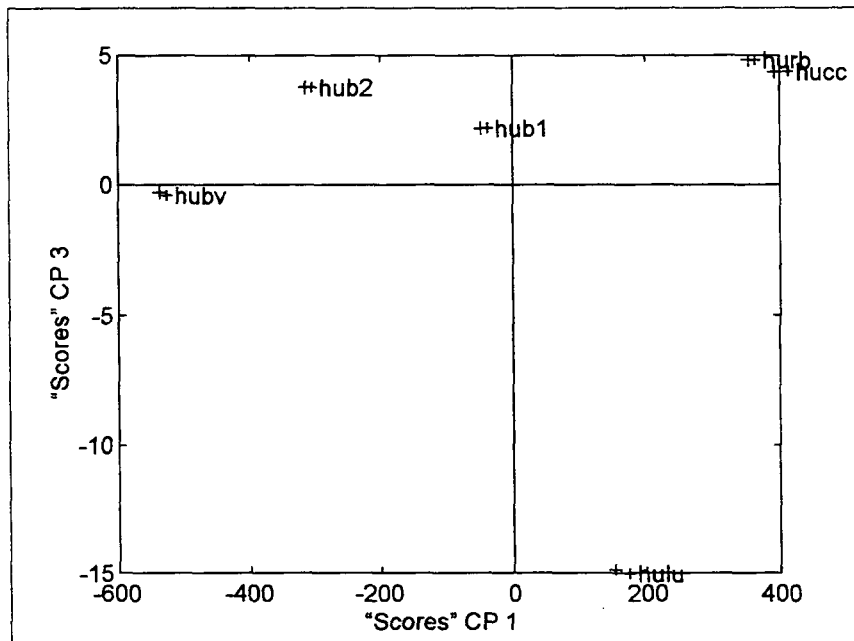


Figura 33: "Scores" para 2<sup>a</sup> CP versus 3<sup>a</sup> CP para os dados de TG dos HU

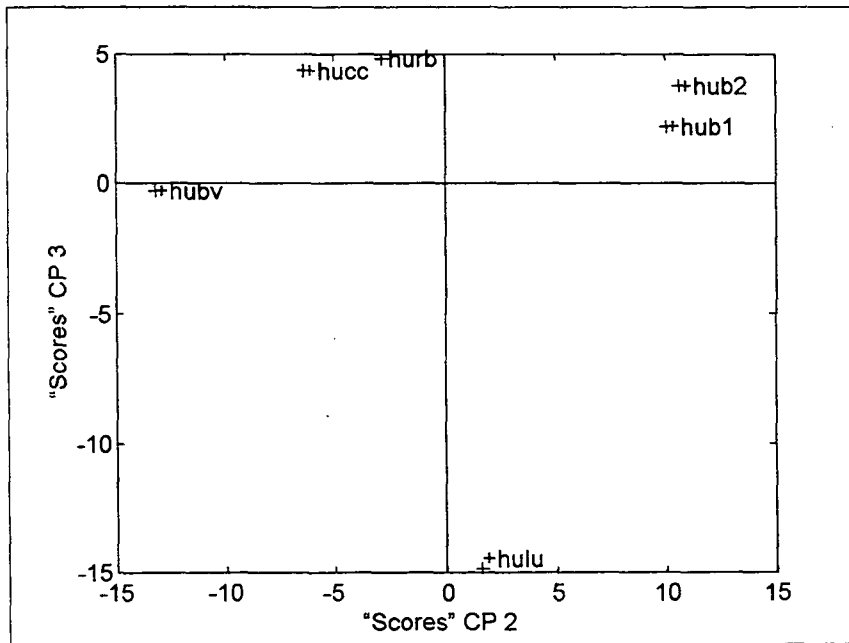


Figura 34: Dendrograma usando a distância de Mahalanobis para a 2<sup>o</sup> CP para os dados de TG dos HU

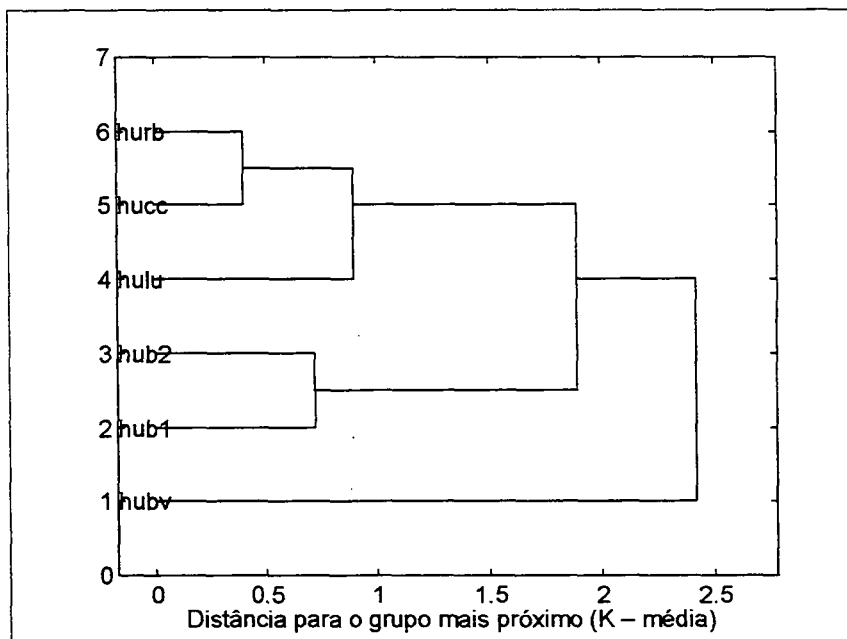


Figura 35: "Loadings" para a 1ª, 2ª, 3ª e 4ª CP para os dados de TG nas amostras de HU

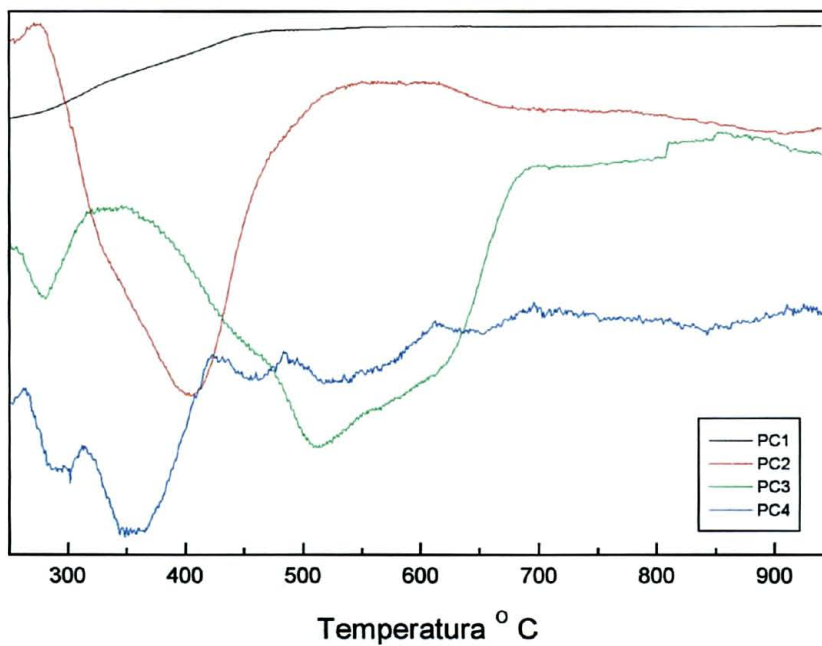


Figura 36: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP versus 3ª CP para os dados de DSC dos HU

