

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

ESTUDO DAS FRAÇÕES OBTIDAS NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO ALCALINA DE
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DA TURFA

Lourival Francisco dos Santos Junior

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

ESTUDO DAS FRAÇÕES OBTIDAS NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO ALCALINA DE
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DA TURFA

Lourival Francisco dos Santos Junior
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Minas da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
2003

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. André Jablonski

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Muñoz da Silva – IPAT/UNESC/ORGANICATECH/Grupo CECRISA S.A.

Dra. Ângela Garcia de Souza

Dra. Márcia Silva da Rocha – CNPq

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

Dedico a todos que trabalharam ou
trabalham pelo estudo das substâncias
húmicas e àqueles que buscam minimizar
o impacto da ação do homem sobre a
natureza.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao professor André Jablonski pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Aos colegas Plínio Luiz Kroth, Sílvia dos Santos Garcia e Karen Cristina Rodenbusch Ribeiro pelo companheirismo, apoio, sugestões e observações valiosas nas horas oportunas.

Aos Bolsistas de Iniciação Científica Gisella Barreto dos Santos, Henrique Sgambaro De Lorenzi, Diogo Ongarato e Maurício Eder pela incansável dedicação e responsabilidade com a qual desenvolveram os trabalhos solicitados.

Ao Dr. Ricardo Muñoz da Silva pela inspiração e pelas valiosas contribuições.

Ao Departamento de Engenharia Química pela concessão de uso de alguns equipamentos e instalações.

Ao Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia – UFRGS, especialmente à Bolsista de Iniciação Científica Micheli de Souza Haack, pelas análises de espectroscopia de infravermelho.

Às Secretarias do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, e do Departamento de Engenharia de Minas – UFRGS pela atenção e auxílio dispensados.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado concedida.

À Empresa Joaquim Oliveira S/A (Josapar), pelo apoio ao desenvolvimento de pesquisa na área de substâncias húmicas.

À minha esposa, Senir Teresinha Sehnem dos Santos, por acreditar em nossos projetos de vida, pelo apoio, carinho, paciência e compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus pais, Lourival Francisco dos Santos e Cleyde Gonçalves dos Santos; irmãs, Marlova Gonçalves dos Santos e Lourena Gonçalves dos Santos; e avó, Edelfina Scardino Gonçalves, pelo exemplo de vida e apoio, em especial à minha irmã Lourena por ceder sua casa e seu computador para que grande parte desse trabalho fosse realizado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Potássio na Agricultura.....	3
2.1.1 Potássio na Planta.....	3
2.1.2 Potássio no Solo.....	4
2.2 Fertilizantes Organo-Minerais.....	5
2.3 As Substâncias Húmicas.....	6
2.3.1 Extração de Substâncias Húmicas.....	11
2.3.2 Purificação de Substâncias Húmicas.....	12
2.3.2.1 O Processo de Purificação por Diálise.....	12
2.3.3 Caracterização das Substâncias Húmicas.....	15
2.3.3.1 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível.....	16
2.3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	18
2.4 Um Pouco Sobre a Turfa.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Local de Realização dos Experimentos.....	24
3.2 Amostragem e Preparação da Turfa para Extração.....	24
3.3 Caracterização da Turfa.....	24
3.4 Extração e Fracionamento das Substâncias Húmicas da Turfa.....	24
3.5 Purificação das Substâncias Húmicas.....	27
3.6 Análise da Membrana Utilizada na Purificação das Substâncias Húmicas.....	29
3.7 Caracterização das Frações de Substâncias Húmicas.....	29
3.7.1 Determinação do Teor de Cinzas e Matéria Orgânica.....	30
3.7.2 Determinação da Razão E_4/E_6	30
3.7.3 Análise Espectroscópica no Infravermelho.....	30
3.7.4 Determinação de Grupos Carboxílicos (COOH).....	31
3.7.5 Determinação da Acidez Total e OH-Fenólico.....	32
3.7.6 Determinação de Grupos Carbonila (C=O).....	33
3.7.7 Análise Elementar CHNSO.....	34
3.7.8 Determinação do Teor de Potássio.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1 Caracterização da Turfa.....	36
4.2 Extração e Fracionamento das Substâncias Húmicas da Turfa, Teor de Cinzas e Matéria Orgânica.....	36
4.3 Purificação das Substâncias Húmicas.....	38
4.4 Análise da Membrana Utilizada na Purificação das Substâncias Húmicas.....	42
4.5 Caracterização das Frações de Substâncias Húmicas.....	43
4.5.1 Determinação da Razão E_4/E_6	43

4.5.2 Análise Espectroscópica no Infravermelho	44
4.5.3 Determinação de Grupos Funcionais: Carboxílicos (COOH), OH-Fenólico (Acidez Total) e Grupos Carbonila (C=O)	48
4.5.4 Análise Elementar CHNSO	51
4.5.5 Determinação do Teor de Potássio	52
5 CONCLUSÕES	55
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXOS	64
ANEXO I – ANÁLISES DE TEOR DE CINZAS E M.O. DAS FRAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	64
ANEXO II – RESULTADOS DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	67
ANEXO III – DETERMINAÇÃO DA RAZÃO E_4/E_6 DAS FRAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	70
ANEXO IV – ANÁLISE DE GRUPOS FUNCIONAIS RELATIVOS NAS FRAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	71
ANEXO V – ANÁLISE ELEMENTAR DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	74
ANEXO VI – ANÁLISE DO TEOR DE K NAS FRAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	76

LISTA DE FIGURAS

1 – Modelo do ácido húmico mostrando os diversos grupos funcionais, estruturais aromáticos e alifáticos	9
2 – Fotomicrografias obtidas com microscopia eletrônica de varredura de ácidos húmicos a diferentes valores de pH.....	11
3 – Representação do processo de diálise.....	14
4 – Grupos que conferem a cor escura às substâncias húmicas.....	16
5 - Espectro de IR de ácidos húmicos de diversas fontes.....	19
6 – Espectro de IR de ácidos fúlvicos constituintes do solo gramado de pradaria.....	20
7 – Fluxograma representativo do processo de extração e purificação das substâncias húmicas da turfa	27
8 – Gráfico da quantidade de K nas frações AH e AH Purificado, bem como a massa destas frações.....	40
9 – Gráfico dos teores de potássio removidos ao longo do processo de purificação do AH	41
10 – Fotomicrografia da superfície interna da membrana de diálise nova, obtida através da microscopia eletrônica de varredura	42
11 – Fotomicrografia da superfície interna da membrana de diálise utilizada na purificação do ácido fúlvico, obtida através da microscopia eletrônica de varredura.....	42
12 – Fotomicrografia da superfície interna da membrana de diálise utilizada na purificação do ácido fúlvico, obtida através da microscopia eletrônica de varredura.....	43
13 – Valores médios de razão E_4/E_6 das frações de substâncias húmicas obtidas da extração da turfa	44
14 – Espectro de IR da fração AF, extraída da turfa	45
15 – Espectro de IR da fração AH, extraída da turfa.....	46
16 – Espectro de IR da fração AH Purificado, extraída da turfa e purificada através de diálise.....	47
17 – Espectro de IR do padrão de ácido húmico da marca Fluka	48
18 – Teores de K nas frações de substâncias húmicas extraídas da turfa.....	52

LISTA DE TABELAS

1 – Principais bandas de absorção de IR de substâncias húmicas.....	21
2 – Quadro quantitativo das frações obtidas na extração da turfa.....	37
3 – Rendimentos em base seca e isenta de cinzas das frações obtidas na extração de substâncias húmicas da turfa, com base nas médias das três vias extraídas.....	38
4 – Resultados médios obtidos no processo de purificação de ácidos húmicos e fúlvico....	39
5 – Resultados quantitativos médios em base seca dos grupos funcionais nas frações de substâncias húmicas extraídas da turfa.....	49
6 – Resultados quantitativos médios em base seca e isenta de cinzas dos grupos funcionais nas frações de substâncias húmicas extraídas da turfa.....	50
7 – Resultados médios das três vias extraídas da análise elementar das frações de substâncias húmicas extraídas da turfa e da própria turfa.....	51
8 – Distribuição do K nas frações obtidas no processo extrativo das substâncias húmicas da turfa, considerando-se o teor de K encontrado na fração SH.....	53
9 – Distribuição do K nas frações obtidas no processo extrativo das substâncias húmicas da turfa, sem considerar o teor de K encontrado na fração SH, mas sim a soma das quantidades de K presentes nas frações AF e AH.....	54
10 – Massa de turfa utilizada em cada via extraída e seus respectivos resultados da determinação de M.O., teor de cinzas e umidade inicial da amostra.....	64
11 – Massa da fração Hu obtida na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O., teor de cinzas e umidade.....	64
12 – Massa e volume da fração denominada SH obtida na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O. e teor de cinzas.....	65
13 – Massa e volume da fração AF obtida na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O. e teor de cinzas.....	65
14 – Massa da fração denominada AH obtida na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O. e teor de cinzas.....	65
15 – Massa de AH Purificado obtido na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O. e teor de cinzas.....	66
16 – Resultados obtidos no processo de purificação de ácidos húmicos extraídos da turfa.....	67
17 – Resultados obtidos no processo de purificação de AF extraídos da turfa.....	67
18 – Quantidade de K, em mg, presente nas frações AH e AH Purificado, bem como a massa do AH antes e após o processo de purificação.....	68
19 – Quantidade de K, em mg, presente nas soluções dialisadoras (trocas periodicamente) do processo de purificação do AH das três vias extraídas da turfa.....	68
20 – Comparação entre a diferença de K medido no AH e AH Purificado (Tabela 18) e o potássio medido na solução dialisadora utilizada para a purificação do AH (Tabela 19) das três vias extraídas.....	69
21 – Valores médios de razão E_4/E_6 das três vias das frações de substâncias húmicas obtidas da extração da turfa, e valores médios das três vias.....	70
22 – Resultados quantitativos em base seca de grupos carbonila (C=O), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa.....	71
23 – Resultados quantitativos em base seca de grupos carboxila (COOH), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa.....	71
24 – Resultados quantitativos em base seca da acidez total, utilizada para o cálculo de grupos hidroxila-fenólica (OH-Fenólico), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa.....	72

25 – Resultados quantitativos em base seca de grupos hidroxila-fenólica (OH-Fenólico), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa.....	72
26 – Resultados quantitativos em daf de grupos carbonila (C=O), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa	73
27 – Resultados quantitativos em daf de grupos carboxila (COOH), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa	73
28 – Resultados quantitativos em daf de grupos hidroxila-fenólica (OH-Fenólico), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa.....	73
29 – Resultados da análise elementar em daf, das três vias de turfa utilizada na extração.....	74
30 – Resultados da análise elementar em daf, da fração Hu das três vias extraídas da turfa.....	74
31 – Resultados da análise elementar em daf, da fração SH das três vias extraídas da turfa.....	74
32 – Resultados da análise elementar em daf, da fração AF das três vias extraídas da turfa.....	75
33 – Resultados da análise elementar em daf, da fração AH das três vias extraídas da turfa.....	75
34 – Resultados da análise elementar em daf, da fração AH Purificado das três vias extraídas da turfa	75
35 – Teores de K nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A^d – Teor de cinzas em base seca

AF – Ácido fúlvico

AH – Ácido húmico

Da – Dalton

d – Base seca

daf – Base seca e isenta de cinzas

Hu – Humina

M.O. – Matéria orgânica

SH – Substância húmica

W – Teor de umidade

RESUMO

No presente trabalho foram caracterizadas as frações de substâncias húmicas resultantes do processo de extração alcalina da turfa, utilizando hidróxido de potássio, tendo em vista sua utilização na composição de um fertilizante organo-mineral. As substâncias húmicas foram fracionadas em humina, substância húmica (humato e fulvato de potássio), ácido fúlvico, ácido húmico e ácido húmico purificado, não sendo possível realizar a purificação do ácido fúlvico. Foram avaliadas a presença e distribuição do potássio nestas frações, verificando-se que após a extração, 78% do potássio ficou agregado na fração substância húmica e 22% na fração humina. Após a separação da fração substância húmica em ácido húmico e ácido fúlvico observou-se que 7% e 93% do potássio, respectivamente, ficaram distribuídos nessas frações. Comparando-se a diferença de teores de potássio entre as frações de ácido húmico purificado e não purificado, e a quantidade de potássio encontrado na água da diálise verificou-se a eficiência da utilização do processo de diálise para a purificação das substâncias húmicas, bem como a adequabilidade da metodologia para a análise de potássio. Também foram determinadas nas frações a análise elementar; razão E_4/E_6 , a qual confirmou a maior condensação aromática da fração ácido húmico; presença de grupos funcionais na estrutura das substâncias húmicas, verificado qualitativamente através de espectroscopia no infravermelho, e quantitativamente grupos carboxílicos, OH-fenólico e carbonila, responsáveis pela acidez dessas substâncias. Os resultados obtidos quanto à presença de grupos funcionais e razão E_4/E_6 , confirmaram a existência do ácido húmico no extrato da turfa, porém ficou evidenciada ausência de ácido fúlvico ou sua presença em pequena quantidade no material extraído.

ABSTRACT

The aim of this work is to characterize the humic substances fractions from the alkaline extraction process of peat, using potassium hydroxide like extractor, regarding its usage in the composition of an organic-mineral fertilizer. The humic substances were separated in five fractions: humin, humic substance (potassium humate and fulvate), fulvic acid, humic acid and purified humic acid. The presence and the distribution of the potassium in these fractions were analyzed. After extraction, 78% of the potassium were in the humic substance fraction and 22% in the humin fraction. After the separation of the humic substance fraction into two fractions (humic acid and fulvic acid), it was observed that respectively 7% and 93% of the potassium were distributed in these fractions. It was verified the efficiency of the dialysis process for the purification of humic substances, as well as the potassium analysis methodology. The elemental analysis and E_4/E_6 ratio were also determined in these fractions, which confirmed the biggest aromatical condensation in humic acid fraction and the presence of functional groups in the structures of the humic substances, verified through infrared spectroscopy. The results obtained concerning the presence of functional groups and E_4/E_6 ratio confirmed the presence of humic acid in the extract from peat, however they do not confirm the existence of fulvic acid in it.

1 INTRODUÇÃO

As práticas agrícolas contribuem na intensificação da produção vegetal graças ao emprego de nutrientes minerais e energia, mas a utilização abusiva destes insumos, leva a desequilíbrios tanto ecológicos como econômicos. A adoção de técnicas “modernas” de cultivo é uma alternativa para que as pequenas propriedades sejam viabilizadas.

O uso de substâncias húmicas em soluções nutritivas já é realizado na Europa tanto em hidroponia como em gotejamento, sendo utilizadas quantidades de 10 a 20 kg de matéria húmica.ha⁻¹.ano⁻¹ (BRUN, 1993). Estas práticas permitem um menor uso de insumos e uma produção mais equilibrada ecologicamente.

Segundo ADRIESSE (1988), a matéria orgânica presente na turfa pode ser utilizada na produção de fertilizantes organo-minerais, justificando o seu emprego em função do teor de ácidos húmicos presentes na mesma, tendo grande aplicabilidade na recuperação de áreas esgotadas ou degradadas pois a utilização de substâncias húmicas aumenta as atividades químicas e bioquímicas do solo.

A resposta das plantas aos ácidos húmicos e fúlvicos é dependente da matéria prima original e principalmente da espécie vegetal.

Matérias-primas orgânicas diversas apresentam ácidos húmicos e fúlvicos distintos com composições e concentrações diferentes (BRUN, 1993).

Estes ácidos orgânicos podem ser facilmente extraídos da turfa, são baratos, não poluentes e eficientes para o desenvolvimento de diversas culturas (XUDAN, 1986).

Visando o isolamento das substâncias húmicas para fins de estudo, a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (ISSH), propõe uma metodologia para extração de substâncias húmicas utilizando hidróxido de sódio (NaOH) (SWIFT, 1996). Para o trabalho proposto, se tal técnica for aplicada para a produção destas substâncias, com finalidade de serem utilizadas na agricultura, dependendo do solo, a ação dispersiva do íon sódio (Na⁺) reduz a sua agregação, permeabilidade ao ar e à água, germinação e crescimento das raízes (TISDALE et al, 1993).

Sendo assim, o grupo de pesquisa de substâncias húmicas do Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, desenvolveu uma metodologia adaptada à apresentada pela IHSS, utilizando-se o hidróxido de potássio em condições que propiciassem um maior rendimento no processo extrativo destas substâncias a fim de compor a formulação de um complemento para fertilizantes organo-minerais.

Entretanto uma das dúvidas que permanecia era como estaria distribuído esse potássio, e qual a constituição elementar e presença de grupos funcionais reativos nas frações obtidas da extração de substâncias húmicas da turfa.

As especificações relativas à caracterização das frações húmicas tornam-se fundamentais quando se pretende utilizar esse extrato para a produção em escala industrial de produto comercial a ser aplicado como complemento de fertilizantes organo-minerais.

O presente trabalho tem como objetivo confirmar a existência de substâncias húmicas no extrato da turfa de Domingos Petrolina, Rio Grande, RS, bem como realizar um estudo quantitativo e qualitativo das frações obtidas durante o processo de sua extração alcalina, verificando também a viabilidade do processo de purificação por diálise para que se possam obter melhores resultados na caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos obtidos. Finalmente, considerando o potássio um macronutriente para as planta, determinar sua distribuição nessas frações.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Potássio na Agricultura

2.1.1 Potássio na Planta

O potássio é um macronutriente presente nas plantas em quantidades similares ao nitrogênio (MEURER, 1995). Os teores adequados para o crescimento ótimo situam-se entre 2 e 5% do peso seco, dependendo da espécie, do estágio de desenvolvimento e do órgão da planta. Tem uma alta mobilidade na planta, tanto entre células individuais, como entre tecidos e também no transporte a longa distância, via xilema e floema. É comum o potássio ser redistribuído de folhas velhas para folhas novas.