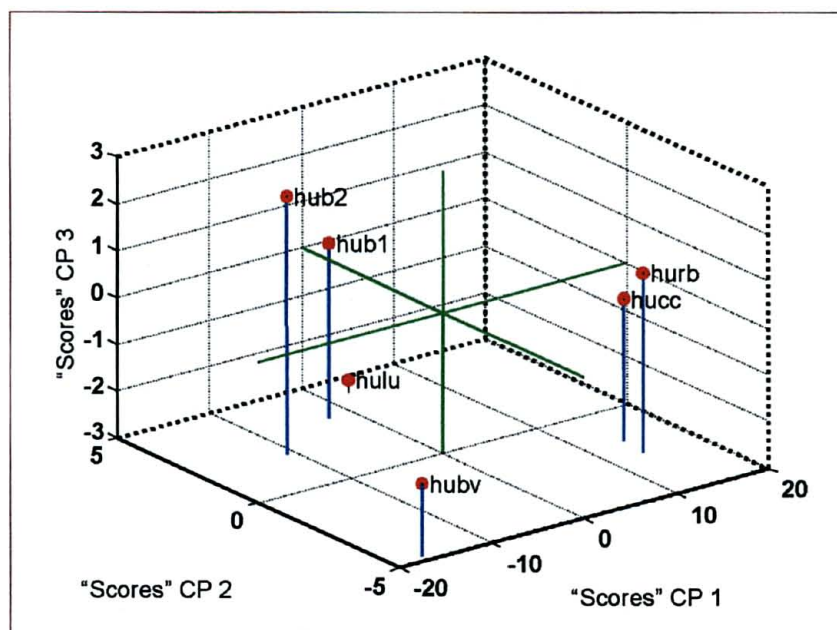
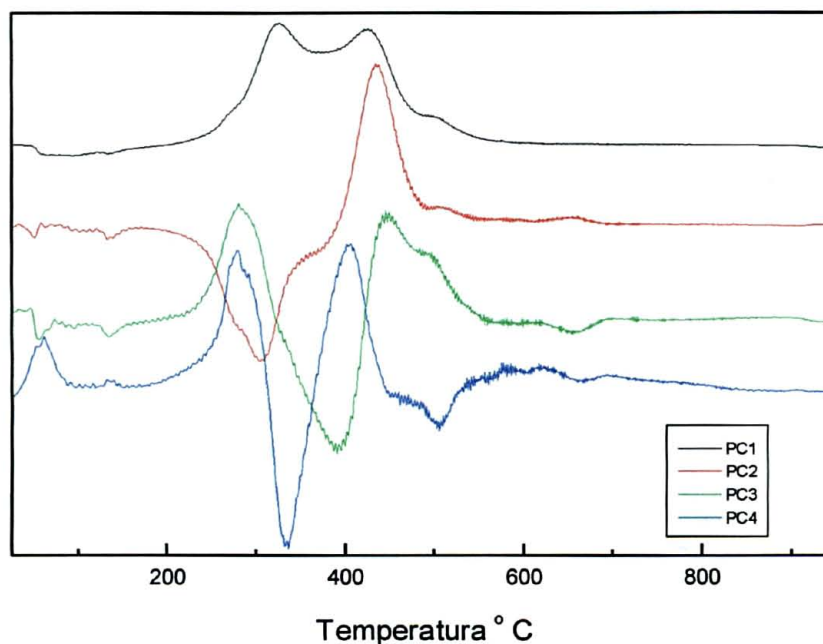


Figura 37: “Loadings” para a 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> CP para os dados de DSC nas amostras de HU



### 3.7.3 Aplicação de análise multivariada para as análises de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância nos HU

A espectroscopia no infravermelho tem sido usada para a caracterização e identificação de grupos funcionais de SH (BAES e BLOOM, 1989). Devido à grande variabilidade de propriedades nos HU estudados utilizou-se a PCA para a seleção destas amostras. O pré-tratamento dos dados empregando a correção de um fator multiplicativo resulta em melhor separação das amostras confirmando os resultados das análises químicas e térmicas como pode ser observado no gráfico da figura 38 dos “scores” das 3 primeiras CP e na análise de “clusters” (Figura 39).

As Figuras 40, 41 e 42 mostram os “scores” para a 1<sup>a</sup> CP versus a 2<sup>a</sup> CP, a 1<sup>a</sup> CP versus a 3<sup>a</sup> CP e a 2<sup>a</sup> CP versus a 3<sup>a</sup> CP, respectivamente. A Figura 43 mostra o Dendrograma usando a distância de Mahalanobis para as

duas primeiras CP empregando os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU.

Figura 38: "Scores" para 1ª CP versus 2ª CP versus 3ª CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU

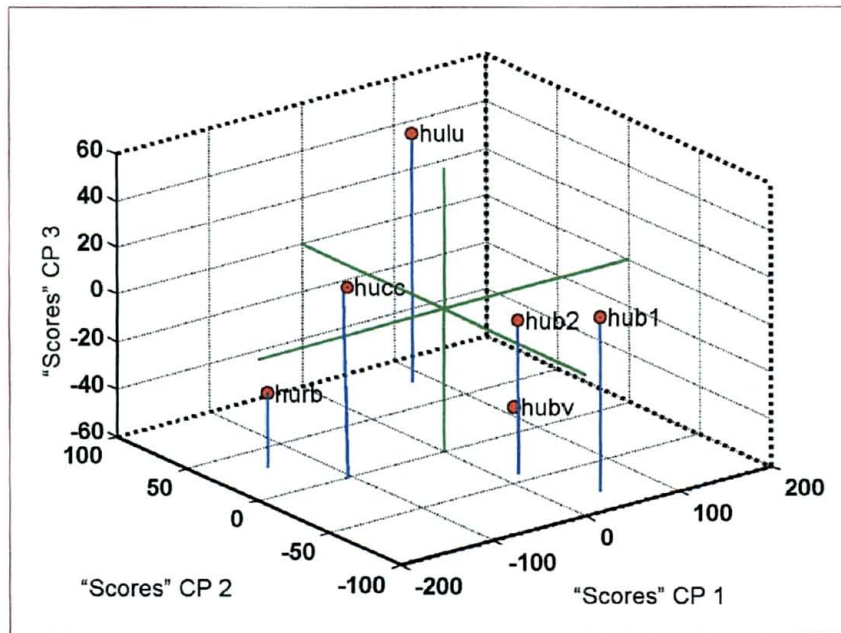


Figura 39: Dendrograma usando a distância de Mahalanobis para a 3ª CP dos dados de espectroscopia no Infravermelho médio por reflectância dos HU