Segundo TISDALE (1993) o íon potássio, K^+ , é retirado do solo pelas raízes das plantas, existindo tanto em solução como junto a cargas negativas de radicais orgânicos como a carboxila ($COOH^-$). Devido à sua natureza estritamente iônica o K^+ tem funções particularmente relacionadas à força iônica das soluções no interior das células da planta.

O K é o cátion mais abundante no citoplasma, também ocorrendo em alta concentração no cloroplasto. Em ambos, é necessário para neutralizar ânions orgânicos e inorgânicos e para estabilizar o pH na planta entre 7 e 8, faixa ótima para a maioria das reações enzimáticas.

Embora o K não faça parte da estrutura química de compostos da planta, exerce funções reguladoras muito importantes, sendo necessário para ativar pelo menos 50 enzimas. É bem conhecida, atualmente, a necessidade deste elemento para a síntese de proteínas em plantas superiores. Está ligado, também, ao processo fotossintético em vários níveis; participa da síntese do ATP (adenosina trifosfato); afeta a taxa de assimilação do CO_2 e a manutenção do turgor das células, inclusive as que controlam a abertura dos estômatos das plantas e a difusão do CO_2 atmosférico.

A deficiência de K não provoca de imediato sintomas visíveis. No início ocorre uma redução na taxa de crescimento das plantas e, mais tarde, aparecem as cloroses e necroses. Como este é um elemento móvel na planta normalmente os sintomas começam nas folhas mais velhas, que suprem as folhas mais novas quando ocorre a deficiência. Na maioria das plantas a clorose e mesmo a necrose começam nas margens e nas pontas das folhas; entretanto, em algumas espécies, como em trevos, aparecem pontos necróticos irregulares distribuídos na folha da planta.

As plantas deficientes em potássio mostram um decréscimo no turgor e quando ocorre deficiência hídrica, tornam-se flácidas. Além de uma menor resistência à seca, apresentam maior suscetibilidade ao congelamento e ataque de fungos. Em plantas deficientes em

potássio, freqüentemente é observado um desenvolvimento anormal dos tecidos e organelas das células (MEURER, 1995; TISDALE, 1993).

2.1.2 Potássio no Solo

O potássio ocorre no solo em duas formas: como componente da fase sólida e como íon K^+ na fase líquida (solução do solo), (MEURER, 1995). Na fase sólida encontra-se como parte da estrutura dos minerais primários (feldspatos e micas) e de minerais secundários (ilita, argilominerais interestratificados, vermiculita) ou adsorvido na superfície dos argilominerais e dos compostos da matéria orgânica.

O K contido nos minerais primários e secundários constitui a quase totalidade deste elemento no solo e representa a capacidade potencial de suprimento deste nutriente às plantas. Na fase sólida do solo, conforme o tipo e quantidade de minerais presentes e o tipo de ligação química, encontra-se, simultaneamente, sob diferentes estados ou formas: a) como K-trocável (adsorvido fracamente às cargas dos argilominerais e da matéria orgânica) em equilíbrio rápido como K-solução (K^+ da solução do solo); b) como K-fixado (K adsorvido às superfícies internas de argilominerais; c) como K na estrutura de minerais primários (K-estrutural). Freqüentemente o termo “K não trocável” é utilizado para caracterizar todas as formas de potássio que não estão em equilíbrio rápido com o K-solução.

As plantas adsorvem somente o potássio que se encontra na solução do solo na forma de íon K^+ . A concentração na solução necessária para o crescimento vegetal varia consideravelmente com a espécie e com o estágio de crescimento das plantas. Este teor pode variar desde 1 mg.L^{-1} de solução até 50 ou mais mg.L^{-1} em solos bem supridos do nutriente ou recentemente fertilizados.

Entretanto, somente a presença do potássio como íon K^+ na solução do solo não assegura a sua disponibilidade, sendo necessário que ele alcance a superfície da raiz para que possa ser absorvido. O K nas formas trocável e na solução são, inicialmente, as formas do nutriente que podem estar disponíveis para as plantas. Solos com alto K-trocável, pelo seu rápido equilíbrio com o K^+ solução, mantêm um alto gradiente de concentração, o que favorece a difusão do K^+ para junto da superfície radicular.

Na rizosfera (volume de solo compreendido numa distância de 0,1 a 1,5 mm da raiz), a concentração deste elemento na solução do solo é praticamente igual a zero, quando as raízes das plantas estão absorvendo ativamente o nutriente. Assim, se o solo tem a capacidade de manter uma alta de concentração na solução, o gradiente formado (diferença entre a concentração do potássio longe e próximo da raiz) proporciona um suprimento adequado do

nutriente. A difusão é responsável por mais de 80% do potássio que chega à superfície radicular e a manutenção de um alto gradiente de difusão, de um teor de umidade adequado e bom crescimento radicular são essenciais para um bom suprimento de K para as plantas (VARGAS et al, 1983; COREY & SCHULTE, 1993).

2.2 Fertilizantes Organo-Minerais

A maioria dos nutrientes contidos na matéria orgânica está associada à compostos orgânicos não diretamente assimiláveis pelas plantas; para que os nutrientes sejam absorvidos pelas raízes é necessário que ocorra sua mineralização, ou seja, a quantidade de material orgânicos que se transforma em mineral, é que governa a disponibilidade dos nutrientes nos fertilizantes orgânicos. Aceita-se como sendo cerca de 50% no primeiro ano a taxa de mineralização da M.O. destes fertilizantes.

Como exemplo destes nutrientes temos o nitrogênio, o fósforo e o potássio.

Materiais orgânicos crus com alto teor de nitrogênio, por exemplo, e pobres em carbono, ou seja, baixa relação carbono/nitrogênio (C/N), formarão menor quantidade de húmus no solo, devido à rápida mineralização e perda do nitrogênio.

Quando materiais ricos em carbono e pobres em nitrogênio, portanto com alta relação C/N, são adicionados ao solo, pouco nitrogênio será liberado em formas minerais, por ser quase totalmente utilizado na forma de húmus; devido à sua alta estabilidade no solo ou resistência a novas decomposições, o húmus liberará nitrogênio mais lentamente, com menor taxa de mineralização do nutriente.

O fertilizante organo-mineral é fruto do enriquecimento de adubos orgânicos com fertilizantes minerais (fertilizantes químicos, como erradamente se costuma dizer). Permite um balanceamento de N-P-K, enriquecendo o fertilizante orgânico nos nutrientes que se apresentam em menores teores.

Nos fertilizantes orgânicos, o nitrogênio, por exemplo, pode estar em uma relação duas ou quatro vezes maior do que o fósforo e o potássio. Com o preparo do fertilizante organo-mineral essa desproporção pode ser melhorada, principalmente para o caso de se adubar plantas de ciclo curto mais exigentes em fósforo ou potássio.

Como decorrência da maior concentração dos nutrientes nitrogênio, fósforo e potássio, o fertilizante organo-mineral apresenta a vantagem de poder ser empregado em menores quantidades por área. Outra vantagem, ainda, está em permitir a mistura de fertilizantes minerais considerados incompatíveis, isto é, aqueles que em contato entre si, produzem um adubo de má qualidade física ou química (KIEHL, 1985).

2.3 As Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas são macromoléculas polieletrólíticas de alto peso molecular. São materiais resistentes à degradação, formados durante a decomposição de vegetais que ocorrem como depósitos no solo, sedimentos de pântanos, turfa, carvão, linhito, ou em diversos outros locais onde grandes quantidades de vegetação tenham se depositado. Elas são comumente classificadas em relação à solubilidade. Se um material contendo substâncias húmicas é extraído com uma base forte, e a solução resultante acidificada, os produtos são (a) um resíduo que não pode ser extraído, chamado humina; (b) um material que precipita do extrato acidificado, chamado ácido húmico; e (c) um material orgânico que permanece na solução acidificada, chamado ácido fúlvico (SCHNITZER & KHAN, 1978; MANAHAN, 2000; STEVENSON, 1994).

Estas substâncias exercem papel importante no transporte e assimilação de nutrientes pelas plantas, pois afetam diretamente as atividades enzimáticas e de permeabilidade de membrana e/ou indiretamente mudando a estrutura do solo, aumentando a capacidade de troca de cátions, estimulando a atividade microbiana e a capacidade de solubilizar alguns complexos (SILVA, 2001).

Segundo STEVENSON (1994), ácidos húmicos e substâncias relacionadas estão entre os materiais orgânicos mais largamente distribuídos na terra. Elas são encontradas não apenas no solo mas também em águas naturais, águas de esgoto, depósitos de adubo composto, sedimentos marinhos e de lagos, turfeiras, xistos carbonosos, linhitos, carvões marrons e vários outros depósitos. A quantidade de C na terra como ácidos húmicos, 60×10^{11} t, excede a ocorrência deste composto nos organismos vivos, 7×10^{11} t.

As substâncias húmicas são importantes na geoquímica e no meio ambiente pelos motivos relacionados abaixo.

Elas podem estar envolvidas no transporte e posterior concentração de substâncias minerais, lodos minerais e nódulos em camadas marinhas. Também podem ser responsáveis pelo enriquecimento de urânio e outros metais em vários biolitos incluindo o carvão.

Substâncias húmicas servem como removedoras de xenobióticos orgânicos (bem como elementos traço) em águas naturais. Estas substâncias por si, não acredita-se que sejam fisiologicamente perigosas, mas elas são esteticamente inaceitáveis por darem uma cor preta-avermelhada à água potável e lagos de recreação. Também desempenham um papel importante no meio ambiente reduzindo a toxicidade de certos metais pesados (e.g. Cu^{2+} e Al^{3+}) em organismos aquáticos, incluindo peixes.

As substâncias húmicas atuam como agentes redutores e oxidantes, dependendo das condições ambientais. Elas podem afetar os processos fotoquímicos em águas naturais, incluindo fotoalteração de xenobióticos. Desta forma, elas têm sido utilizadas para reduzir Hg (II) a Hg⁰ volátil sob condições naturais de pH, promovendo um caminho potencial para a mobilização do Hg no ambiente.

A capacidade de sorção do solo para uma variedade de gases orgânicos e inorgânicos é fortemente influenciada pelo húmus. A capacidade do solo de atuar como um “assimilador” para óxidos de N e S na atmosfera pode se dever em parte às reações envolvendo colóides orgânicos.

Materiais como húmico em águas residuárias purificadas por processos de tratamento secundário biológico criam problemas de considerável importância em muitos trabalhos com água. Por exemplo, eles podem reagir com cloreto (adicionado durante a cloração) produzindo o clorofórmio carcinogênico e outros halogenados inorgânicos indesejáveis. Um problema maior no tratamento de águas residuárias para reuso envolve a remoção de substâncias húmicas e outros compostos orgânicos, sendo que técnicas como a coagulação e adsorção por carbono têm sido propostas para este fim.

As substâncias húmicas têm um grande número de aplicações industriais, incluindo o uso como fluidos de perfuração. Elas estão sob investigação como terapêuticos potenciais.

PICCOLO (1996) verificou experimentalmente que a permanência da estabilização dos agregados do solo é apenas devida ao aumento da fração de matéria orgânica estável como as substâncias húmicas e não à matéria orgânica como um todo, sendo o ácido húmico, fração húmica mais hidrofóbica e menos ácida, o principal responsável pela estabilidade do agregado. O referido autor relata uma direta evidência que alto peso molecular e material húmico altamente condensado são mais efetivos na estabilização dos microagregados que matéria húmica de baixo peso molecular.

Os ácidos húmicos (AH) são os componentes extraídos em maior quantidade das substâncias húmicas, sua cor varia do marrom escuro ao preto. A fração de substâncias húmicas que são solúveis em água em qualquer condição de pH são denominadas ácidos fúlvicos (AF). Elas aparecem na solução após a remoção dos ácidos húmicos por acidificação, elas variam do amarelo claro ao amarelo escuro. As huminas (Hu) são a fração de substâncias húmicas que não são solúveis em água e em álcali em nenhum valor de pH, podendo consistir de um ou mais dos seguintes: - ácidos húmicos tão intimamente ligados à matéria mineral, como por exemplo argila, que os dois não conseguem ser separados; - matéria húmica

altamente condensada, humificada, com alto conteúdo de carbono (maior que 60%) e por isso insolúvel em álcali; - melaninas de fungos; - substâncias parafínicas (STEVENSON, 1994).

As substâncias húmicas são parte de um sistema fechado, mas não completamente idêntico de polímeros de alto peso molecular. De acordo com seus conceitos, diferenças entre ácidos húmicos e fúlvicos podem ser explicadas pela variação do peso molecular, número de grupos funcionais (carboxílicos, fenólicos, etc.) e grau de polimerização (SCHNITZER & KHAN, 1978; MANAHAN, 2000; STEVENSON, 1994).

Segundo MANAHAN (2000), estas substâncias contêm uma cadeia carbônica com alto grau de caráter aromático e com um elevado percentual de massa molecular incorporada nos grupos funcionais, a maioria contendo oxigênio. A composição elementar de muitas substâncias húmicas está dentro das seguintes faixas: C, 45-55%; O, 30-45%; H, 3-6%; N, 1-5%; e S, 1-5%. Os termos humina, ácido húmico e ácido fúlvico não se referem a compostos isolados, mas a uma ampla faixa de compostos de origem geralmente similar com muitas propriedades em comum. As substâncias húmicas são conhecidas desde antes de 1800, mas sua estrutura e propriedades químicas ainda estão sendo explicadas.

Uma das primeiras propostas de estrutura das substâncias húmicas foi apresentada por Fuchs em 1931. Em 1948 Daragunov sugeriu uma estrutura constituída de anéis aromáticos substituídos por grupos hidroxilas e quinonas, sendo os anéis aromáticos ligados por grupos -CH₂O- e -CN-. Carboidratos e peptídeos estariam ligados aos C, que uniriam os anéis aromáticos e a grupos CH₂ ligados diretamente aos anéis (SANTOS & CAMARGO, 1999).

O modelo proposto por Flaig em 1964 continha anéis aromáticos e quinonas substituídos por grupos hidroxilas, carboxílicos e metoxilas. O modelo de Buffle de 1977 consiste em um grupo naftaleno substituído por hidroxilas, carboxilas e cadeias alifáticas curtas contendo grupos alcoólicos, metilas, carboxilas e carbonilas. Certa evolução foi proposta no modelo de Schnitzer de 1978, onde fenóis e ácidos benzóicos estariam ligados por pontes de hidrogênio. Nesse caso, observa-se também a presença de espaços vazios de diferentes tamanhos, os quais poderiam alojar compostos orgânicos ou inorgânicos de baixa massa molar (SCHULTEN & SCHNITZER, 1997).

Há alguns anos, estruturas basicamente aromáticas eram as mais aceitas (KONONOVA, 1966; SCHNITZER, 1978; STEVENSON, 1994). Contudo, graças principalmente ao uso da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, verificou-se que o grau de aromaticidade era muito menor que o esperado, e SHULTEN & SCHNITZER (1993) propuseram uma estrutura de ácido húmico, incorporando grandes porções alifáticas, conforme a Figura 1.

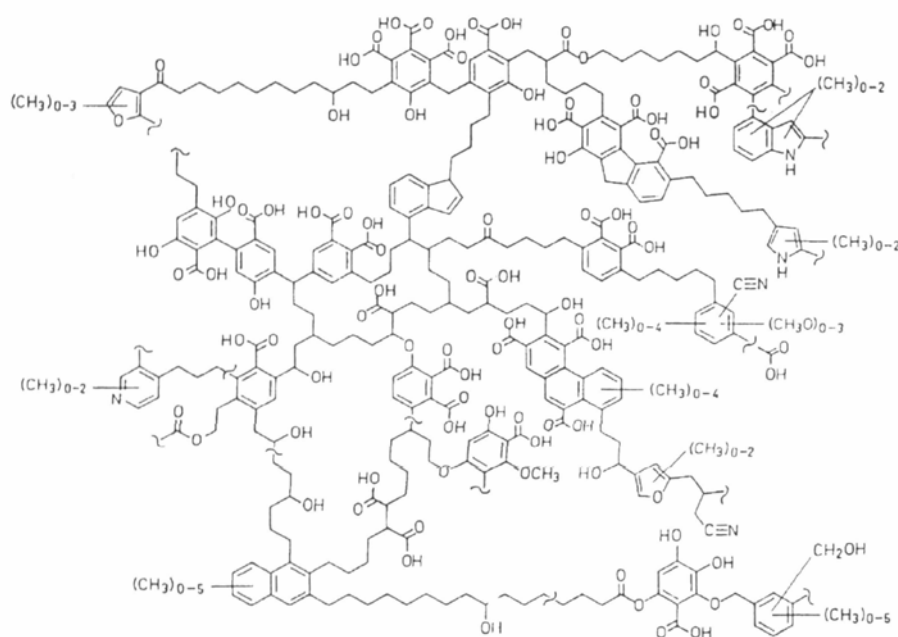


Figura 1 - Modelo do ácido húmico mostrando os diversos grupos funcionais, estruturais aromáticos e alifáticos (Schulten & Schnitzer, 1993).

O aspecto relevante nas mudanças conformacionais sugeridas para as substâncias húmicas é que alterações de reatividade dessas macromoléculas no solo não devem estar exclusivamente relacionadas a grupos funcionais específicos, como ácidos carboxílicos, aminas, hidróxidos, quinonas e outros, e suas respectivas dependências com o pH, devido a mecanismos de protonação-deprotonação (SANTOS & CAMARGO, 1999).

Conforme a mais recente proposta da estrutura macromolecular, substâncias húmicas em solução formam agregados mistos ou micelas, sendo esses agregados húmicos mantidos por ligações como pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas (WERSHAW, 1986; BARAK & CHEN, 1992). Entretanto, as substâncias húmicas são, até o momento, modeladas como grandes compostos macromoleculares de massa molar variável e comportamento conformacional semelhante (PICCOLO, 1998).