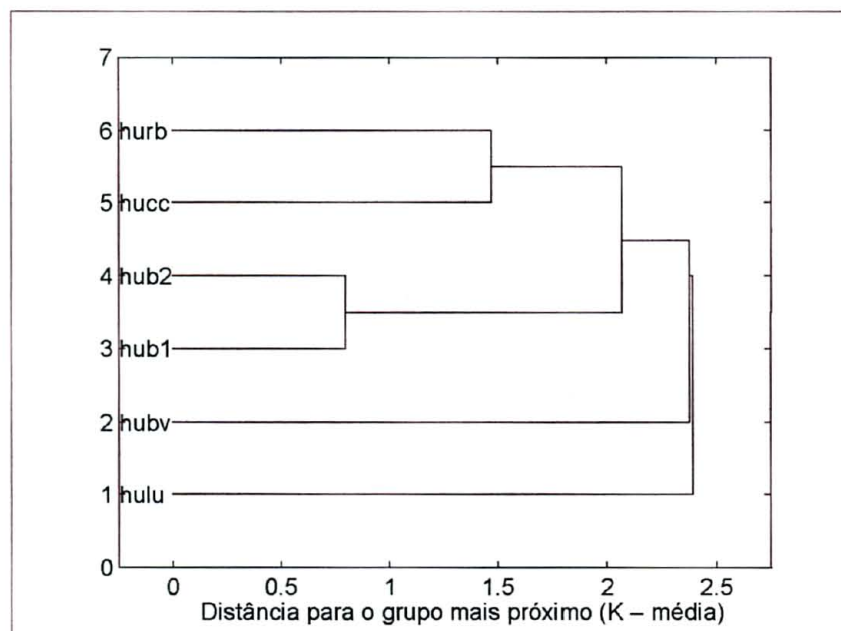


Figura 40: "Scores" para 1<sup>a</sup>CP versus 2<sup>a</sup> CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU

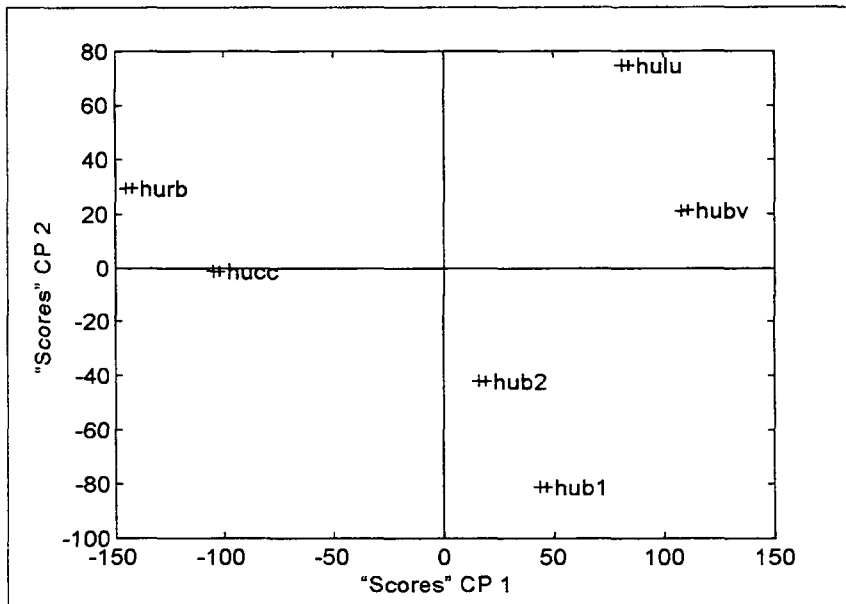


Figura 41: "Scores" para 1<sup>a</sup> CP versus 3<sup>a</sup> CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU

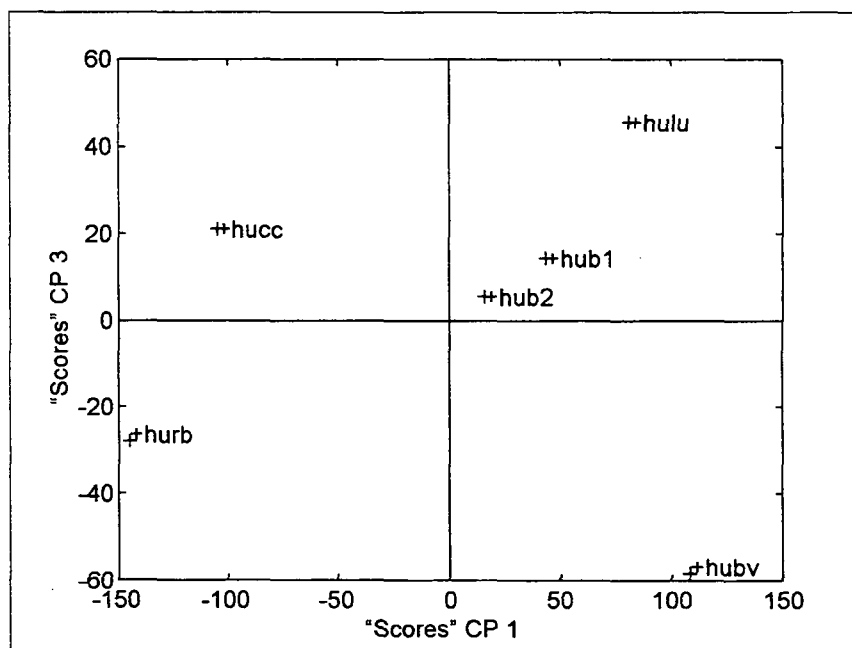
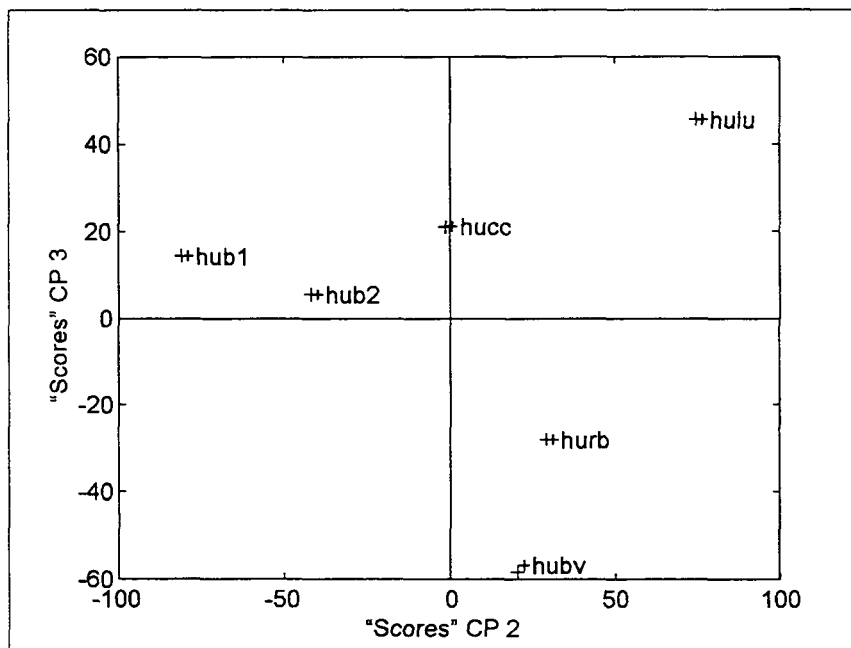
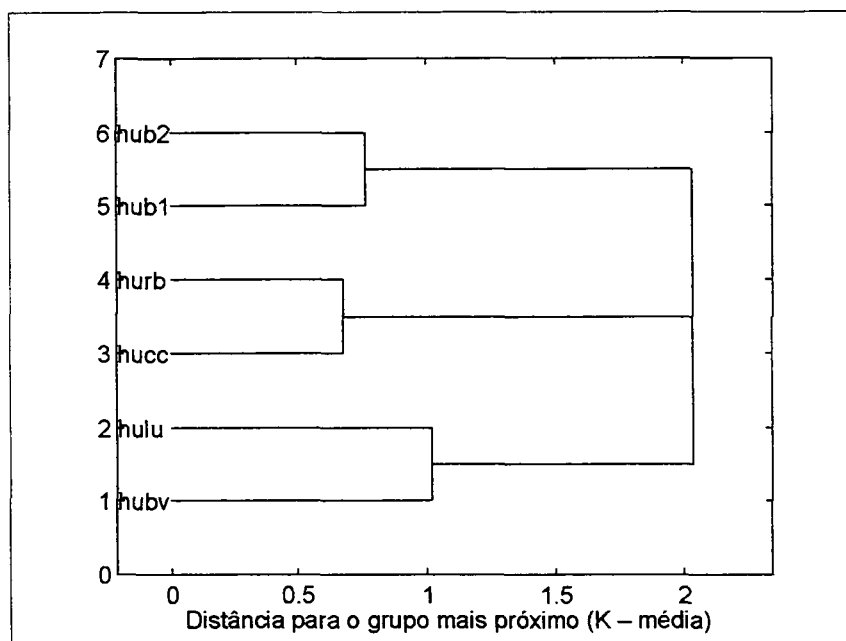


Figura 42: "Scores" para 2ª CP versus 3ª CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU



Comparando as Figuras 39 e 43, observa-se que a 3ª CP na Figura 39, separa a amostra HLU da amostra HRB.

Figura 43: Dendrograma usando a distância de Mahalanobis para a 2<sup>o</sup> CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU



Como podemos observar na Figura 44 estes “loadings” contêm as características espectrais relevantes da série de dados, o primeiro, o segundo e o terceiro “loading” contêm picos característicos de minerais e de matéria orgânica, componentes constituintes dos HU. O quarto “loading” ainda contêm informações, equivalentes a 2% da variância total dos dados, nas quais também estão incluídos ruídos.

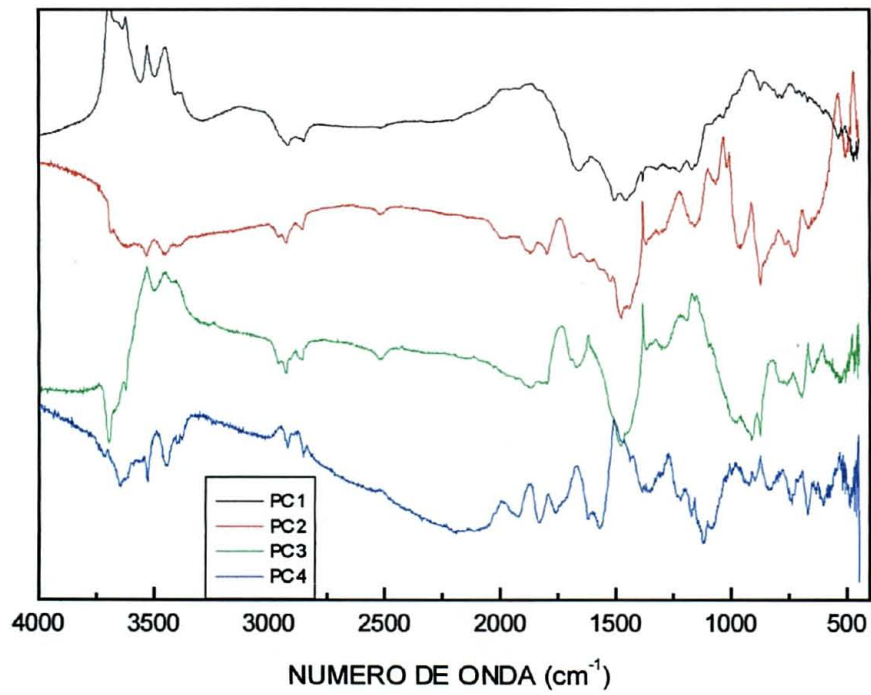
Componentes com correlação positiva são representados por picos positivos nos “loadings” espectrais e picos negativos, do mesmo modo, são correlacionados positivamente entre si. Espera-se portanto que os picos fortes nos primeiros “loadings” correspondam a região espectral com máximo de informações, levando em consideração os efeitos de todos os componentes químicos.



Como mostrado nas análises químicas os HU contém uma grande quantidade de cinzas. Pelas análises dos “loadings” pode-se observar que estas cinzas são procedentes de diferentes minerais uma vez que as informações contidas no 1º e 2º “loadings” não estão correlacionadas.

Na análise dos HU, o primeiro “loading” apresenta características de matéria orgânica correlacionados negativamente com minerais. Considera-se que os “loadings” foram calculados por transmitância e não por absorbância, assim os picos relativos à matéria orgânica estão para baixo, e os picos relativos aos minerais estão para cima. A 2ª CP apresenta as absorções devidas aos minerais com picos para baixo (2ª CP) e a matéria orgânica (COOH e carboidratos) apresenta picos de absorção no sentido contrário, exceto aos picos de absorção devido a CH alifático. O “loading” para a 3ª CP sugere uma correlação negativa, possivelmente entre aluminossilicatos e outros minerais (Figura 44).