O peso molecular varia de poucas centenas para o ácido fúlvico até dezenas de milhares de daltons para as frações de ácido húmico e humina (TONELLI, 1997; RIGOL et al, 1998; SHIN et al, 1999). Segundo FRANCIOSO (1996 e 1998) o peso molecular pode variar de 5000 a 300000 Da para o ácido húmico, e de 500 a 20000 Da para o ácido fúlvico extraído da turfa.

CHEN & SCHNITZER (1976) observaram que a pH 2 os ácidos fúlvicos e húmicos consistem de macromoléculas unidas formando um agregado, exibindo a forma de fibras e/ou feixe de fibras. Essas fibras são lineares com 600 a 700 nm de comprimento de 120 a 400 nm de espessura. Com a elevação do pH do meio até 4,0, as fibras observadas tendem a ficar mais finas, e o aspecto de feixe ou pacote de fibras, mais proeminente. O comprimento não é alterado, mas a espessura diminui para 120 e até 200 nm. Em pH alcalino (8,0 ou maior), as substâncias húmicas tonam-se amorfas, ou mais próximas de uma estrutura em lâmina. Quando o meio de preparação dos ácidos húmicos é modificado, as principais alterações na cadeia de fibras é a dispersão até moléculas mais simples, coagulação em forma de lâminas, ou formação de uma estrutura em espiral alongada até o espiralamento total e formação de uma partícula esférica.

De acordo com HAYES (1989), a estrutura esferoidal existe quando a concentração de ácidos húmicos e fúlvicos na amostra é alta, ou o pH do meio é muito baixo, ou ainda quando grande quantidade de sais estão presentes.

As fotomicrografias, obtidas através da microscopia eletrônica de varredura de ácidos húmicos por SENESI et al. (1996), apresentadas na Figura 2 confirmam, pelo menos aparentemente, que as características estruturais dos ácidos húmicos dependem do pH do meio. As fotomicrografias foram obtidas em suspensão aquosa, com pH variando de 3 a 7.

Pode-se observar uma passagem da forma colapsada até uma forma mais expandida, com uma superfície mais corrugada e finalmente, a uma forma mais irregular, alongada, com superfície rugosa.

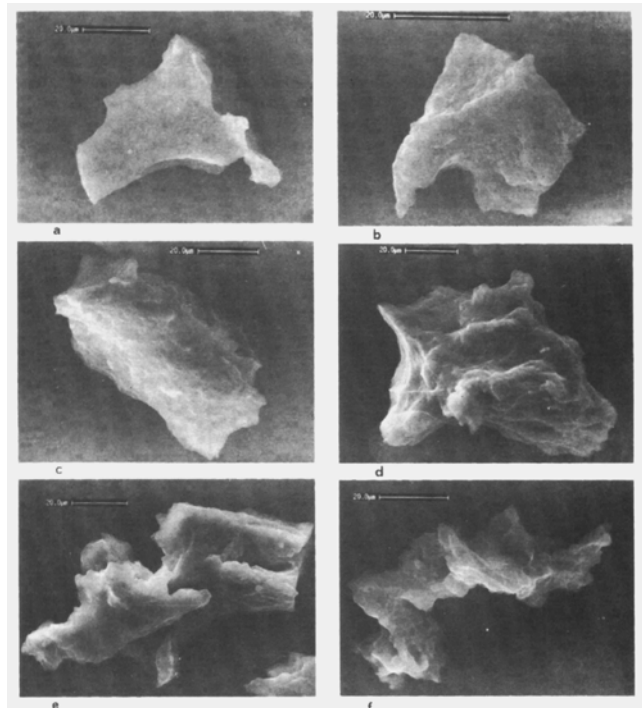


Figura 2 - Fotomicrografias obtidas com microscopia eletrônica de varredura de ácidos húmicos a diferentes valores de pH (a)3, (b)4, (c)5, (d)6, (e,f)7. SENESI et al. (1996).

2.3.1 Extração de Substâncias Húmicas

Segundo STEVENSON (1994) uma variedade de técnicas podem ser empregadas, dependendo da natureza do material a ser examinado. Desde o final do século XIX muitos métodos de extração e caracterização da matéria orgânica do solo foram propostos. Os primeiros basearam-se em extrações químicas com soluções alcalinas, posteriormente tentaram separar os constituintes húmicos dos minerais por densimetria e, finalmente, propuseram uma classificação por granulometria. Os métodos mais comuns para a extração se baseiam no método de Tiurin, 1937, que utiliza NaOH 0,1N; de Alexandrova, 1960, que utiliza $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; e no método de Amoros, 1987, que combina 94% de NH_4OH 1M com 6% de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,5M em pH 9,5. O método mais eficiente é o que utiliza NaOH em concentrações iguais ou maiores que 0,1M, pois permite extrair grandes quantidades de matérias húmicas. A quantidade de matéria orgânica extraída aumenta com o aumento da concentração de álcali e do tempo de extração, o que pode ser devido a lenta depolimerização dos complexos de alto peso molecular.

Acredita-se que a solubilidade das substâncias húmicas em álcali deve ser causada pela destruição das ligações entre os componentes inorgânicos do material extraído com a

matéria orgânica e a conversão de componentes ácidos para suas formas de sais solúveis, sabendo-se que sais de cátions monovalentes são solúveis enquanto de cátions di e tri valentes são insolúveis. Dessa forma são obtidos o que chamamos de humatos e fulvatos da base que os extraiu. Assim, se for utilizado hidróxido de sódio para a extração, serão obtidos humatos e fulvatos de sódio, por sua vez, se for utilizado hidróxido de potássio obtêm-se humatos e fulvatos de potássio, e assim por diante.

2.3.2 Purificação de Substâncias Húmicas

Para fins de análise do material extraído deve-se considerar que a solução alcalina dissolve a sílica da matéria mineral, sendo que esta sílica contamina as frações orgânicas separadas da matéria original, produzindo artefatos que interferem na caracterização (STEVENSON, 1994).

Segundo SANTOS & CAMARGO (1999), a purificação dos ácidos húmicos e fúlvicos extraídos tem por finalidade a diminuição dos conteúdo de cinzas (material inorgânico) e a remoção de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, que não são constituintes estruturais dessas frações das substâncias húmicas. Conforme STEVENSON (1994), estas impurezas orgânicas são substâncias não húmicas coprecipitadas ou coadsorvidas como aminoácidos, carboidratos, gorduras, ceras, resinas, ácidos orgânicos, e outros.

Metodologias utilizando solução diluída de HCl-HF, passagem por um leito contendo resina de troca (Amberlite IR-120 ou Dowex-50) em forma de H são apresentadas por SCHNITZER (1982), porém diversos autores como BURBA et al (1995 e 1998), ASTER et al (1996) e NIFANT'EVA et al (1999) ainda sugerem o uso de resina Amberlite XAD 8, uma resina macrorreticular, polimérica de éster acrílico não iônica, com excelentes propriedades de sorção para substâncias húmicas; e filtração por membranas poliméricas, utilizando processos de diálise e ultrafiltração.

2.3.2.1 O Processo de Purificação por Diálise

Conforme citado acima, um dos processos utilizados para a purificação de substâncias húmicas é o da diálise, no qual é realizada uma seleção física através do uso de membrana semipermeáveis.

A diálise é viável quando as diferenças de concentração para força difusiva dos solutos são grandes e as diferenças de permeabilidade entre aqueles solutos a o outro soluto(s) e/ou colóides são grandes. Embora seja conhecida desde o trabalho de Graham em 1861, as aplicações comerciais da diálise não concorrem com a osmose reversa e permeação de gases.

Contudo, esta técnica vem sendo aplicada para um grande número de separações. Também de grande importância é a hemodiálise, na qual uréia, creatina, ácido úrico, fosfatos e cloretos são removidos do sangue sem que sejam removidos compostos essenciais de alto peso molecular das células do sangue. Este tipo de diálise é conhecido como rim artificial.

De um modo geral as membranas são classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas, conforme as características da superfície em contato com a solução problema.

Tanto densas como porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, isto é, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Nas membranas porosas a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana. Em membranas densas é possível realizar a separação de moléculas com aproximadamente o mesmo tamanho, sendo o transporte influenciado pela solubilidade, que está ligada à interação entre as moléculas da solução e da membrana, e pela difusividade, que está ligada principalmente à fatores cinéticos (MOLDEN, 1996).

Conforme PERRY & CHILTON (1980), a diálise é a transferência das moléculas de um soluto através de uma membrana por intermédio da difusão de uma solução concentrada para uma outra diluída. A difusão simultânea das moléculas do solvente, através da membrana, ocorre em direção oposta, e o fenômeno é a osmose. O processo de transferência de massa do compartimento do dialisante para o do difundido envolve a difusão através de uma película líquida de cada lado da membrana e também a difusão na própria membrana. A difusão das moléculas do soluto é governada por diversos fatores entre os quais a mobilidade intrínseca das moléculas, o efeito resistivo, ou de atrito, exercido pelos poros da membrana sobre as moléculas do soluto e do solvente.

Como ponto de partida para a descrição do mecanismo da diálise servem as duas leis de Fick da difusão:

Primeira lei

$$N = - D (dC/dX)$$

onde C = concentração, N = taxa de permeação; D = coeficiente de difusão; X = distância da permeação na película polimérica.

Segunda lei:

$$dC/dt = d[D(dC/dX)]/dX$$

onde t = tempo

Segundo SEADER & HENLEY (1998), no processo de separação por membrana de diálise, mostrado na Figura 3, a alimentação é um líquido, com pressão P1, contendo solvente,

solutos do tipo A, e solutos do tipo B e/ou insolúvel, mas disperso na matéria coloidal. Um líquido de limpeza ou de lavagem do mesmo solvente é alimentado à pressão P2 pelo outro lado da membrana.

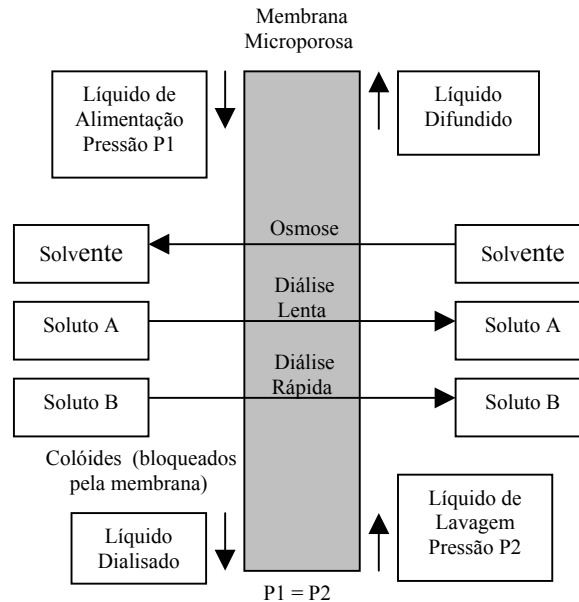


Figura 3 - Representação do processo de diálise. De SEADER & HENLEY (1998).

A membrana microporosa utilizada para a diálise é fina, apresentando uma espessura menor que $50\ \mu\text{m}$, com microporos de diâmetros que variam de 15 a $100\ \text{Å}$. O tamanho dos poros é tal que os solutos do tipo A podem passar através com a concentração como força motriz. Solutos do tipo B são maiores no tamanho molecular que aqueles do tipo A e apenas passam através da membrana com dificuldade ou não em sua totalidade. Este transporte de solutos A e B através da membrana é chamado de diálise. Colóides não passam através da membrana. Com pressão $P1 = P2$, o solvente pode também passar através da membrana, mas com uma concentração como força motriz atuando na direção oposta. O transporte do solvente é chamado de osmose. Através da elevação de $P1$ sobre $P2$, a osmose do solvente pode ser reduzida ou eliminada. Os produtos da unidade de diálise (dialisador) são um líquido difundido (permeado) contendo solvente, solutos do tipo A, e pequenas quantidades de solutos do tipo B; e um dialisado (retido) de solvente e solutos remanescentes do tipo A e B, e matéria coloidal. Idealmente, a unidade de diálise deve possibilitar uma perfeita separação entre solutos do tipo A e solutos do tipo B e algumas matérias coloidais. Todavia, na melhor

hipótese, apenas uma fração de solutos do tipo A é recuperada no permeado, mesmo quando solutos do tipo B não passam através da membrana.

A diálise está intimamente relacionada com outros processos de membranas que usam outras forças motrizes para separar misturas, incluindo osmose reversa, que depende de uma diferença de pressão transmembrana para o transporte do soluto e/ou solvente; eletrodiálise e eletrosmose, que dependem da diferença de potencial elétrica transmembrana para o transporte do soluto e do solvente, respectivamente; e osmose térmica, que depende da diferença de temperatura transmembrana para o transporte do soluto e do solvente.

Conforme JÖNSSON et al (2000), polímeros hidrofílicos são os mais utilizados como material para diálise, especialmente celulose regenerada e acetato de celulose, que são manufaturados em diferentes configurações, são resistentes a vários modificadores orgânicos e podem ser utilizados no intervalo de pH de 2 a 8. Entretanto, estes materiais não são muito estáveis química e termicamente e estão sujeitos a ataques de bactérias. Tem sido mostrado também que essas membranas interagem com diversas classes de solutos orgânicos em soluções aquosas. Um outro parâmetro importante é o chamado corte de massa molar nominal, que é definido como a menor massa molar do soluto que é retida 90% ou mais na solução doadora. O termo nominal é usado porque a forma e a carga do soluto irão afetar a sua velocidade de migração. Membranas com cortes de 100 a 500.000 são comercialmente disponíveis.

Técnicas como microscopia eletrônica de varredura podem ser utilizadas para caracterizar morfologicamente essas membranas. Esta técnica baseia-se na obtenção de uma imagem formada por um feixe de elétrons. Porém deve-se ter especial cuidado na preparação das membranas para esse tipo de análise, pois mudanças muito bruscas de densidade do meio em que se encontram podem colapsar sua estrutura, descaracterizando sua morfologia. A membrana, após devidamente seca, deve passar por um processo de metalização antes de ser analisada no microscópio eletrônico (MOLDEN, 1996).

2.3.3 Caracterização das Substâncias Húmicas

Com a finalidade de caracterizar o material obtido da extração de substâncias húmicas, principalmente no que diz respeito a grupos funcionais reativos e análise elementar, algumas técnicas como Espectroscopias de Absorção no Ultravioleta-Visível e de Infravermelho, e CHN vêm sendo utilizadas com sucesso (HAYES, 1989; CELI et al, 1997; IBARRA, 1989; POPPI & TALAMONI, 1992).

2.3.3.1 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

Conforme STEVENSON (1994) Absorção no ultravioleta (u.v., 200-400 nm) e visível (400-800 nm) são causadas por vibrações eletromagnéticas e atômicas envolvendo elevação de elétrons de orbitais σ , π e η do estado fundamental para níveis mais altos de energia. Constituintes contendo elétrons não ligantes nos átomos de oxigênio e enxofre são capazes de mostrar absorção, assim como sistemas contendo duplas ligações conjugadas.

A parte da molécula orgânica responsável pela produção da cor é chamada cromófora ou grupo cromóforo. Os grupamentos responsáveis pela cor escura das substâncias húmicas não foram completamente definidos, mas suspeita-se de uma combinação de várias estruturas. Uma ligação simples conjugada é geralmente insuficiente para produzir cor, mas se estão presentes várias conjugações, pode se desenvolver cor intensa. Muitos investigadores são da opinião que a cor escura das substâncias húmicas é devida a estruturas semelhantes a da quinona e conjugações com cetonas (C=O), como abaixo:

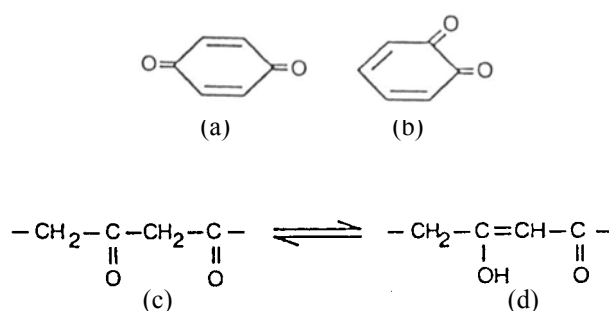


Figura 4 – Grupos que conferem a cor escura às substâncias húmicas, como estruturas do tipo quinona (a, b) e cetonas com C=O conjugados (c: forma ceto, d: forma enol). STEVENSON (1994).

Espectros de ácidos húmicos de diversas origens variam e podem ser relacionados aos diferentes graus de humificação. Tsutsuki & Kuwatsuka, citados por STEVENSON (1994), relacionaram o decréscimo do comprimento de onda com o decréscimo do pH, este resultado foi atribuído a mudanças nas propriedades estruturais, tais como medidas de dissociação de grupos COOH e OH fenólicos. Em um estudo do efeito do solvente e do pH no espectro de u.v-visível de ácidos fúlvicos, Baes & Bloom, citados por STEVENSON (1994), concluíram que a absorvância a comprimentos de onda variáveis não igualava-se com o comportamento de simples quinonas podendo ser atribuído aos grupos cromóforos com extensa conjugação, possivelmente estruturas aromáticas.

Absorção próxima 465nm tem sido usada para análise quantitativa, existindo variações consideráveis na densidade ótica de substância húmica de diferentes fontes.

Segundo CIENFUEGOS & VAITSMAN (2000) a relação entre absorção e concentração é dada pela lei de Beer-Lambert:

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = k \times c \times d$$

onde:

I_0 = intensidade da luz incidente

I = intensidade da luz transmitida

k = coeficiente de extinção

c = concentração

d = comprimento da célula

Essencialmente pela lei de Beer-Lambert a quantidade de luz absorvida é proporcional ao número de moléculas de substâncias que absorvem através do caminho ótico.

O coeficiente de extinção, k , é igual a densidade ótica ou absorbância ($\log I_0/I$) quando o comprimento da célula for 1 cm e a concentração da amostra 1 mol/L. Para ácidos húmicos e fúlvicos, quando o peso molecular é variável ou não conhecido, o coeficiente de extinção é expresso em termos de quantidade de C (0,1 a 0,2 mg/L é usada).

Basicamente em concentrações iguais foi observado que o coeficiente de extinção de compostos húmicos aumenta com o aumento do peso molecular, da percentagem de C , do grau de condensação e da razão $C_{\text{aromático}}/C_{\text{alifático}}$.

Ácidos fúlvicos têm baixa capacidade para absorção da luz e o coeficiente de extinção é muitas vezes similar para ácidos de várias fontes.

Observou-se que a lei de Beer-Lambert é válida para substâncias húmicas de origem similar. Para a análise quantitativa, o coeficiente de extinção pode ser determinado para cada tipo de material sob estudo. Quando o coeficiente é conhecido, a concentração do material húmico pode ser calculada. As estimativas são melhores levadas a um pH próximo do neutro, uma concentração de humato de C na ordem de 0,14 mgL⁻¹ e comprimento de onda de 465 nm. O solvente adequado para a maioria dos trabalhos foi NaHCO₃ 0,05N.

A razão de absorbância a 465 e 665 nm, conhecida como razão E_4/E_6 , tem sido largamente usada com propósitos de caracterização. As razões para ácidos húmicos são geralmente < 5,0; para os ácidos fúlvicos este valor varia de 6,0 a 8,5. De acordo com Chen et al. o melhor procedimento para determinar a razão E_4/E_6 é dissolver de 2 a 4 mg de ácido húmico ou fúlvico em 10 mL de NaHCO₃, que fornece um ótimo pH para medidas de absorbância.

A razão E_4/E_6 decresce com o aumento da massa molecular e da condensação aromática, sendo utilizada como um indicador de humificação. Sendo assim, uma baixa razão pode indicar um alto grau relativo de condensação de constituintes aromáticos; uma alta razão significa a presença de mais estruturas alifáticas. Chen et al., citado por STEVENSON (1994), concluíram que as razões E_4/E_6 de ácidos húmicos e fúlvicos são governados primeiramente pelos tamanhos e massas das partículas. Tem sido observada uma relação inversa entre a razão E_4/E_6 e o tempo de residência significativo do material húmico; especialmente, substâncias húmicas com razões mais altas têm menores tempos de residência significativos. Conclui-se com estes resultados, que o material mais antigo era mais condensado e aromático na natureza.

2.3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (IR)

Conforme STEVENSON (1994), ao contrário das poucas bandas de absorção observadas na região do u.v e visível, o espectro de IR de substâncias húmicas e seus derivados contém uma variedade de bandas que são características específicas da estrutura molecular. A espectroscopia de IR tem considerável valor na pesquisa do húmus pelas seguintes razões: 1) determinação da natureza, reatividade e arranjos estruturais do oxigênio contido nos grupos funcionais; 2) determinação de proteínas e carboidratos; 3) a presença ou ausência de impurezas inorgânicas (íons metálicos, argilas) em frações húmicas isoladas podem ser demonstradas e; 4) é uma técnica apropriada para análise quantitativa, desde que sejam adicionados padrões. Outras aplicações da espectroscopia de IR incluem estudo das interações entre a matéria orgânica-metal e matéria orgânica-pesticidas.

O maior problema para a aplicação da espectroscopia de IR para análise de substâncias húmicas é a interferência devido a absorção da umidade, que produz bandas nas regiões de $3300-3000\text{ cm}^{-1}$ e $1720-1500\text{ cm}^{-1}$. A interferência é particularmente séria quando pastilhas de cloreto alcalino são usadas (ex. KBr).

Típicos espectros de IR de ácidos húmicos e fúlvicos são mostrados nas figuras abaixo respectivamente. Principais bandas de absorção estão na região de 3300 cm^{-1} (ligação -H de grupos OH), 2900 cm^{-1} (estiramento C-H alifático), 1720 cm^{-1} (estiramento C=O de COOH e de cetonas), 1610 cm^{-1} (C=C aromático e ligação -H de C=O) e 1250 cm^{-1} (estiramento C-O e deformação OH de COOH). Em adição pequenas bandas são frequentemente evidentes na região de 1500 cm^{-1} (C=C de aromáticos), 1460 cm^{-1} (deformação C-H de grupos CH_2 e CH_3) e 1390 cm^{-1} (deformação O-H, banda de CH_3 , ou estiramento C-O).

Ácidos húmicos e fúlvicos tem espectros similares, a principal diferença esta na intensidade da banda de 1720 cm^{-1} considerada forte nos ácidos fúlvicos devido a ocorrência de mais grupos COOH. Igualmente a 1600 cm^{-1} existe uma banda de alta frequência (próxima de 1640 cm^{-1}).

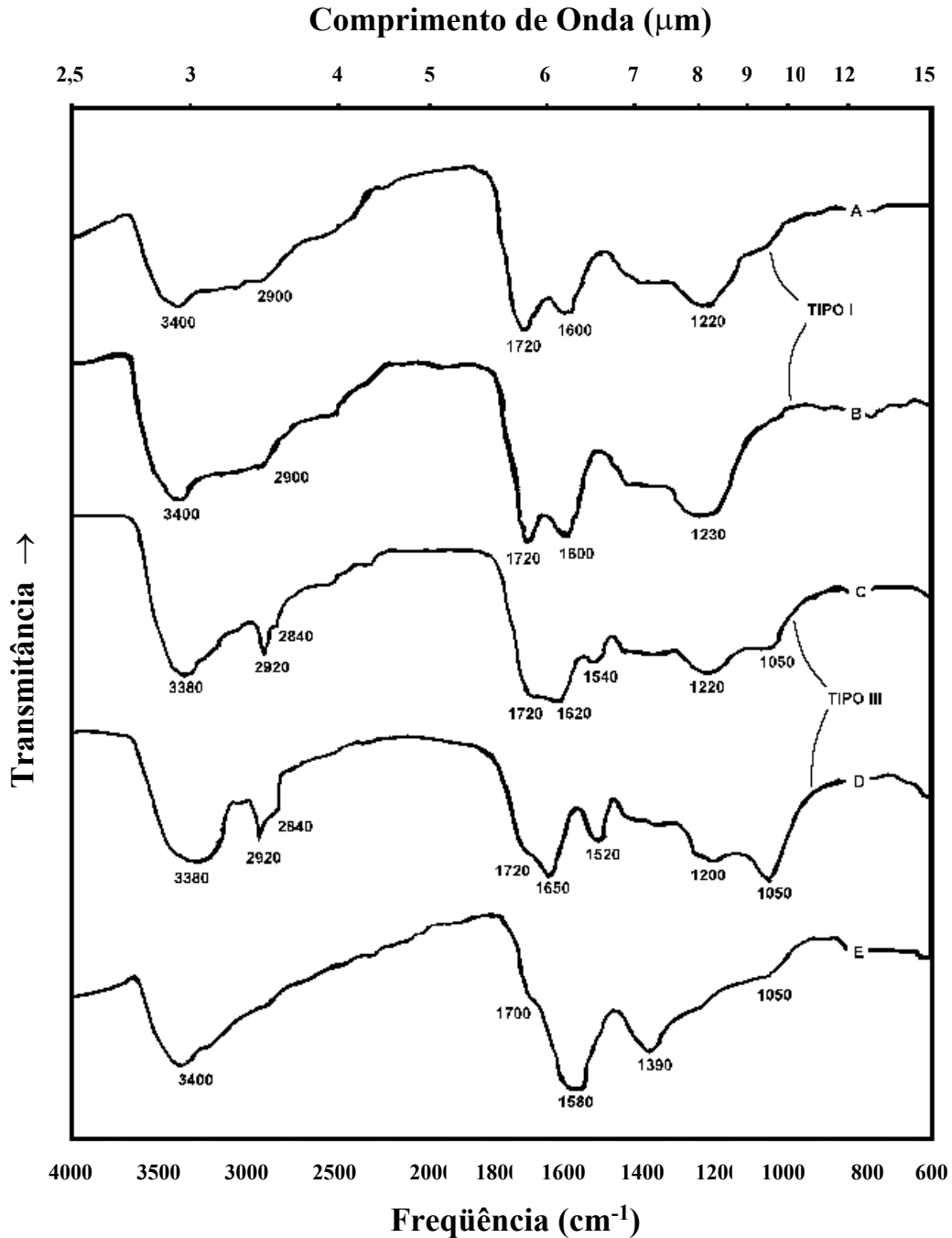


Figura 5 - Espectro de IR de ácidos húmicos de diversas fontes: (A) Mollisol, (B) linhito de Dakota do Norte (Leonardita), (C) horizonte B de um Spodosol, (D) Mud Lake, Florida, e (E) sal de sódio de A. Adaptado de STEVENSON (1994).

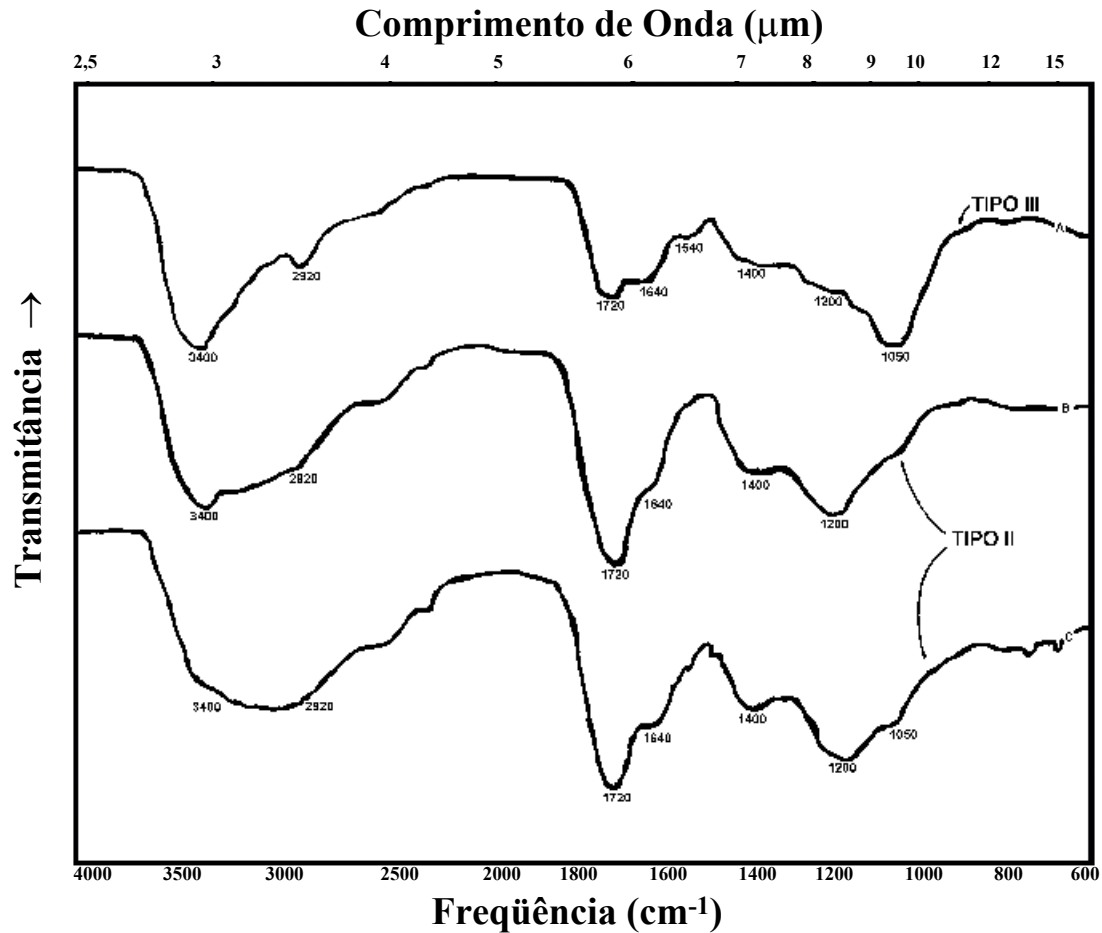


Figura 6 - Espectro de IR de ácidos fúlvicos constituintes do solo gramado de pradaria: (A) preparação de colóide (não dialisável), (B) componente dialisável I, (C) componente dialisável II. STEVENSON (1994).

STEVENSON (1994) classifica o espectro de IR de substâncias húmicas em três tipos gerais:

Tipo I: Espectro deste tipo são típicos e geralmente demonstram ser ácidos húmicos. Bandas fortes são evidentes próximo 3400, 2900, 1720, 1600 e 1200 cm^{-1} . A banda a 1600 cm^{-1} tem intensidade equivalente a banda a 1720 cm^{-1} .

Tipo II: Estes espectros mostram ácido fúlvicos de baixo peso molecular, são caracterizados pela absorção muito forte próximo a 1720 cm^{-1} . A segunda proeminente característica é a absorção na região de 1600 cm^{-1} fraca e centrada próxima a 1640 cm^{-1} .

Tipo III: Além disso para uma maior absorção de bandas do tipo I e II, bandas relativamente fortes são evidentes 1540 cm^{-1} . Absorção próxima 2900 cm^{-1} (absorção C-H de alifático) é também mais pronunciada. A única características deste espectro é a presença de bandas indicativas de proteínas e carboidratos.

Tabela 1 - Principais Bandas de absorção de IR de substâncias húmicas. STEVENSON (1994).

Frequência (cm ⁻¹)	Designação
3400-3300	Estiramento O-H, estiramento N-H
2940-2900	Estiramento C-H de alifático
1725-1720	Estiramento C=O de COOH e cetonas
1660-1630	Estiramento C=O de grupos amida (banda de amida I), C=O de quinona e/ou C=O de H ligado cetonas conjugadas
1620-1600	C=C de aromáticos
1590-1517	estiramento simétrico COO ⁻ , deformação N-H + estiramento C=N (banda de amida II)
1460-1450	C-H de alifático
1400-1390	deformação OH e C-O e estiramento OH de fenol, deformação C-H de grupos CH ₂ e CH ₃ , estiramento COO ⁻ assimétrico.
1280-1200	estiramento C-O e deformação OH de grupos COOH, estiramento C-O de aril esterres
1170-950	estiramento C-O de polissacarídios ou do tipo polissacarídios, Si-O de impurezas silicáticas

As substâncias húmicas de alguns solos mostram variação de espectros intermediários entre o tipo I e o II. Desta forma a 1720 cm⁻¹ as bandas tornam-se progressivamente fracas com aumento da intensidade da cor, indicando o progressivo decréscimo do conteúdo de COOH com aumento do peso molecular. Mudanças sistemáticas também ocorrem nas intensidades e posições das bandas na região de 1660-1600 cm⁻¹. Espectros de tipo III são típicos de ácidos húmicos de lagos.

A mais elaborada classificação de ácidos húmicos de acordo com as características do IR foi feita por Kumada citado por STEVENSON (1994), que classificou os ácidos húmicos em quatro tipos (A, B, R e P) baseado nas intensidades relativas de bandas de absorção específicas. O tipo A, ainda foi subdividido em tipo A₁ e A₂.

Tipo A: ácidos húmicos deste tipo tem ligação C-H aromática forte com banda de estiramento próxima a 3075 cm⁻¹, e banda de estiramento C-H alifático próximo a 2940 cm⁻¹ menor que para outros tipos. A intensidade da banda próxima a 2630 cm⁻¹, indica estiramento OH de COOH. Duas banda de absorção aguda existentes próximas 1710 e 1615 cm⁻¹ são provenientes das vibrações de estiramento da ligação C=O e C=C respectivamente. Duas pequenas bandas ocorrem na região de 1470-1370 cm⁻¹ e banda forte e larga ocorre na região de 1280-1200 cm⁻¹.

Tipo B: a intensidade a 2940 cm^{-1} é muito forte e aguda, enquanto a 3050 e 2630 cm^{-1} as bandas são fracas. A banda próxima a 1690 cm^{-1} também é fraca. Ao lado da banda forte a 1615 cm^{-1} , uma marcante está presente a 1515 cm^{-1} . Quatro bandas moderadas agudas estão presentes a 1450 , 1480 , 1380 e 1330 cm^{-1} e bandas fortes na região de 1280 - 1205 cm^{-1} .

Tipo R: espectros destes ácidos húmicos são similares aqueles do tipo B exceto de uma banda fraca próxima a 2630 cm^{-1} e uma pequena é encontrada próxima a 1540 cm^{-1} . Outras diferenças menores também podem ser observadas.

Tipo P: estes espectros são similares ao tipo A, mas as intensidades das bandas 3075 , 2940 e 2630 cm^{-1} são relativamente fracas e a intensidade relativa da banda 1695 para a banda 1615 cm^{-1} é pequena. Diferenças são também observadas a baixas frequências.

2.4 Um Pouco Sobre a Turfa

Segundo comenta FRANCHI & LIMA (2000), a turfa trata-se de um material fóssil, organo-mineral, originado da decomposição de restos vegetais, encontrado em áreas alagadiças como várzeas de rios, planícies costeiras e regiões lacustres.

Apresenta cor variando do amarelo ao marrom escuro, dependendo do grau de deterioração biológica, desintegração mecânica das fibras e presença de sedimentos.

O processo de decomposição da matéria orgânica ocorre em condições ambientais anóxicas, sendo responsável pela sua evolução fóssil o desaparecimento da estrutura vegetal, perda de oxigênio e enriquecimento relativo em carbono (IPT, 1978). Segundo MARTINO & KURTH (1982), o ambiente saturado em água inibe a decomposição biológica ativa dos materiais da planta e promove a retenção do carbono que normalmente seria liberado na forma de produtos gasosos provenientes da atividade biológica.