Figura 44: "Loadings" para a 1ª, 2ª, 3ª e 4ª CP para os dados de espectroscopia no infravermelho médio por reflectância dos HU



#### 4 - CONCLUSÕES

O estudo conjunto das análises químicas, térmicas e espectroscópicas leva às seguintes conclusões:

A espectroscopia de EPR forneceu informações sobre a presença e as formas nas quais alguns íons metálicos encontram-se.

Em todos os HU e AH observou-se  $Fe^{3+}$  em sítios tetraédricos e/ou octaédricos com distorções rômbricas e/ou axiais. Verificou-se  $VO^{2+}$  com ligantes oxigenados na amostra AHB1.  $Mn^{2+}$  em estruturas de esfera externa nas amostras AHB1, AHB2, AHCC e AHLU. Complexos de  $Fe^{3+}$  porfirina em AHRB.  $Cu^{2+}$  formando complexos de campo ligante fraco (coordenado com oxigênio) e forte (coordenação com estruturas porfirínicas) na amostra AHLU. Estas duas formas de  $Cu^{2+}$  indicam que, quando coordenado com oxigênio, este  $Cu^{2+}$  apresenta-se de uma forma mais disponível as plantas e quando coordenado com complexos de cobre-porfirina poderá ser uma fonte deste nutriente em longo prazo.

Os valores obtidos para os HU através da razão  $E_4/E_6$ , valores de C, H, N, relações H/C, N/C e O/C não nos permitem inferir muitas conclusões devido ao elevado teor de cinzas destas amostras. As amostras AHB2, AHBV e AHLU apresentaram valores da razão  $E_4/E_6$  semelhantes aos encontrados para AH de solo enquanto que as amostras AHB1, AHRB e AHCC apresentaram valores mais baixos sugerindo alto grau de conjugação ou condensação de constituintes aromáticos.

Com base nos resultados obtidos na análise térmica é possível sugerir que a matéria inorgânica livre (não ligada a MO) e os constituintes orgânicos

periféricos fracamente ligados, foram parcialmente perdidos durante o processo de extração dos AH a partir dos HU. Em cerca de 300 °C os termogramas das amostras de HU apresentaram picos exotérmicos típicos de processo de descarboxilação do material e a 500 °C as amostras de AH apresentaram picos exotérmicos atribuídos a processos de policondensação de núcleos aromáticos.

A espectroscopia de FTIR, de modo geral, forneceu informações sobre as propriedades da MO do solo determinadas através da variedade de bandas de grupos funcionais úteis na caracterização de HU e AH. Os principais grupos funcionais (carboxílicos, fenólicos, carboidratos, minerais, dentre outros) podem assim ser identificados.

A técnica de DRIFT mostrou-se como uma maneira acessível de obter-se espectros de SH comparáveis com os espectros obtidos por T abrando, desta forma, as possíveis interferências de H<sub>2</sub>O e dissociação de grupos carboxílicos devido a pressão na formação da pastilha.

Empregando-se a análise multivariada nas análises de FTIR, análises térmicas (TG e DSC), e análises químicas, conclui-se que os HU estudados foram diferenciados em três grupos: a) grupo HUB1, HUB2 e HUBV, b) grupo HUCC e HURB, c) grupo HULU, confirmando assim as similaridades e diferenças dentre eles.

As amostras de HU foram agrupadas em função do substrato de origem no processo de compostagem. As amostras HUB1 e HUB2 são originadas de esterco bovino. A amostra HUBV é originada de mistura de esterco bovino e ovino; isto explica porque em alguns casos esta amostra fica próxima as duas anteriores. As amostras HUCC e HURB são originadas de

resíduos de frutas e verduras da CEASA (Curitiba – PR) e rúmen bovino, respectivamente. Nestas amostras sugere-se um processo semelhante de decomposição. A amostra HULU, originada de lixo orgânico compostado e peneirado apresenta-se separada das demais em função do processo de produção deste composto ser diferenciado dos demais. Este resíduo é compostado com temperatura controlada e aeração forçada, diferencia-se também em função da presença de resíduos minerais que é maior que as demais amostras como pode ser verificado pela TG, DSC e pelo FTIR nos “loadings” da 3ª CP e pelas análises químicas em anexo.

## 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMS, M. J. **Chemometrics in analytical spectroscopy**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Bookcraft, 1995.
2. ADANI, F.; GENEVINI, P. L.; GASPERI, F.; TAMBONE, F. Composting and humification. **Compost Science & Utilization**, v. 7, n. 1, p. 24-33, 1999.
3. ALMENDROS, G. Sorptive interactions of pesticides in soils reated with modified humic acids. **Europ. J. Soil Sci.**, Oxford, v. 46, p. 287-301, 1995.
4. AROCENA, J. M.; PAWLUK, S.; DUDAS, M. J.; GAJDOSTIK, A. In situ investigation of soil organic matter aggregates using infrared microscopy. **Can. J. Soil Sci.**, Ottawa, v. , p. 327 – 332, 1995.
5. AUDESIRK, T.; AUDESIRK, G. **Life on earth**. New Jersey: Prentice Hall, 1996.
6. BAES, A. U.; BLOOM, P. R. Diffuse reflectance and trasmission Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 53, p. 695-700, 1989.
7. BATJES, N.H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 47, p. 151-163, 1996.
8. BERNAL, M. P.; PAREDES, C.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; CEGARRA, J. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. **Bioresource Technology**, v. 63, n. 1, p. 91-99, 1998.
9. BEYER, L. The chemical composition of soil organic matter in classical humic compound fractions and in bulk samples - a review. **Z. Pflanzernernähr. Bodenk.**, v. 159, p. 527-539, 1996.
10. BOHN, H.L. Estimate of organic carbon in world soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 46, p. 1118-1119, 1982.
11. BORIN, M.; MENINI, C.; SARTORI, L. Effects of tillage systems on energy and carbon balance in north-eastern Italy. **Soil Tillage Res.**, v. 40, p. 209-226, 1997.
12. BRAVARD, S.; RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from oxisol-spodosol toposequence in Amazonia. Brazil **Geoderma**, v. 148, p. 151-162, 1991.

13. BREMMER, J. M. Nitrogenous compounds. In: MCLAREN, A. D.; PETERSON, G. H. (Eds.). **Soil biochemistry**. , Marcel Dekker: New York, 1966.
14. BREMNER, J.M.; LEES, H. Studies on soil organic matter. Part II. the extraction of organic matter from soil by neutral reagents. **J. Agr. Sci.**, v. 39, p. 274-278, 1966.
15. BUFFLE, J. The analytical challenge posed by fulvic and humic compounds. **Anal. Chim. Acta**, v. 232, p. 1-2, 1990.
16. CELI, L., SCHNITZER, M., NÈGRE M., Analysis of carboxil groups in soil humic acids by a wet chemical method, fourier-trasform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. **Soil Science**, New York, v. 162, n. 3, p. 189-197, 1997.
17. CHEN ,Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by  $E_4/E_6$  ratios. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 41, n. 2, p. 352-358, 1977.
18. CHESHIRE, M. V.; McPHAIL, D. B. Hyperfine splitting in the electron spin resonance solution spectra of humic substances. **European J. Soil Sci.**, v. 47, p. 205-213, 1996.
19. DARST, B.C.; MURPHY, L.S. 1989. Soil Organic Matter: An integral ingredient in crop production. **Better Crops Plant Food**. 74: 4-5.
20. DEIANA, S. et al. Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure, and wormcompost. **Soil Sci.**, New York, v. 150, p. 420-424, 1990.
21. DORAN, J.W. Soil quality and sustainability. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO (26.: 1997: Rio de Janeiro). CD-Rom. Rio de Janeiro: SBCS, 1997.
22. DUFFY, B. K., OWNLEY, B. H., WELLER, D. M., Soil chemical and physical properties associated with supression of take-all of wheat by *Trichoderma koningii*. **Phytopathology**, v. 87, p. 1118-1124, 1997.
23. EDWARDS, C. A.; BOHLEN, P. J. **Biology and ecology of earthworms**. London: Chapman & Hall, 1996.
24. ELVIRA, C.; SAMPEDRO, L.; BENITEZ, E.; NOGALES, R. Vermicomposting of sludges from paper mill and dairy industries with *Eisenia andrei*: a pilot-scale study. **Bioresource Technology**, v. 63, n. 3, p. 205-211, 1998.
25. EMATER-PR. **Minhocultura**: informativo técnico. Curitiba, 1997.

26. FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5 p. 724-731, 1999.
27. FORTEY, R. **Life: a natural history of the first four billion years of life on earth**. New York: Alfred Knopf, 1998.
28. GHOSH, M.; CHATTOPADHYAY, G.N.; BARAL, K. Transformation of phosphorus during vermicomposting. **Bioresource Technology**, v. 69, n. 2, p. 149-154, 1999.
29. GONZÁLEZ-PRIETO, S. J.; VILLAR, M. C.; CARBALLAS, M.; CARBALLAS, T. **Plant Soil**, v. 31, p. 144, 1992.
30. GONZALEZ-VILA, F. J.; ALMENDROS, G.; MADRID, F. Molecular alterations of organic fractions from urban waste in the course of composting and their further transformation in amended soil. **Science of the Total Environment**, v. 236, n. 1-3, p. 215-229, 1999.
31. GOODMAN, B. A.; HALL, P. L. Electron paramagnetic resonance spectroscopy, in WILSON, J. M. **Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman & Hall, p. 173-225, 1994.
32. GRIFFITH, S.A.; SCHNITZER, M. Analytical characteristic of humic and fulvic acids extracted from tropical volcanic soils. **Soil Sci Soc. Am. Proc.**, v. 39, p. 861-867, 1975.
33. GUIMARÃES, E. **Caracterização química, espectroscópica e por análise térmica de ácidos húmicos e vermicompostos obtidos de esterco de diferentes animais**. Curitiba, 1997. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química.
34. HASSE, I. **Ocorrência de microrganismos fitopatogênicos e sementes de plantas daninhas em diferentes vermicompostos produzidos e comercializados na região metropolitana de Curitiba – PR**. Curitiba, 1998. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Agronomia.
35. HERNANDEZ, T.; MORENO, J. I.; OSTA, F. Infrared spectroscopic characterization of sewage-sludge humic acids – evidence of sludge organic matter-metal interactions. **Agrochimica**, v. 37, n. 1-2, p. 12-17, 1993.
36. HORWATH, W. R.; ELLIOT, L. F.; STEINER, J. J.; DAVIS, J. H.; GRIFFITH, S. M. Denitrification in cultivated and noncultivated Riparian Areas of grass cropping systems. **J. Environ. Qual.**, v. 27, p. 225-231, 1998.



37. HSU, J. H.; LO, S. L. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. **Environmental Pollution**, v. 104, n. 2, p. 189-196, 1999.
38. INBAR, Y.; CHEN, Y.; HADAR, Y. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. **Soil Sci. Soc. Am. J., Madison**, v. 53, p. 1695-1701, 1989.
39. JOHANSSON M.; STENBERG B.; TORSTENSSON L. Microbiological and chemical changes in two arable soils after long-term sludge amendments. **Biology and Fertility of Soils**, v. 30, n. 1-2, p. 160-167, 1999.
40. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton : CRC, 1985.
41. KIEHL, E.J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985.
42. KONONOVA, M. M. **Soil organic matter: its nature, its role in soil formation and in soil fertility**. 2 ed. New York: Pergamon, 1966.
43. LANDGRAF, M. D.; SILVA, S. C. da; REZENDA, M. O. D. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, n. 1-2, p. 155-164, 1998.
44. LESSA, A.S.N.; ANDERSON, D.W.; CHATSON, B. Cultivation effects on the nature of organic matter in soils and water extracts using CP/MAS <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. **Plant Soil**, v. 184, p. 207-217, 1996.
45. LOVLEY, D.R.; COATES, J.D.; BLUNT-HARRIS, E.L.; PHILLIPS, E.J.P.; WOODWARD, J.C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. **Nature**, v. 382, p. 445-448, 1996.
46. LUNDSTROM, U. S.; NYBERG, L.; DANIELSSON, R.; VAN HEES, P. A. W.; ANDERSSON, M. **Ambio**, v. 27, p. 551, 1998.
47. MALCOLM, C., KILLAM, K.; EDWARDS, T. **Soil chemistry and its applications**. London: Cambridge University Press, 1993.
48. MALINOWSKI, E. R.; HOWERY, D. G. **Factor analysis in chemistry**. New York: John Wiley, 1996.
49. MANGRICH, A. S. **Criteria preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling**, I and II, 2000 (no prelo).