A transformação da matéria em turfa envolve transformações químicas e microbiológicas, podendo também ser denominada de carbonificação bioquímica, diferentemente da carbonificação geoquímica, que ocorre mais tarde e na qual os microrganismos não tomam parte. As maiores alterações ocorrem na superfície da turfa e imediatamente abaixo até uma profundidade de aproximadamente $0,5\text{ m}$. Nesta região ocorre atividade de bactérias aeróbicas e fungos. Aumentando a profundidade estes organismos são substituídos por bactérias anaeróbicas, mas como as substâncias facilmente assimiladas desaparecem, a vida microbiana vai se reduzindo e finalmente se extingue, geralmente até uma profundidade menor que 10 m , abaixo da qual ocorrem somente transformações químicas, primeiramente condensação, polimerização e reações de redução (STACH, 1975).

FUCHSMAN (1980) identifica quatro grupos constituintes básicos em turfas, classificáveis de acordo com o modo com que podem ser processadas quimicamente: betumes (ácidos graxos, ceras e esteróides), ácidos húmicos, carboidratos (celuloses e proteínas) e ligninas.

Os ácidos húmicos são produtos intermediários deste ciclo de decomposição e originados pela ação da microvida existente no solo (oxidação biológica), sendo a formação de substâncias húmicas considerado o processo mais importante durante a formação da turfa (STACH, 1975).

As ligninas são relativamente estáveis à decomposição embora possam ser facilmente decomponíveis em condições aeróbicas, como as predominantes nas regiões tropicais. A exemplo dos ácidos húmicos, são substâncias de alto peso molecular e caráter polifenólico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Local de Realização dos Experimentos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LAGEAMB), do Departamento de Engenharia de Minas, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.2 Amostragem e Preparação da Turfa para Extração

A amostra de turfa utilizada como matéria-prima neste trabalho é proveniente de Domingos Petrolina, no município de Rio Grande, sendo encaminhada ao LAGEAMB pela Empresa Joaquim Oliveira S/A Participações, JOSAPAR, que realizou a amostragem.

Chegando a amostra ao Laboratório a mesma foi imediatamente seca, a fim de evitar maior degradação, em estufa Biomatic à temperatura de 50°C em bacias plásticas com 30 cm de diâmetro e 9 cm de altura (com uma camada de aproximadamente 3 cm de amostra), até que o material estivesse visivelmente seco.

Após a secagem a amostra seca foi moída em moinho de disco orbital (Marconi, MA 360) até atingir uma granulometria adequada para a extração, ou seja, menor que 0,025 mm. A fim de verificar a granulometria, a amostra após moída, foi passada através de uma peneira de 0,025 mm, colocada sobre uma base agitadora (Prodotest), sendo o material retido colocado novamente para a moagem até que atingisse a granulometria adequada.

3.3 Caracterização da Turfa

Estando a amostra moída e seca, passou-se à análise elementar e análise imediata da mesma. Determinou-se a umidade (ISO 589 – 1974), teor de cinzas (ISO 1171 – 1976), materiais voláteis (ISO 562 – 1974), teor de enxofre total (ISO 334 – 1975) e determinação dos teores de C, H e N através de análise em analisador elementar modelo 2400 da marca Perkin Elmer (ASTM D 5373 – 93, reprovada em 1997).

O teor de O é determinado por diferença, ou seja, descontam-se de 100% os teores, em base seca e isenta de cinzas, de C, H, N e S.

3.4 Extração e Fracionamento das Substâncias Húmicas da Turfa

A extração de substâncias húmicas da turfa foi realizada utilizando-se o método de extração alcalina, em três vias, com reagentes PA. A metodologia utilizada foi baseada na sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1996), porém modificada a fim de se obter um maior rendimento. A metodologia descrita a seguir foi obtida

através de trabalho anteriormente desenvolvido pelo Grupo de Pesquisas do Laboratório de Geoquímica Ambiental, no qual diversos parâmetros de extração foram analisados.

A extração foi feita em garrafa plástica (de polipropileno) de 1 L de capacidade, com tampa, colocada em agitador rotatório 360°, tipo Wagner, marca Marconi, e agitada durante 6 h. Este tempo foi estimado como sendo o necessário para obtenção de melhor rendimento para a extração das substâncias húmicas.

Inicialmente foram pesados 40 g de turfa e colocados na garrafa plástica. No mesmo dia determinou-se o teor de cinzas e a umidade higroscópica da turfa, para posterior cálculo do teor, em base seca e isenta de cinzas, da M.O. extraída.

Em seguida adicionou-se à garrafa com turfa 800 mL de solução extratora de KOH 0,5M, numa razão matéria-prima:extrator de 1:20. Injetou-se nitrogênio gasoso no interior da mesma a fim de garantir uma atmosfera inerte na garrafa, evitando dessa forma a oxidação da matéria orgânica durante a extração. Após a agitação retirou-se a mistura da garrafa e separou-se a fase sólida contendo a fração denominada humina, da fase líquida ou extrato contendo o humato e fulvato de potássio. A separação dessas fases foi feita por centrifugação, colocando-se a mistura em tubos de polipropileno com 50 mL de capacidade, com tampa, e centrifugando-se em centrífuga multivelocidade refrigerada, da marca Alc, modelo PK121R, durante 10 min, à temperatura de 25°C e velocidade de 3000 rpm.

A Hu foi colocada em um béquer plástico de 400 mL e seca em estufa durante 48 h, à temperatura de 50°C. Após seca, foi pesada e moída em moinho de disco orbital até atingir granulometria menor que 0,025 mm, ou seja, a mesma granulometria da turfa no início do processo. O material seco e moído foi caracterizado conforme análises descritas no item 3.7.

O extrato líquido foi filtrado em filtro comum, com o objetivo de eliminar contaminantes como partículas de humina. Após determinou-se o volume, a densidade e o pH do referido extrato. O volume foi determinado utilizando-se proveta plástica de 1 L, sendo um dado que quantifica produto obtido da extração. A densidade foi determinada utilizando-se densímetro, sendo uma característica física do extrato. O pH, que foi determinado utilizando-se pH-metro da marca Micronal (modelo B474), é uma característica físico-química do extrato. Foi retirada uma alíquota de 100 mL do extrato, que foi congelada em freezer da marca Electrolux, modelo H300, e liofilizada em liofilizador da marca E-C Apparatus/Edwards, para posterior análise de caracterização, conforme item 3.7.

Procedeu-se então a separação do extrato líquido obtido, separando-o em AH e AF, frações estas que permitem um melhor estudo e caracterização das substâncias húmicas. Para tanto acidificou-se o extrato utilizando-se aproximadamente 45 mL de solução de HCl 6M,

até que a solução atingisse pH menor que 2. Dessa forma ocorreu a precipitação do AH, permanecendo o AF dissolvido na solução. A separação do precipitado de ácido húmico da solução foi realizada através de centrifugação. Para esta etapa colocou-se a solução em tubos de polipropileno com 50 mL de capacidade, providos de tampa, e centrifugou-se em centrífuga multivelociade refrigerada, da marca Alc, modelo PK121R, durante 15 min, à temperatura de 25°C e velocidade de 8000 rpm. Após retirou-se o sobrenadante contendo o AF, que foi filtrado em papel de filtro comum, a fim de eliminar partículas de contaminantes como AH. Em seguida o precipitado, contendo o AH, foi removido dos tubos da centrífuga utilizando-se água destilada. Após removidos dos tubos da centrífuga, tanto a fração líquida contendo o AF, como a fração precipitada contendo o AH, foram transferidos para copos plásticos distintos, de 200 mL de capacidade, previamente tarados. Em seguida os copos contendo as frações AH e AF foram tampados com um filme plástico, congelados e colocados em liofilizador para secagem. A utilização de um filme plástico para tampar os copos plásticos teve por objetivo evitar a contaminação das amostras por alguma partícula que pudesse cair dentro dos mesmos e evitar a projeção de material para fora dos copos durante o processo de liofilização. O material liofilizado foi caracterizado conforme análises descritas no item 3.7.

As frações secas finais obtidas foram armazenadas congeladas em freezer até que fossem realizadas as análises de caracterização descritas no item 3.7.

Foi utilizada a liofilização para a secagem dos materiais a fim de evitar oxidação e perda de matéria orgânica.

A Figura 7 representa o fluxograma do processo de extração das substâncias húmicas, bem como as frações obtidas.

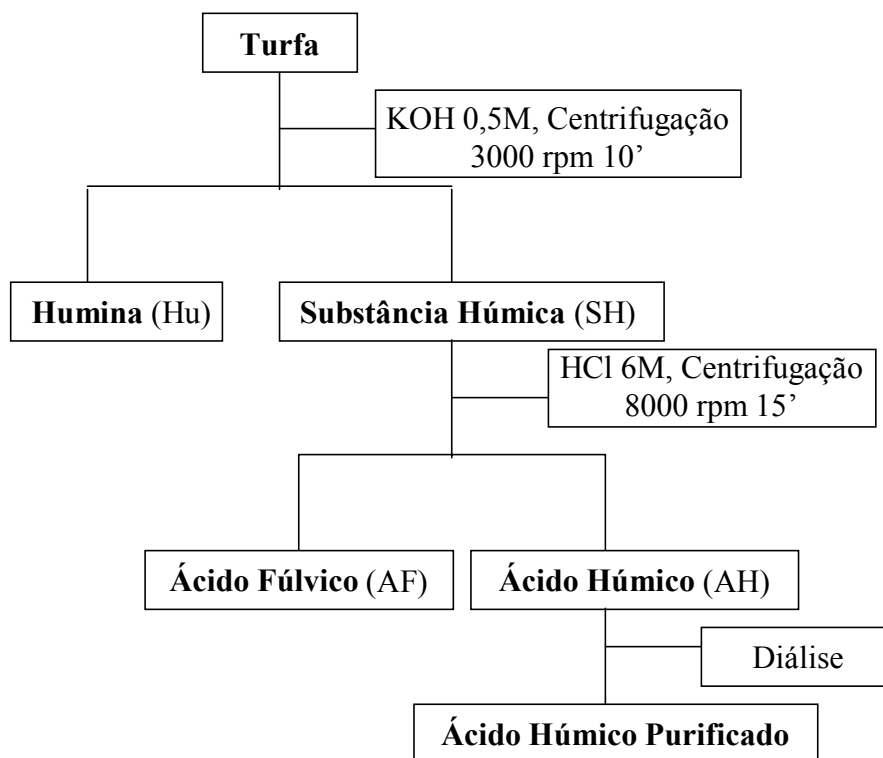


Figura 7 – Fluxograma representativo do processo de extração e purificação das substâncias húmicas da turfa.

3.5 Purificação das Substâncias Húmicas

A fim de evitar a interferência de material inorgânico nas análises de caracterização das substâncias húmicas, bem como eliminar todo o potássio não ligado a essas substâncias, realizou-se a purificação das mesmas. O processo utilizado na purificação foi o da diálise, sendo este escolhido por tratar-se de um processo de separação física, o que evita alterações na estrutura das substâncias húmicas provocadas por reações químicas indesejáveis, como pode acontecer em processos de purificação do tipo mistura ácida HCl/HF. Outra vantagem da diálise é sua praticidade de execução.

A diálise foi realizada utilizando-se tubos de diálise de membrana de acetato de celulose, com massa de corte de 500 Da, anisotrópica, largura vazia 24 ± 2 mm, volume/comprimento de 1,8 mL/cm, da marca SPECTRA/POR CE.

O volume de solução dialisadora foi 100 vezes maior do que o volume da amostra para garantir entre as soluções uma diferença de concentração capaz de efetivar o processo de diálise, sendo assim, se for colocada uma amostra de 18 mL no interior do tubo, deve-se realizar a diálise contra um volume de 1800 mL de água deionizada.

Após colocado em dessecador por 24h, para que não houvesse interferência da umidade no momento de determinação da massa das amostras, pesou-se 0,5 g de amostra de ácido húmico ou fúlvico a ser purificado. Dissolveu-se a amostra em um béquer de vidro, de 50 ml, com 10 mL de água destilada e deionizada, medindo-se o pH. Após transferiu-se para o tubo de diálise, lavando-se o béquer com porções de 2 mL de água até atingir mais 8 mL, completando dessa forma 18 mL de solução no interior da membrana. O tubo de diálise foi cortado com 17 cm de comprimento, medida capaz de comportar os 18 mL de solução sendo as extremidades inferior e superior do tubo dobradas duas vezes e fechadas com o grampo apropriado para que não houvesse perda de amostra através das mesmas.

Antes de ser utilizada, a membrana, que vem imersa em uma solução de azida sódica para evitar desenvolvimento de fungos, foi embebida em 1 L de água deionizada por 30 minutos à temperatura ambiente para remover a azida sódica. Após foi enxaguada completamente com água deionizada.

O tubo (membrana) foi colocado em um béquer de vidro, forma alta, com capacidade para 2 L, contendo 1800 mL de água destilada e deionizada, chamada de água dialisadora, sendo o béquer tampado com um vidro de relógio. Não foi utilizada agitação. A cada 24 h trocou-se toda a água dialisadora, retirando-se uma alíquota de 200 mL da mesma para teste de presença de cloretos. O teste para cloretos foi realizado pela adição de solução de nitrato de prata 0,1 N, ocorrendo em caso positivo a formação de precipitado de cloreto de prata. O restante da solução dialisadora foi armazenado para posterior análise de potássio. Após cada 24 h também foi verificado o pH da água dialisadora, pois durante o processo de purificação por diálise, a passagem de ácido clorídrico da amostra para a água dialisadora faz com que ocorra uma redução do pH desta. A diálise foi realizada à temperatura ambiente, durante 168h, período necessário para que se verificasse resultado negativo para o teste de cloretos nas alíquotas retiradas a cada 24 h, indicando total eliminação de materiais inorgânicos não ligados às substâncias húmicas.

Após as 168 h de diálise retirou-se a solução do interior do tubo, medindo-se o pH da mesma, pois durante o processo de purificação por diálise, a passagem de ácido clorídrico da amostra para a água dialisadora faz com que a amostra sofra um aumento de pH. A amostra purificada foi em seguida armazenada para posterior análise de potássio.

A membrana de diálise após utilizada foi imersa em água deionizada durante 24h, enxaguada completamente e armazenada embebida em água para posterior análise em microscópio eletrônico, a fim de se verificar possíveis entupimentos de seus poros durante o processo de purificação.

Todo procedimento foi realizado em três vias.

3.6 Análise da Membrana de Diálise Utilizada na Purificação das Substâncias Húmicas

A fim de verificar as alterações morfológica na membrana utilizada na diálise durante o processo de purificação das substâncias húmicas, ou seja, avaliar a ocorrência de obstrução dos poros e conseqüente perda de eficiência no processo, realizou-se uma análise das membranas através de microscopia eletrônica de varredura.

Na preparação da membrana para a análise teve-se um cuidado especial na secagem da mesma. As membranas uma vez úmidas, não podem ser diretamente secas, pois secagem causa um colapso irrecuperável na estrutura dos poros. Para tanto, retirou-se a membrana da água e colocou-se em seguida em imersão no etanol durante 24 h, após retirou-se do etanol e colocou-se em imersão no hexano durante 12 h, sendo em seguida colocada para secar ao ar. Tal procedimento evita a mudança brusca de densidade do meio no qual a membrana está exposta, fazendo com que essa mudança seja gradual e minimizando a ocorrência de danos na estrutura dos poros.

Após a secagem, foram cortados pequenos pedaços das membranas, sendo fixados com cola, do tipo bastão sem solvente, em uma base cilíndrica de alumínio. Em seguida as amostras a serem analisadas foram colocadas em dessecador durante 48 h e metalizadas com ouro, sendo analisadas em microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-5800.

3.7 Caracterização das Frações de Substâncias Húmicas

Com o objetivo de caracterizar as frações resultantes do processo de extração e separação das substâncias húmicas da turfa, e assim obter um mapeamento qualitativo do extrato a ser utilizado na produção do fertilizante organo-mineral, foram realizadas análises das mesmas, determinando-se:

- Teor de Cinzas e Matéria Orgânica;
- Razão E4/E6;
- Análise Espectroscópica no Infravermelho
- Grupos Carboxílicos (COOH);
- Acidez Total e OH-Fenólico;
- Grupos Carbonila (C=O);
- Análise Elementar CHNSO;
- Teor de Potássio.

3.6.1 Determinação do Teor de Cinzas e Matéria Orgânica

Para a determinação do teor de cinzas, pesou-se 100 mg de amostra e levou-se ao forno mufla, da marca Quimis, à temperatura de 750°C por 4 h, conforme SANTOS & CAMARGO (1999).

Considerou-se como a quantidade de matéria orgânica a diferença entre 100% e o teor de cinzas.

3.6.2 Determinação da Razão E_4/E_6

A determinação da razão E_4/E_6 foi realizada de acordo com metodologia descrita por STEVENSON (1994), com o objetivo de verificar o grau de condensação aromática das moléculas das frações de substâncias húmicas, ou seja a relação entre a presença de grupos alifáticos e aromáticos na molécula.

As amostras secas foram colocadas previamente durante 24 h em dessecador. Após pesou-se, em béqueres distintos de vidro de 50 mL, 2 mg de substâncias húmicas (humato e fulvato de potássio), 2 mg dos ácidos húmicos, 2 mg de humina e 4 mg de ácido fúlvico. Adicionou-se 10 ml da solução de NaHCO_3 0,05 mol/L a cada amostra e homogeneizou-se. As soluções dos ácidos húmicos e humina foram filtradas em papel de filtro comum a fim de eliminar partículas insolúveis. As soluções dos ácidos húmicos e de substâncias húmicas (humato e fulvato de potássio), devido a sua forte coloração escura, foram diluídas 10 vezes, transferindo-se 1 mL da solução para um balão volumétrico de 10 mL completando o volume com a solução de NaHCO_3 0,05 mol/L.

Mediu-se então as absorvâncias das soluções nos comprimentos de onda 465 nm (E_4) e 665 nm (E_6) em espectrofotômetro de UV/VIS da marca Jasco, modelo 7800.

Calculou-se a razão E_4/E_6 dividindo-se o valor de absorvância medida no comprimento de onda em 465 nm (E_4) pelo valor encontrado em 665 nm (E_6).

3.6.3 Análise Espectroscópica no Infravermelho

A análise espectroscópica no infravermelho foi realizada com o objetivo de determinar qualitativamente a presença de grupos reativos, como por exemplo COOH, OH-fenólico, OH-alcoólico, OH-enólico, C=O, -NH₂, etc., e de componentes estruturais aromáticos e alifáticos. O equipamento utilizado foi um espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 1000, da marca Perkin Elmer, utilizando a técnica de Transmissão – Pastilha de KBr com a amostra.

Para a obtenção de uma pastilha adequada da amostra com KBr é necessário pulverizar eficientemente a amostra para obtenção de partículas muito pequenas (diâmetro médio da

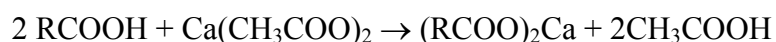
partícula na faixa de 10 μm) e certificar que tanto a amostra quanto o sal de KBr esteja adequadamente seco. Após a pulverização mistura-se aproximadamente 1-2 mg da amostra com 98-99 mg de KBr muito seco, em um grall liso de ágata. É importante que esta mistura seja a mais homogênea possível para permitir a obtenção de uma pastilha de boa qualidade para analisar. A presença de umidade no KBr provocará o aparecimento de bandas de absorção a 3448 cm^{-1} (2,9 μm e 6,1 μm) devido a possível presença de água. A mistura é transferida para pastilhador e prensada numa prensa hidráulica com uma pressão entre 700 e 1400 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. A amostra é colocada entre esses dois cilindros e prensada. A amostra pode ser ali colocada com auxílio de um suporte onde é colocado o cilindro maior e introduzido o cilindro de maior altura este suporte faz com que sobre uma área razoável onde pode ser colocada amostra com auxílio de uma espátula. O pastilhador consiste num cilindro maciço de metal com o meio oco onde é introduzido outros dois cilindros maciços de metal de diâmetro igual ao do meio oco, um de maior e outro de menor altura.

A pastilha obtida após a prensagem é colocada no suporte de amostra para pastilhas e pode ser levada para o compartimento de amostra do espectrômetro para se efetuar a análise.

3.6.4 Determinação de Grupos Carboxílicos (COOH)

A determinação quantitativa de grupos carboxílicos, COOH, foi realizada de acordo com metodologia apresentada por STEVENSON (1994). A carboxila é um importante grupo reativo das substâncias húmicas, responsável pela ligação com cátions e interações do tipo pontes de hidrogênio. Sendo assim sua determinação contribui para caracterizar as substâncias húmicas quanto à sua reatividade.

O método do acetato de cálcio para a determinação de grupos COOH é baseado na troca iônica e pode ser considerado como uma titulação potenciométrica indireta. A reação geral é:



O ácido acético liberado na reação é titulado com uma solução padrão de NaOH.

Para essa análise pesou-se 100 mg de amostra, seca e previamente colocada em dessecador por 24 h, para um erlenmeyer de 100 mL com rolha e adicionou-se 10 mL de acetato de cálcio, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, 0,5M e 40 mL de água destilada livre de CO_2 . Simultaneamente, preparou-se um branco com 10 mL $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 0,5M e 40 mL de H_2O . Retirou-se o ar dos frascos borbulhando gás nitrogênio, N_2 , tampou-se os frascos

cuidadosamente e agitou-se em mesa agitadora da marca Quimis durante 24 horas à temperatura ambiente.

Após, filtrou-se a suspensão com papel filtro comum, lavando-se o precipitado com água destilada livre de gás carbônico, juntando-se a água de lavagem ao filtrado. Titulou-se o filtrado potenciométricamente com a solução padrão de NaOH 0,1M até pH 9,8.

O conteúdo de grupos carboxílicos em cmol/kg foi calculado pela equação:

$$COOH = \frac{(V_b - V_a) \times N \times 10^6}{M}$$

onde:

V_b = volume de base usada para titular o branco

V_a = volume de base usada para titular a amostra

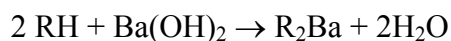
N = normalidade da base

M = massa da amostra em mg

3.6.5 Determinação da Acidez Total e OH-Fenólico

A determinação da acidez total e por sua vez de grupos OH-fenólico, outro importante grupo reativo das substâncias húmicas, principalmente por estarem associados a interações do tipo pontes de hidrogênio. Essa determinação foi realizada de acordo com metodologia apresentada por STEVENSON (1994). Sendo assim sua determinação contribui para caracterizar as substâncias húmicas quanto à sua reatividade.

O método do hidróxido de bário para a determinação da acidez total é um método potenciométrico indireto baseado na troca de H^+ dos grupo ácidos que ionizam aumentando o pH da solução. A amostra é colocada para reagir com um excesso de $Ba(OH)_2$, sendo a reação geral:



O excesso de reagente (que não reagiu) é então titulado com ácido até pH 8,4.

Para a análise a amostra seca foi previamente colocada em dessecador por 24 h a fim de eliminar ao máximo a umidade da mesma. Após pesou-se 100 mg de amostra para um erlenmeyer de 100 mL provido de rolha e adicionou-se 20 mL de $Ba(OH)_2$ 0,1M. Simultaneamente preparou-se um branco com 20 mL de $Ba(OH)_2$ 0,1M. Retirou-se o ar dos

frascos borbulhando-se N_2 , após tampou-se os mesmos cuidadosamente e agitou-se em mesa agitadora da marca Quimis durante 24 horas à temperatura ambiente.

Após filtrou-se a suspensão, lavando-se o precipitado com água destilada livre de gás carbônico e titulando-se o filtrado potenciometricamente com a solução padrão de HCl 0,5M até pH 8,4.

A acidez total em cmol.kg^{-1} foi calculada pela equação:

$$\text{acidez total} = \frac{(V_b - V_a) \times N \times 10^6}{M}$$

onde:

V_b = volume de ácido usado para titular o branco

V_a = volume de ácido usado para titular a amostra

N = normalidade do ácido

M = massa da amostra em mg

A quantidade de OH-fenólico, ou mais corretamente OH ácido, é calculado por diferença entre a acidez total em cmol.kg^{-1} e o conteúdo de COOH em cmol.kg^{-1} , sendo:

$$\text{OH-fenólico} = \text{acidez total} - \text{COOH}$$

3.6.6 Determinação de Grupos Carbonila (C=O)

A determinação de grupos carbonila, C=O, foi realizada de acordo com metodologia apresentada por STEVENSON (1994). A carbonila é outro importante grupo reativo das substâncias húmicas, estando envolvido nos mecanismos de ligação destas substância com a água e com cátions. Sendo assim sua determinação contribui para caracterizar as substâncias húmicas quanto à sua reatividade.

Essa determinação nas substâncias húmicas é baseada na formação de derivados. Os reagentes normalmente usados para derivatização são a hidroxilamina, fenil hidrazina e 2,4-dinitrofenil hidrazina. No caso da hidroxilamina, o excesso de hidroxilamina é analisado por titulação com o ácido perclórico.

Para essa análise a amostra seca foi previamente colocada em dessecador durante 24 h a fim de eliminar ao máximo a umidade da mesma. Após pesou-se 50 mg de amostra para um erlenmayer de 100 mL com tampa e adicionou-se 5 mL de uma solução de 2-

dimetilaminoetanol 0,25 M e 6,3 mL de cloreto de hidroxilamônio 0,4 M. Aqueceu-se o sistema em um banho de vapor por 15 min. Deixou-se resfriar e titulou-se potenciométricamente o excesso de cloreto de hidroxilamônio com a solução padrão de ácido perclórico. O ponto final foi determinado plotando-se os resultados obtidos em mV x mL de ácido. Preparou-se um branco contendo 5 mL da solução de 2-dimetilaminoetanol 0,25 M e 6,3 mL de cloreto de hidroxilamônio 0,4 M.

O conteúdo de carbonila em cmol.kg^{-1} foi calculado pela seguinte equação:

$$C=O = \frac{(V_b - V_a) \times N \times 10^6}{M}$$

onde,

V_a = volume de HClO_4 usado para titular a amostra

V_b = volume de HClO_4 usado para titular o branco

N = normalidade do ácido

M = massa de amostra em mg

3.6.7 Análise Elementar CHNSO

A realização da análise de CHNSO teve como objetivo determinar a composição elementar da matéria orgânica da amostra, ou seja, sua quantidade de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio.

O princípio básico da análise quantitativa CHNS-O é a combustão a alta temperatura de compostos orgânicos, de muitos sólidos inorgânicos ou amostras líquidas. Os produtos de combustão gasosos são purificados, separados em vários componentes e analisados com detector conveniente, como detector de condutividade térmica (TCD), infravermelho (IR) ou ultravioleta (u.v).

Após a combustão completa os gases resultantes são CO_2 , H_2O , SO_2 e óxidos de nitrogênio (PERKIN ELMER).

A análise de CHN foi realizada em analisador elementar da marca Perkin Elmer, modelo 2400, dando-se o procedimento de acordo com a norma ASTM D 5373 – 93 (reaprovada em 1997).

A determinação do teor de enxofre, como de enxofre total, foi realizada conforme Norma ISO 334 – 1975, porém utilizando-se 100 mg de amostra seca e previamente colocada em dessecador por 24 h.

O teor de oxigênio é determinado por diferença, ou seja, descontam-se de 100% os teores, em base seca e isenta de cinzas, de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

3.6.8 Determinação do Teor de Potássio

Sendo o potássio um macronutriente, é conveniente que se analise a sua presença em cada fração de substância húmica obtida, a fim de que se possa saber o quanto desse elemento estará sendo disponibilizado para a planta quando forem utilizadas as substâncias húmicas na produção de um complemento para fertilizantes organo-minerais.

O teor de potássio nas diferentes frações secas obtidas foi determinado através de análise em fotometria de chama, após digestão conforme metodologia descrita por TEDESCO et al (1995).

As amostras líquidas provenientes das águas dialisadoras do processo de purificação do ácido húmico tiveram seu teor de potássio determinado diretamente através de fotometria de chama em aparelho da marca Digimed, modelo NK-2000, utilizando-se curva de calibração de KCl. O objetivo dessa análise foi fazer uma verificação do processo de purificação por diálise, confrontando os resultados das quantidades de potássio na solução dialisadora com aquelas quantidade obtidas pela diferença entre a massa de potássio na amostra antes e após a purificação. Em resumo, pretendeu-se confirmar que todo o potássio que saiu da amostra na purificação, passou para a solução dialisadora.

Convém salientar que a leitura das amostras líquidas das águas dialisadoras foi feita em mg/L, determinando-se massa de potássio presente ao considerar-se que o volume total foi de 1800 mL para cada troca de água dialisadora (ver item 3.5).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da Turfa

Realizando-se as análise para a caracterização da turfa obteve-se os seguintes resultados:

W – Teor de umidade: 6,72%

A^d – Teor de Cinzas base seca: 45,55%

Análise elementar em base seca e isenta de cinza (daf): C^{daf}: 50,80%; H^{daf}: 6,85%; N^{daf}: 2,31%; S^{daf}: 0,88%; O^{daf}: 39,16%.

4.2 Extração e Fracionamento das Substâncias Húmicas da Turfa, Teor de Cinzas e Matéria Orgânica

Após o processo de extração e separação das substâncias húmicas da turfa, obteve-se as seguintes frações:

- Humina, indicada por Hu
- Substância húmica (mistura de humato e fulvato de potássio), indicada por SH
- Ácido fúlvico não purificado, ou apenas ácido fúlvico, indicado por AF
- Ácido húmico não purificado, ou apenas ácido húmico, indicado por AH
- Ácido húmico purificado, indicado por AH Purificado.

Os resultados detalhados, obtidos na análise de cinzas das frações resultantes da extração de substâncias húmicas da turfa, bem como as massas de matéria-prima utilizada e massas das frações obtidas, tudo em base seca, são apresentados no Anexo I.

Observou-se através dos resultados obtidos que a metodologia utilizada para a determinação do teor de cinzas foi adequada, tanto para a turfa, como para as frações Hu, SH, AH e AH Purificado, tendo em vista os valores de desvio padrão obtidos para cada via. A fração ácido fúlvico apresentou valores de desvio padrão muito elevados, não tendo uma reprodutibilidade muito boa, sendo esta a fração a apresentar o maior teor de cinzas e conseqüentemente a menor quantidade de matéria orgânica.

Uma análise geral quantitativa do processo extrativo da turfa pode ser obtida através da comparação das médias das três vias extraídas dos resultados de determinação do teor de cinzas, quantidade de matéria orgânica e volume das frações substância húmica e ácido húmico, bem como massas de cada fração obtidas na extração da turfa. Esses dados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Quadro quantitativo das frações obtidas na extração da turfa.

Fração	Massa ^d (g)	Matéria Orgânica ^d (g)	Matéria Orgânica ^d (%)	Cinzas ^d (%)	Umidade (%)	Volume do Extrato (mL)
Turfa	42,89 (0,01)*	23,36 (0,14)*	54,47 (0,32)*	45,53 (0,32)*	6,7 (0,03)*	-
Humina	30,35 (1,40)*	15,53 (0,72)*	51,18 (0,15)*	48,82 (0,15)*	7,0 (0,04)*	-
SH	29,37 (0,57)*	9,22 (0,62)*	31,40 (2,09)*	68,60 (2,09)*	-	827 (5,77)*
AF	21,45 (0,20)*	2,29 (0,77)*	10,68 (3,70)*	89,32 (3,70)*	-	777 (5,77)*
AH	5,15 (0,14)*	4,45 (0,13)*	86,37 (0,50)*	13,63 (0,50)*	-	-
AH Purificado	3,55 (0,11)*	3,34 (0,12)*	94,17 (0,52)*	5,83 (0,52)*	-	-

*Desvio padrão das análises realizadas em três vias.

Observando-se os desvios padrão em relação aos resultados obtidos nas três vias extraídas, verifica-se uma uniformidade desses resultados, podendo os mesmos serem considerados representativos do processo. Verificamos também que após a extração com KOH a maior parte da matéria orgânica permanece na fração humina, e que após a separação da fração substância húmica a maior parte da matéria orgânica está na fração ácido húmico.

Quanto às massas das frações obtidas na extração, podemos representá-las em termos de porcentagem, o que chamamos de rendimento da extração. Podemos calcular este rendimento comparando as quantidades de matéria orgânica da fração com a quantidade de matéria orgânica da turfa extraída, ao que chamaremos de rendimento em base seca e isenta de cinzas (Rendimento^{daf}).

Os valores dos rendimentos em base seca e isenta de cinzas em relação às médias das três vias extraídas são apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 – Rendimentos em base seca e isenta de cinzas das frações obtidas na extração de substâncias húmicas da turfa, com base nas médias das três vias extraídas, (%).

Fração	Rendimento ^{daF} (%)
Hu	66
SH	39
AF	10
AH	19
AH Purificado	14

Através do rendimento em base seca e isenta de cinzas, acompanhamos a capacidade de extração de matéria orgânica do processo. Verificamos assim que mais da metade da matéria orgânica presente na turfa não consegue ser extraída pelo hidróxido de potássio, ficando na fração denominada humina, porém 39% da matéria orgânica da turfa consegue ser extraída na forma de humato e fulvato de potássio (fração substância húmica). Fracionado-se a substância húmica, verifica-se que mais de 2/3 de sua matéria orgânica encontra-se na forma de ácido húmico, que é mais estável do que o ácido fúlvico.

4.3 Purificação das Substâncias Húmicas

Os resultados obtidos da purificação através de diálise das frações ácido húmico e ácido fúlvico das três vias extraídas e do padrão de ácido húmico são apresentados nas Anexo II. Tais frações, provenientes da fração substância húmica, com exceção do padrão, representam a matéria orgânica a ser utilizada na produção do fertilizante organo-mineral. Daí a importância de sua purificação a fim de se obter uma caracterização mais precisa desse material, com a mínima presença de interferentes.

Observando-se os desvios padrão dos resultados de cada via extraída, verificamos a reprodutibilidade das metodologias utilizadas nas análises. Resultados muito próximos também foram obtidos comparando-se as três vias extraídas, indicando comportamento e características semelhantes.

Como também pode-se verificar nos resultados da Tabela 4, na purificação dos ácidos húmicos extraídos da turfa conseguiu-se reduzir em média 57% do teor de cinzas da amostra, redução esta expressiva no que diz respeito à eliminação de interferentes inorgânicos e de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, não constituintes do ácido húmico.

Tabela 4 – Resultados médios obtidos no processo de purificação de ácidos húmicos e fúlvico. Os teores de cinzas e as massas estão representados em base seca.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	% de Massa que Passou	Teor Cinzas Inicial (%)	Teor Cinzas Final (%)	Redução de Cinzas (%)	pH Inicial	pH Final	Variação pH (%)
AH Turfa	0,5004 (0,00006)*	0,3448 (0,0022)*	31,09 (0,43)*	13,63 (0,50)*	5,83 (0,52)*	57 (3,40)*	2,37 (0,010)*	4,61 (0,012)*	94,7 (0,34)*
Padrão de AH Fluka	0,4824 (0,0004)*	0,4648 (0,0015)*	3,65 (0,24)*	19,79 (0,63)*	17,36 (0,46)*	12 (0,36)*	5,97 (0,049)*	6,23 (0,035)*	4,35 (0,47)*
AF Turfa	0,5046 (0,0014)*	0,0151 (0,0015)*	97,00 (0,32)*	-	-	-	2,95 (0,010)*	4,24 (0,021)*	43,71 (1,05)*

*Desvio padrão das análises realizadas.

A diferença entre o pH inicial e o pH final observada, ou seja, o aumento do pH da solução contendo a amostra de ácido húmico extraído da turfa, deve-se ao fato que durante o processo de purificação por diálise ocorrer a eliminação do HCl presente na solução contendo a amostra. Essa eliminação se dá pela passagem do HCl da amostra para a solução dialisadora, o que é verificado através do teste de cloretos nesta solução.