50. MANGRICH, A. S. **Cadernos de EPR**, LABEPR, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 1998.
51. MANGRICH, A. S.; et al., Electron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin in actinomycetes melanin from Brazilian soils. **Biol. Fert. Soil**, 1997.
52. MANGRICH, A. S.; VUGMAN, N. V. Bonding parameters of vanadyl ion in humic acid from Jucu River's Estuarine Region. **Sci. Total Environ.**, v. 75, p. 235-241, 1988.
53. MARRIEL, E. I.; KONZEN, A. E.; ALVARENGA, C. R.; SANTOS, L. H. Tratamentos e utilização de resíduos orgânicos. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.13, n. 147, 1987.
54. MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. New York: John Wiley, 1996.
55. MARTIN NETO, L.; ANDRIULO, A. E.; TRAGHETTA, D. G. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a Mollisol. **Soil Sci.**, New York, v. 157, p. 365-372, 1994.
56. MARTIN NETO, L.; NASCIMENTO, O. R.; TALAMONI, J.; POPPI, N. R. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from a Brazilian soil. **Soil Sci.**, New York, v. 151, p. 369-376, 1991.
57. McCOY, E. L. **Agron. J.**, Madison, v. 90, p. 411, 1998.
58. MIIKKI, V.; SENESI, N.; HANNINEN, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. 2. Spectroscopic evaluation of humic acid structures. **Chemosphere**, v. 34, n. 8, p. 1639-1651, 1997.
59. MURPHY, E. M.; ZACHARA, J. M.; SMITH, S. C.; PHILLIPS, J. L.; WIETSMA, T. W. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 1291-1299, 1994.
60. NAHAS, E. A produtividade das culturas e a preservação do ambiente pelo uso de resíduos agrícolas. In: GIANELLO, C. (Ed.) **Produzir sem degradar**. Porto Alegre: UFRGS/DS, 1993. p.111-140.
61. NAKAGAKI, S. et al. A cationic iron (III) porphyrin encapsulated between the layered structure of MoS<sub>2</sub>. A new approach to the synthesis of a Fe-Mo-S system. **Inorg Chimica. Acta**, v. 254, p. 213-217, 1997.
62. NASCIMENTO-FILHO, A. P. **Contribuição ao estudo de substâncias tipo ácido húmico por redução degradativa com amálgama de sódio**. Rio de Janeiro, 1990. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

63. NÉMETH, T.; BORSZÉKI, J.; GEGUS, E. **Can. J. Appl. Spectrosc.**, v. 38, p. 121, 1993.
64. 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.**, Madison, v. 56, p. 135-140, 1992.
65. NOGALES, R.; ELVIRA, C.; BENITEZ, E.; THOMPSON, R.; GOMEZ, M. Feasibility of vermicomposting dairy biosolids using a modified system to avoid earthworm mortality. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 34, n. 1, p. 151-169, 1999.
66. NOLIN, M.C.; WANG, C.; CAILLIER, M. J. Fertility grouping of Montreal Lowlands soil mapping units based on selected soil characteristics of the plow layer. **Can. J. Soil Sci.**, Ottawa, v. 69, p. 525-541, 1989.
67. NOVOTNY, E. H. **Extração, fracionamento e caracterização espectroscópica da matéria orgânica do solo**. Curitiba, 1997. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Agronomia.
68. NOVOTNY, E. H.; BLUM, W. E. H.; GERZABEK, M. H.; MANGRICH, A. S. Soil management system effects on size fractionated humic substances. **Geoderma**, Amsterdam, v. 92, p. 87-109, 1999.
69. OROZCO, F. H.; CEGARRA, J.; TUJILLO, L. M.; ROIG, A. Vermicomposting of coffee pulp using earthworm *Eisenia fetida*: effects on C and N contents and the availability of nutrients. **Biology and Fertility of Soils**, v. 22, n. 1-2, p. 162-166, 1996.
70. PAIM, S. et al. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. **Biol. Fert. Soil**, v. 10, p. 72-76, 1990.
71. PEFFERKORN, E. Structure and stability of natural organic matter/soil complexes and related synthetic and mixed analogues. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 73, p. 127-200, 1997.
72. PEIXOTO, R.T. dos G. **Compostagem: Opção para o manejo orgânico do solo**. Londrina: Fundação Instituto Agrônômico do Paraná, 1988. (IAPAR. Circular, 57).
73. PICCOLO, A.; PIETRAMELLARA, G.; MBAGWU, J.S.C. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability. **Geoderma**, v. 75, p. 267-277, 1997.
74. PRESTON, C.M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Sci.**, v. 161, p. 144-166, 1996.

75. PROVENZANO, M. R.; SENESI, N.; MIKKI, V. Characterization of composts and humic acids from pulp and paper mill biosludges by DSC in association with FT-IR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 52, n. 3, p. 1037-1046, 1998b.
76. PROVENZANO, M. R.; SENESI, N.; PICCONE, G. Thermal and spectroscopic characterization of composts from municipal solid wastes. **Compost Science & Utilization**, v. 6, n. 3, p. 67-73, 1998a.
77. QUIROGA, A. R.; BUSCHIAZZO, D. E.; PEINEMANN, N. **Soil Sci.**, New York, v. 163, p. 591, 1998.
78. RASHID, M. A.; Absorption of Metals on Sedimentary and peat Humic Acids. **Chem. Geology**, v. 13, p. 115-123, 1974.
79. RASHID, M. A.; **Geochemistry of marine humic compounds**. New York: Springer Verlag, 1985.
80. REICOSKY, D.C.; DUGAS, W.A.; TORBERT, H.A. Tillage-induced soil carbon dioxide loss from different cropping systems. **Soil Tillage Res.**, v. 41, p. 105-118, 1997.
81. REID, T.R. Feeding the planet. **National Geographic**, Washington, n. 4, p. 56-75, 1998.
82. RIVERO, C.; PAOLINI, J.; SENESI, N.; DIORAZIO, V. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids from a toposequence in Venezuela. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 29, n. 19-20, p. 2893-2904, 1998.
83. ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E.; TOSCANO, I. A. S.; ROSA, A. H.; BURBA, P. Multi-method study on aquatic humic substances from the "Rio Negro" – Amazonas state/Brazil. Emphasis on molecular-size classification of their metal contents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 3, p. 169-175, 1999.
84. SAAR, R.A. and WEBER, J.H. Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. **Sci. Technol.**, v. 16, p. 510-517, 1982.
85. SAHTOURIS, E. **A dança da terra. Sistemas vivos em evolução: uma nova visão da biologia**. Rio de Janeiro: Rosa dos Tempos, 322p, 1998.
86. SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; CEGARRA, J.; BERNAL, M. P. Relations between water soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 2, p. 193-201, 1999.
87. SAVITZI, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, 1964.