Porém observa-se que o pH do ácido húmico após a purificação por diálise permanece ainda baixo, em torno de 4,6, o que garante às moléculas de ácido húmico uma configuração esférica, favorecendo uma diálise mais uniforme, ou seja, evita que as moléculas com peso molecular igual ou maior à massa molecular de corte da membrana passem através das mesmas por apresentarem uma forma linear.

Comparando-se os resultados do ácido húmico extraído da turfa com os do padrão Fluka observou-se que neste último houve menor redução em seu teor de cinzas após purificação (12%), o que pode significar que a matéria inorgânica (19,79% de cinzas) esteja mais fortemente ligada ao ácido húmico no padrão Fluka.

No caso do padrão de ácido húmico também houve um aumento do pH, embora pequeno, após a diálise. O teste para cloreto também foi realizado durante seu processo de purificação, porém acusou resultado positivo apenas na primeira água dialisadora, utilizada nas primeiras 24 h de diálise.

Na purificação do ácido fúlvico, mais que 95% da amostra passou pela membrana de diálise. Devido ao fato de apenas uma pequena massa de amostra não ter passado pela membrana (5% da massa inicial), não foi possível determinar o teor de cinzas no material

retido na membrana (AF). A passagem de mais de 95% da amostra pela membrana durante a purificação deve-se ao fato de apenas 11% dessa fração ser matéria orgânica, e destes, ainda haver a possibilidade da presença de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, não componentes do ácido fúlvico, sendo todas essas substâncias menores que 500 Da ou de tal conformação que passe através dos poros da membrana. Sendo assim, tal purificação torna-se inviável, já que o material purificado constitui diminuta quantidade, sendo sua parcela de contribuição inexpressiva para o estudo das substâncias húmicas a serem utilizadas na produção do fertilizante organo-mineral.

Conhecendo-se os teores de K nas frações AH e AH Purificado pode-se estimar as quantidades de K presentes na amostra antes e após o processo de purificação. Os resultados médios para cada via extraída, bem como os desvios padrão desta análise, são apresentados no Anexo II. As médias totais estão na Figura 8.

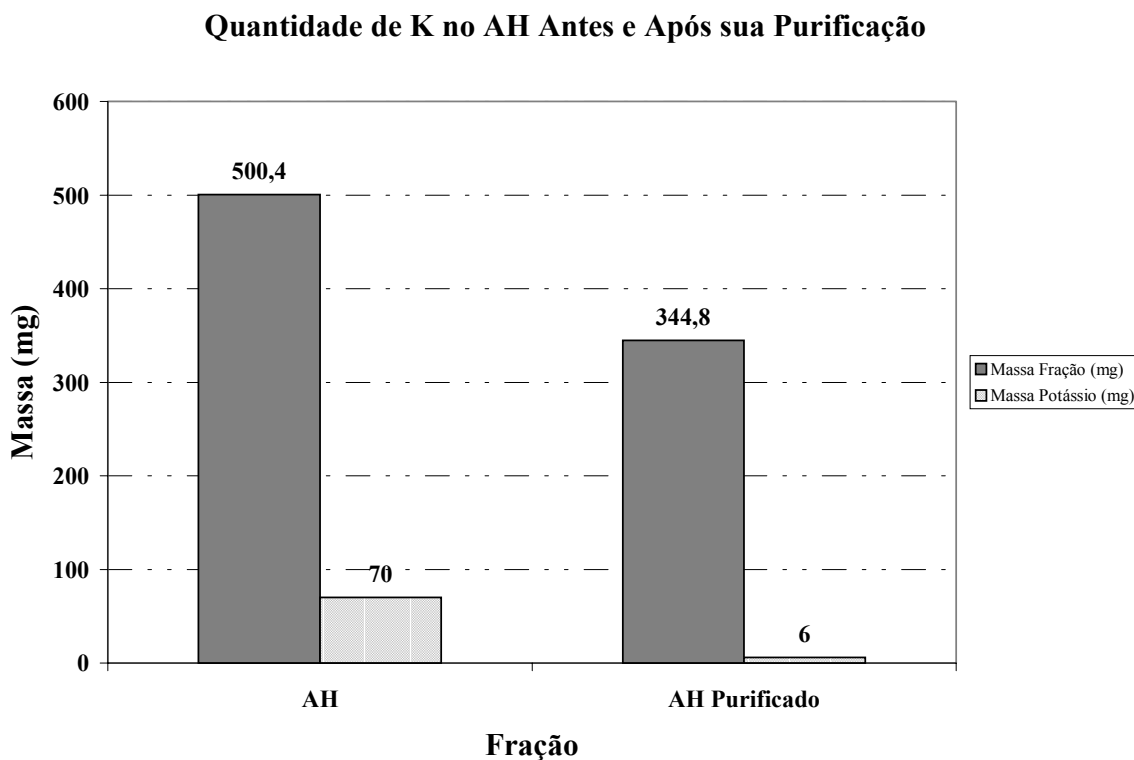


Figura 8 – Gráfico da quantidade de K nas frações AH e AH Purificado, bem como a massa destas frações.

Conforme os dados acima observa-se que cerca de 90% do potássio foi eliminado da fração ácido húmico através do processo de purificação por diálise, significando que quase a totalidade do potássio não estava fortemente ligado às moléculas do ácido húmico.

Observando-se os desvios padrão dos resultados de cada via extraída (Anexo II) verifica-se a boa reprodutibilidade da técnica de purificação.

Uma avaliação das massas de potássio removidas a cada troca de solução dialisadora durante o processo de purificação do ácido húmico extraído da turfa pode ser verificada na Figura 9.

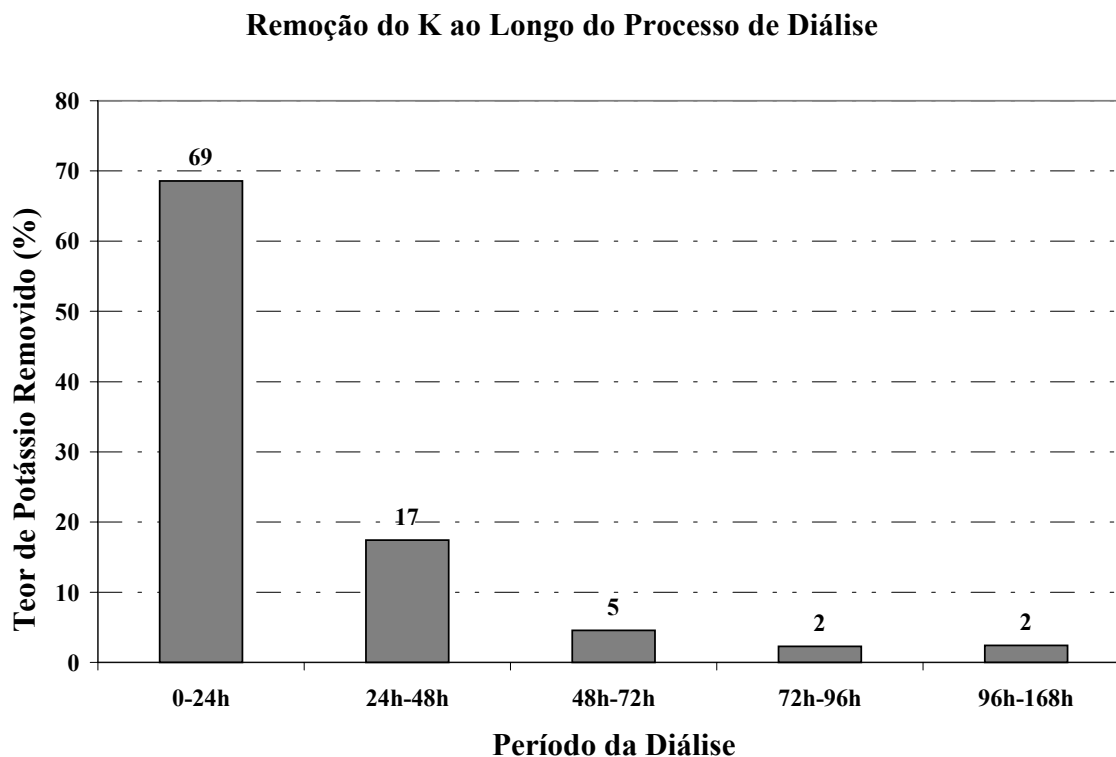


Figura 9 – Gráfico dos teores de potássio removidos ao longo do processo de purificação do AH.

Como pode-se verificar 69% do K total presente na fração é retirado nas primeiras 24 horas, antes da primeira troca da água dialisadora, 17% após a primeira troca, 5% após a segunda troca, 2% após a terceira troca e também 2% após a quarta troca de solução dialisadora.

Como verificação da eficiência do processo de diálise na purificação das substâncias húmicas, comparou-se a diferença entre os teores de K das frações AH e AH Purificado, de acordo com suas respectivas massas, e o teor de K observado na análise da solução dialisadora, resultante da purificação do AH, a qual contém o K eliminado desta fração através da diálise.

Fazendo-se a diferença entre a massa de K no AH e no AH Purificado encontramos uma massa de 64 mg de potássio que passou pela membrana, ficando esse na água dialisadora. Analisando-se o teor de K da água dialisadora através de fotometria de chama, obteve-se uma massa de 67 mg na solução. Comparando-se essas duas massas de K observa-se uma

diferença de aproximadamente 5%. Valor bastante razoável, que comprova a eficiência do processo e dos métodos analíticos para a determinação de potássio.

4.4 Análise da Membrana Utilizada na Purificação das Substâncias Húmicas

Ao analisarmos as membranas de diálise utilizadas no processo de purificação das frações AF e AH, através da microscopia eletrônica de varredura obtivemos as fotomicrografias apresentadas nas figuras 10, 11 e 12.

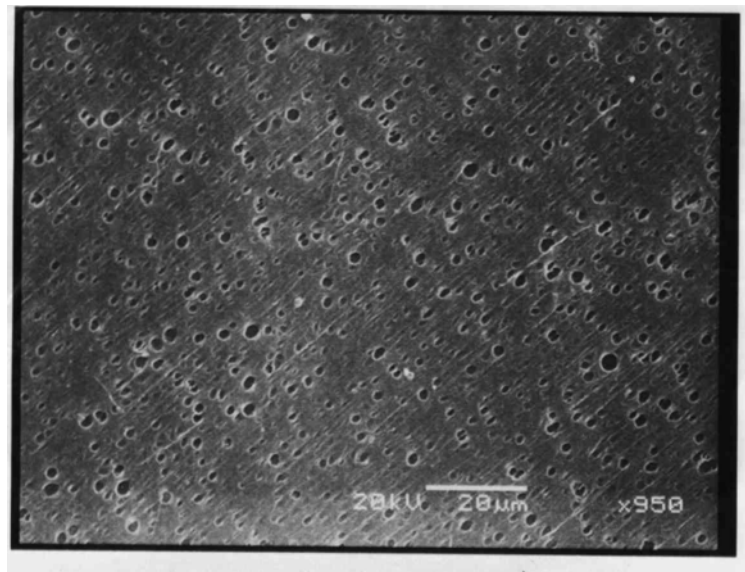


Figura 10 – Fotomicrografia da superfície interna da membrana de diálise nova, obtida através da microscopia eletrônica de varredura, com uma ampliação de 950 vezes.

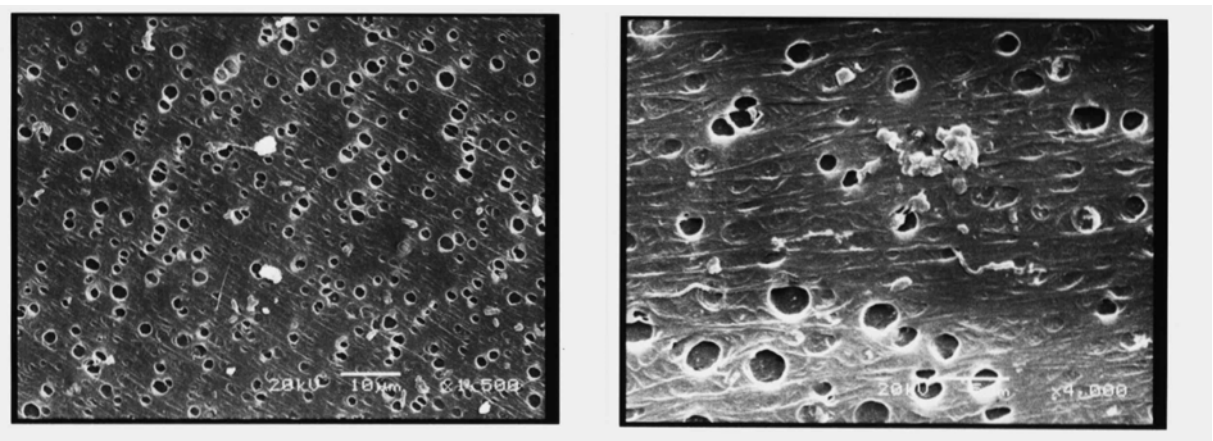


Figura 11 – Fotomicrografia da superfície interna da membrana de diálise utilizada na purificação do AF, obtida através da microscopia eletrônica de varredura, com uma ampliação de a) 1500 vezes e b) 4000 vezes, da esquerda para a direita.

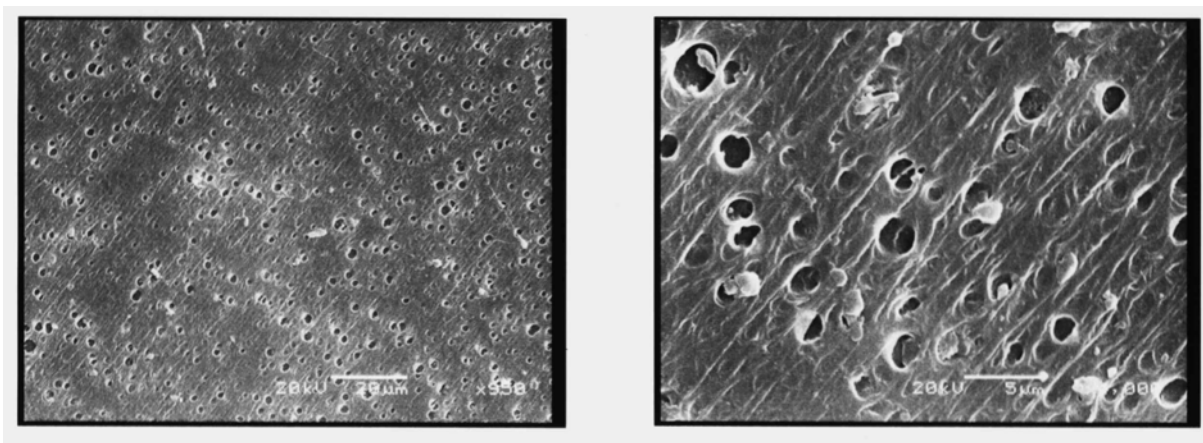


Figura 12 – Fotomicrografia da superfície interna da membrana de diálise utilizada na purificação do AH, obtida através da microscopia eletrônica de varredura, com uma ampliação de a) 950 vezes e b) 4000 vezes, da esquerda para a direita.

Conforme pode-se verificar, tanto na membrana utilizada na purificação do AF, quanto na utilizada na purificação do AH, houve algumas obstruções de poros da membranas por partículas que acredita-se sejam moléculas das respectivas substâncias, de acordo com a conformação que as mesmas devem apresentar quanto submetidas às condições do processo, isto é, forma enovelada, mais próxima à esférica.

Porém tais ocorrências de obstrução, não chegam a comprometer a eficiência do processo, pois pelo que pode-se observar, são poucas as moléculas que obstruem a superfície interna da membrana. Deve-se levar em consideração o fato de que cada membrana foi utilizada somente uma vez para cada processo, não provocando uma estado de esgotamento da mesma.

4.5 Caracterização das Frações de Substâncias Húmicas

4.4.1 Determinação da Razão E_4/E_6

Os resultados da determinação da razão E_4/E_6 com o objetivo de verificar a relação entre cadeias aromáticas e alifáticas nas substâncias húmicas são apresentados na Figura 13.

Os valores médios de razão E_4/E_6 das três vias das frações de substâncias húmicas obtidas da extração da turfa, e valores médios das três vias extraídas são apresentados no Anexo III.

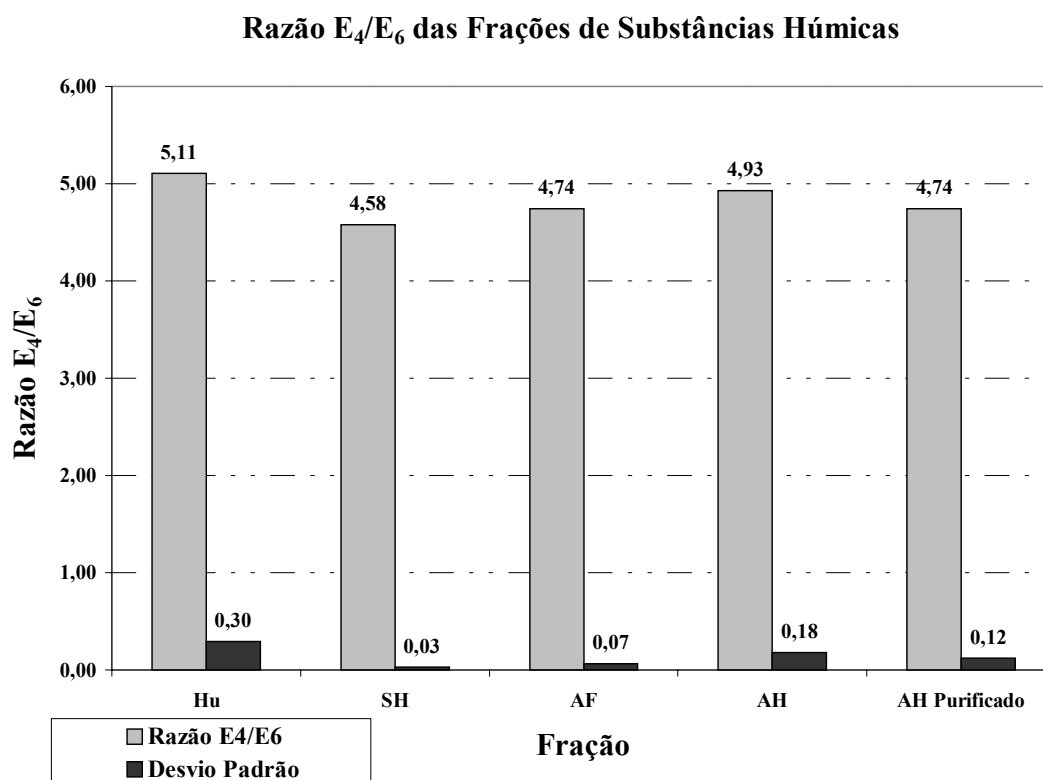


Figura 13 – Valores médios de razão E_4/E_6 das frações de substâncias húmicas obtidas da extração da turfa.