88. SCHNITZER, M. Characterization of humic constituents by spectroscopy. P.60-95, In: McLAREN, D.; SKUJINS, J. (Eds.) **Soil biochemistry**. v 2. New York: Marcel Dekker, 1971.
89. SCHNITZER, M. Soil organic matter-the next 75 years. **Soil Sci.**, New York, v.151, p. 41-58, 1991.
90. SCHNITZER, M., Organic matter: characterization, chemical and microbiological properties In: **Methods of soils analysis**. Part 2. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1982.
91. SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Humic substances in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1972.
92. SCHNITZER, M.; KHAN, U. S. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1978.
93. SCHULTEN H.R. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational chemistry. **Fresenius Anal. Chem. J.**, v. 351, p. 74-82, 1995.
94. SCHULTEN, H. F.; HEMPFLING, R. Influence of agricultural soil management on humus composition and dynamics: classical and modern analytical technics. **Plant Soil**, v. 142, p. 259-271, 1992.
95. SCHULTEN, H.R.; LEINWEBER, P.; SORCE, C. Composition of organic matter in particle-size fractions of an agricultural soil. **J. Soil Sci.**, v. 44, p. 667-691, 1993.
96. SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. Aliphatics in soil organic matter in fine-clay fractions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 54, p. 98-105, 1990.
97. SCHULTEN, H.-R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Sci.**, v. 162, p. 115-130, 1997.
98. SCHULTEN, H-R.; SCHNITZER, A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.
99. SENESI, N. Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. **Advances in soil science**, New York: Springer-Verlag, v. 14, 1990.
100. SENESI, N. Composted material as organic fertilizers. **Sci Total Environ.**, v. 81/82, p. 521-542, 1989.
101. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: John Wiley, Guanabara Koogan, 1979.

102. SOMBROEK, W.G.; NACHTERGAELE, F.O; HEBEL, A. Amounts, dynamics and sequestration of carbon in tropical and subtropical soils. **Ambio.**, v. 22, p. 417-426, 1993.
103. SORGE, C., et al. Molecular-chemical characterization of organic matter in whole soil and particle-size fractions of a podosol by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Soil Sci.**, v. 158, p. 189-193, 1994.
104. SPEDDING, P. J. **Peat Review**, v. 67, p. 883, 1988.
105. SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York : Oxford University, 1989.
106. STENBERG, B.; PELL, M.; TORSTENSSON, L. **Ambio**, v. 27, p. 9-15, 1998.
107. STEVENSON, F. J. **Bioscience**, v. 22, p. 643, 1972.
108. STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition and reactions**. New York: John Wiley, 1982.
109. STUM, W. **Chemistry of the solid-water interface**. New York: John Wiley, 1992.
110. SWERDLOW, J.L. Population. **National Geographic**, Washington, n. 4, p. 2-5, 1998.
111. THENG, B. K. G.; RUSSEL, M.; CHURCHMAN, G. J.; E PARFITT, R. L. Surface properties of allophane, halloysite and imogolite. **Clays and Clays Minerals**, v. 30, p. 143-149, 1982.
112. THENG, B.K.G.; TATE, K.R.; SOLLINS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: COLEMAN, D.C.; OADE, J.M.; UEHARA, G. (Eds.). **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: University of Hawaii, 1989. Cap. 1, p. 5-32.
113. TIPPING, E.; HURLEY, M.A. A unifying model of cation binding by humic substances. **Geochim Cosmochim. Acta**, v. 56, p. 3627-3641, 1992.
114. VAN RAIJ, B. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Agronômica Ceres; São Paulo: Associação Brasileira para Pesquisa de Potassa e Fosfato, 1991.
115. WILCKEN, H.; SORGE, C.; SCHULTEN, H.-R. 1997. Molecular composition and chemometric differentiation and classification of soil organic matter in Podzol B-horizons. **Geoderma**, v. 76, p. 193-219, 1997.

116. WILSON, M. J. **Clay mineralogy**: spectroscopic and chemical determinative methods. London: Chapman & Hall, 1994.
117. WILSON, M. J., RUSSELL, J. D., E TAIT, J. M., A new interpretation of the structure of disordered  $\alpha$ -cristobalite. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 47, p. 1-6, 1974.
118. ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERG, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v. 79, n. 1-4, p. 117-161, 1997.

## 6 - ANEXOS

## ANEXO 1: Análise química para os HU estudados

HU	pH1	pH2	U06	U10	MOT	RMT	RMI	RMS	MOC	MOR	DQO	CT	CO	NT	PT	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	C <sub>T</sub> /N	C <sub>O</sub> /N
HUB1	7,22	7,01	63,62	65,11	14,13	20,76	16,02	4,74	12,28	7,31	181,82	7,85	14,13	1,42	0,60	3,90	16,07	3,22	0,82	6	5
HUB2	6,02	5,97	37,42	57,87	18,82	23,30	16,51	6,79	14,09	4,73	208,75	10,46	7,83	2,25	1,65	4,71	44,99	7,54	1,03	5	3
HUBV	6,07	6,04	61,21	65,97	18,02	16,00	9,20	6,80	6,63	11,39	98,38	10,01	3,69	1,68	1,95	5,74	32,14	7,49	0,82	6	2
HURB	5,18	5,06	26,41	32,18	12,72	55,10	40,69	14,41	4,64	8,08	68,78	7,06	2,58	0,74	0,36	1,03	4,54	0,60	0,62	9	4
HUCC	6,45	6,42	26,16	32,82	11,87	56,84	40,82	16,02	3,99	7,88	59,18	6,59	2,22	0,86	0,57	2,23	8,69	1,49	0,62	8	3
HULU	7,99	7,69	27,00	30,65	13,58	55,77	46,13	9,64	4,38	7,88	116,77	7,54	4,38	2,12	1,02	2,87	31,19	3,46	1,85	4	2

HU = húmus; pH1 = Índice pH em H<sub>2</sub>O; pH2 = Índice pH em CaCl<sub>2</sub> 0,01 M; U06 = Umidade perdida a 60 - 65 °C (g 100g<sup>-1</sup>); U10 = Umidade total (natural) a 100 - 110 °C (g 100g<sup>-1</sup>); MOT = Matéria orgânica total (combustão) (g 100g<sup>-1</sup>); RMT = Resíduo mineral total (g 100g<sup>-1</sup>); RMI = Resíduo mineral insolúvel (g 100g<sup>-1</sup>); RMS = Resíduo mineral solúvel (g 100g<sup>-1</sup>); MOC = Matéria orgânica compostável (g 100g<sup>-1</sup>); MOR = Matéria orgânica resistente (g 100g<sup>-1</sup>); DQO = Demanda química de oxigênio (mg g<sup>-1</sup>); CT = Carbono total (orgânico e mineral) (g 100g<sup>-1</sup>); CO = Carbono orgânico (g 100g<sup>-1</sup>); NT = Nitrogênio total (g 100g<sup>-1</sup>); PT = Fósforo total (g kg<sup>-1</sup>); K<sup>+</sup> = Potássio (g kg<sup>-1</sup>); Ca<sup>2+</sup> = Cálcio (g kg<sup>-1</sup>); Mg<sup>2+</sup> = Magnésio (g kg<sup>-1</sup>); Na<sup>+</sup> = Sódio (g kg<sup>-1</sup>); C<sub>T</sub>/N = Relação C/N (C total e N total); C<sub>O</sub>/N = Relação C/N (C orgânico e N total)