Verificou-se, pelos resultados obtidos que o valor encontrado da razão E_4/E_6 para o AH, tanto bruto quanto purificado, está de acordo com o apresentado na literatura, ou seja, menor que 5, significando uma maior condensação aromática e maior massa molecular dessa fração, o que é um indicativo de humificação.

Para a fração AF, esperava-se a obtenção de valores entre 6,0 e 8,5, o que não ocorreu.

Acredita-se que a fração fúlvica, por apresentar baixíssimo teor de M.O. sofra grande interferência por uma possível contaminação com a fração húmica. Contaminação esta ocorrida durante a etapa de fracionamento com HCl.

4.4.2 Análise Espectroscópica no Infravermelho

Através da análise espectroscópica no Infravermelho das frações AF, AH, AH Purificado e padrão de ácido húmico da marca Fluka, obteve-se os espectros apresentados nas Figuras 14, 15, 16 e 17.

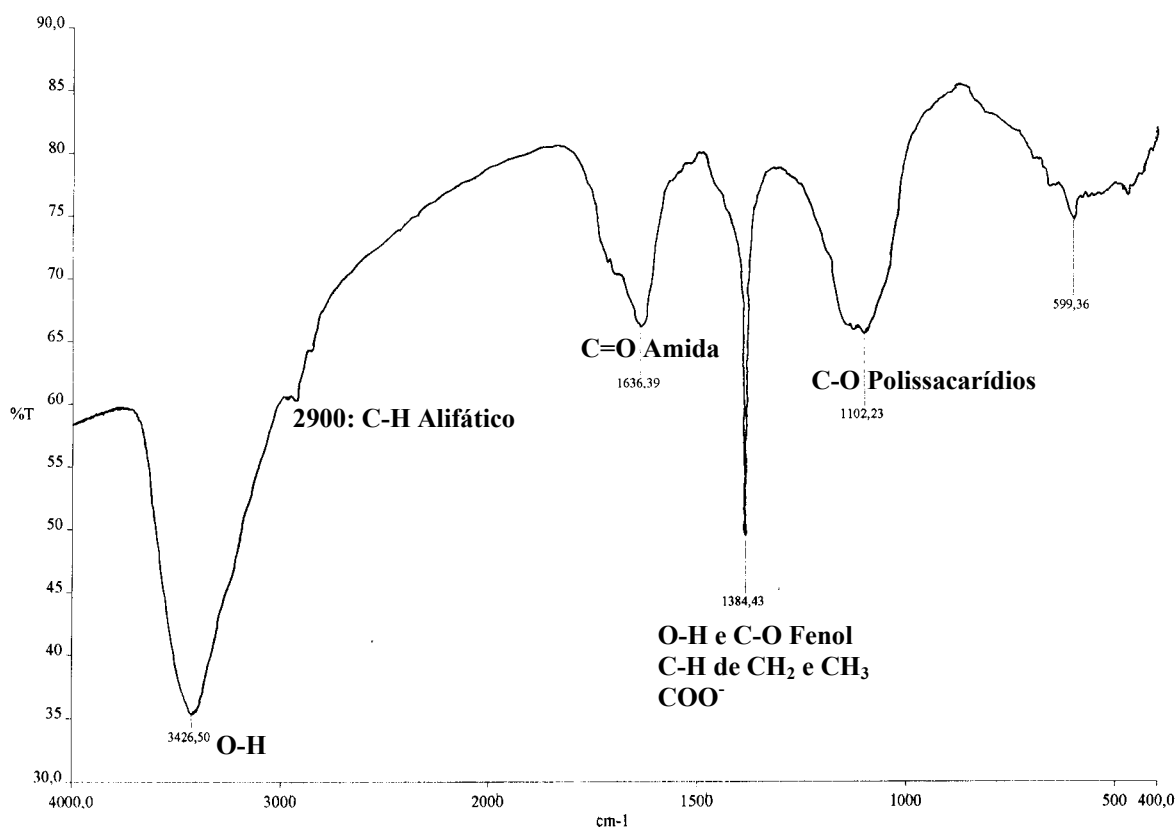


Figura 14 – Espectro de IR da fração AF, extraída da turfa.

Como pode-se observar no espectro da fração AF, a região de alta frequência em 3426 cm^{-1} é caracterizada por uma banda larga atribuída ao estiramento O-H. Além disso a banda em torno de 2900 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C-H de grupos alifáticos. A banda mais saliente, em 1636 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O de amida. A banda que aparece em 1384 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação O-H e C-O e estiramento O-H de fenol, e deformação C-H de grupos CH_2 e CH_3 , e estiramento COO^- assimétrico. A banda que aparece em 1102 cm^{-1} é principalmente devida ao estiramento C-O de polissacarídios.

Tais bandas observadas são características das substâncias húmicas, porém bandas características de ácido fúlvico, como na faixa de 1720 cm^{-1} (referente a estiramento C=O de COOH) e por volta de 1517 e 1590 cm^{-1} (referente principalmente a estiramento simétrico COO^-), que deveriam aparecer com grande intensidade, não foram observadas no espectro obtido, colocando em dúvida a presença de ácido fúlvico na fração.

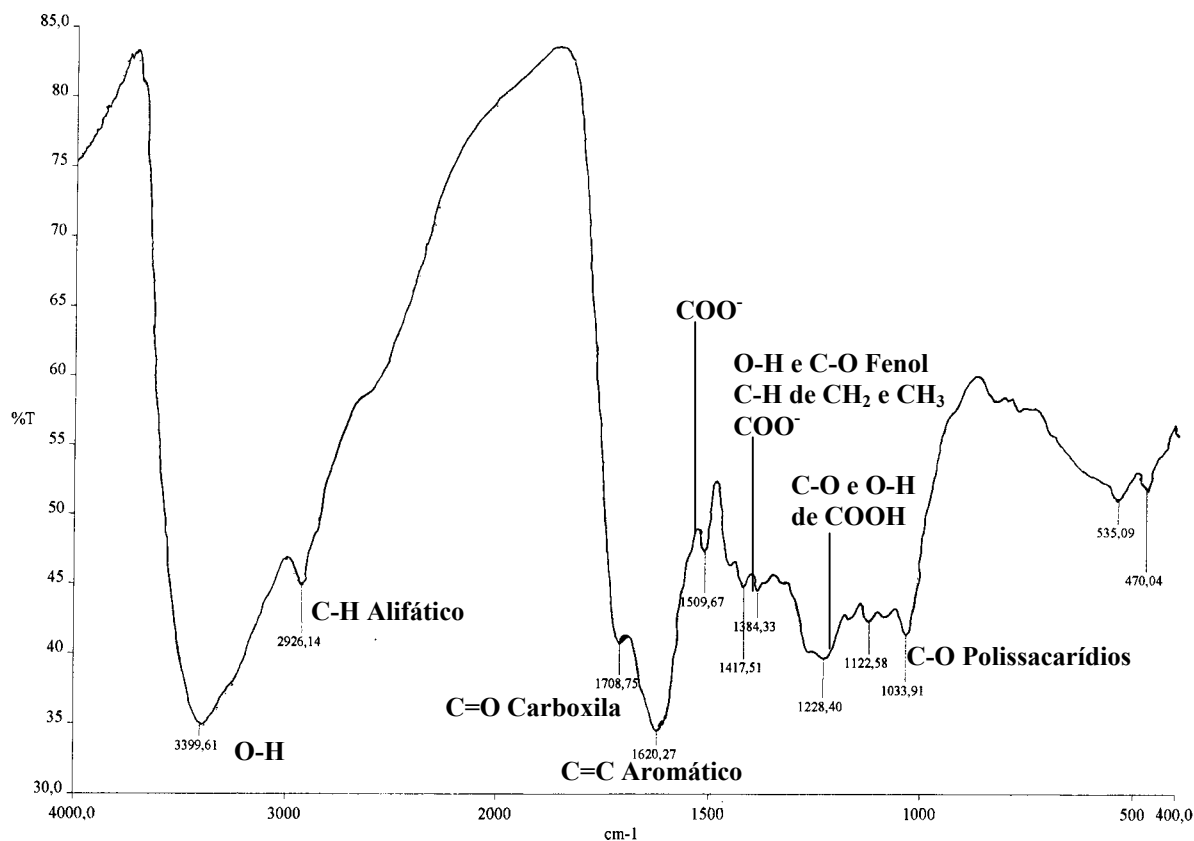


Figura 15 – Espectro de IR da fração AH, extraída da turfa.

Bandas similares foram verificadas para os espectros obtidos das frações ácido húmico, ácido húmico purificado e padrão de ácido húmico Fluka, Figuras 15, 16 e 17 respectivamente. A região correspondente a altas frequências mostra uma banda larga próxima a 3400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H. Além dessa uma banda em torno de 2920 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C-H de grupos alifáticos. A banda proeminente em 1708 cm^{-1} no espectro da fração ácido húmico, não aparece no da fração purificada deste ácido nem no padrão Fluka, atribui-se esta banda ao estiramento C=O de carboxilas, sendo observada em ácidos húmicos de menor peso molecular. Podemos atribuir o não aparecimento dessa banda na fração ácido húmico purificado ao fato da eliminação dos ácidos húmicos de menor massa através da diálise durante o processo de purificação.

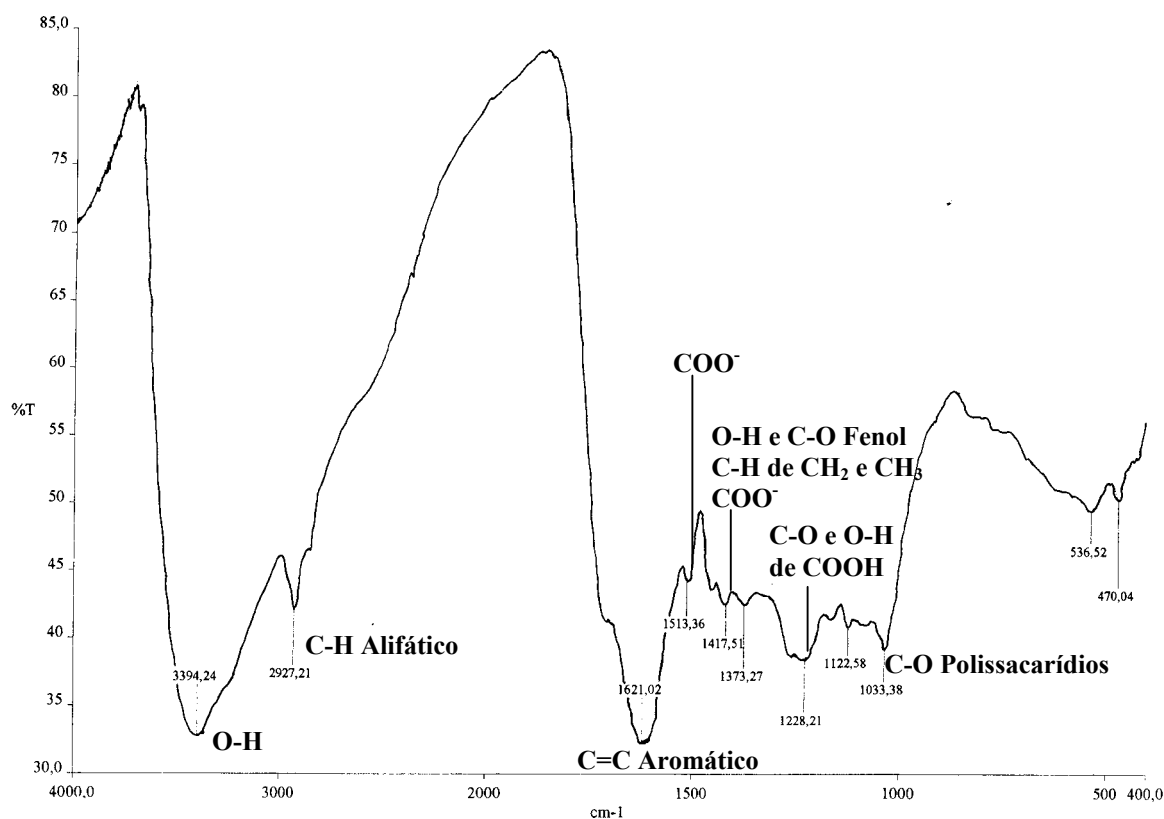


Figura 16 – Espectro de IR da fração AH Purificado, extraída da turfa e purificada através de diálise.

Uma banda intensa em torno de 1620 cm^{-1} , verificada nas Figuras 15, 16 e 17, é atribuída a vibrações correspondentes à ligação aromática C=C. A banda que aparece em torno de 1510 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico COO⁻. A banda próxima de 1400 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação O-H e C-O e estiramento O-H de fenol, e deformação C-H de grupos CH₂ e CH₃, e estiramento COO⁻ assimétrico. A banda em 1228 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O e deformação OH de grupos COOH. Finalmente, bandas em 1122 e 1022 cm^{-1} são principalmente devidas ao estiramento C-O de polissacarídeos.

Sendo assim podemos verificar que os espectros obtidos para o ácido húmico, tanto purificado como bruto, bem como o padrão Fluka, possuem as características de acordo com a literatura.

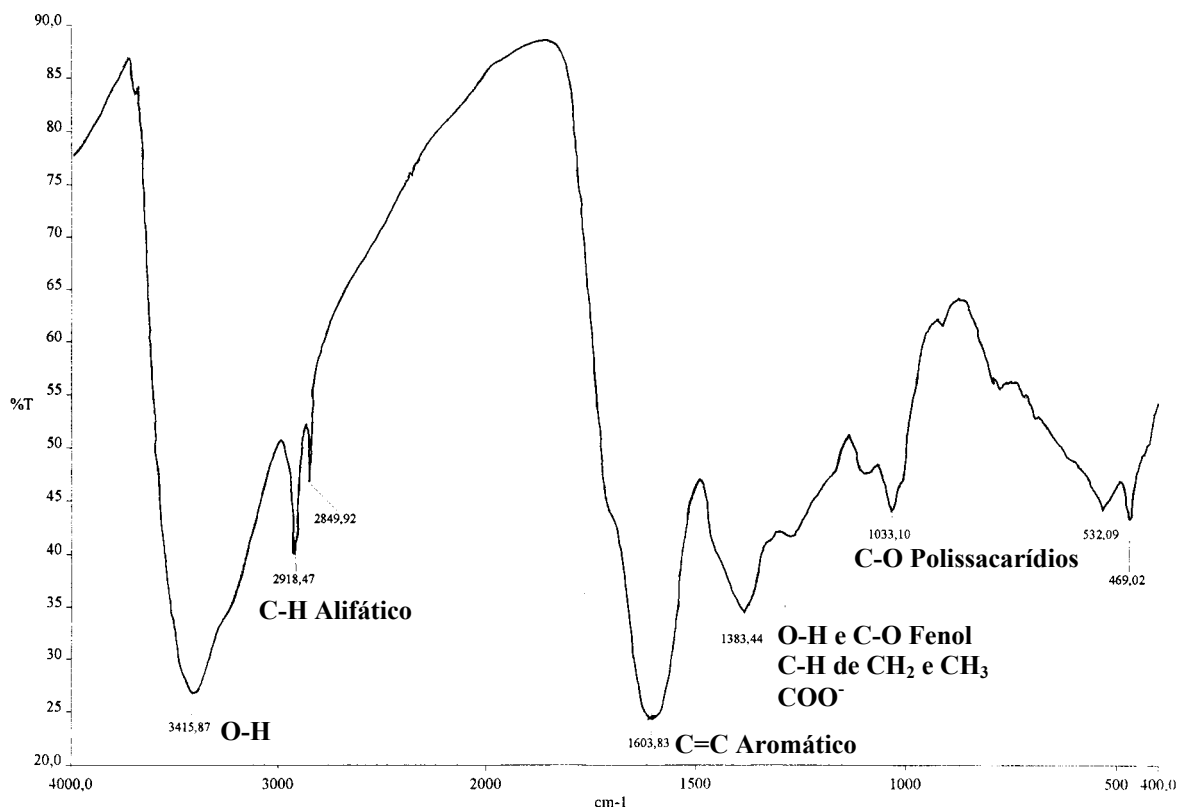


Figura 17 – Espectro de IR do padrão de ácido húmico da marca Fluka.

4.4.3 Determinação de Grupos Funcionais: Carboxílicos (COOH), OH-Fenólico (Acidez Total) e Grupos Carbonila (C=O)

Os resultados completos das análises que determinam quantitativamente grupos carbonila, carboxílicos e acidez total (para a determinação de OH-Fenólico) nas amostras de substâncias húmicas das três vias extraídas, com a média de cada via extraída, são apresentados no Anexo IV.

Estes grupos funcionais são importantes grupos reativos presentes nessas substâncias.

A umidade das frações secas de SH, AF, AH e AH Purificado, foi considerada desprezável, já que as mesmas foram colocadas em dessecador por 24 horas antes de serem realizadas as análises, para a fração Hu foi descontada a umidade para então considerarmos os cálculos em base seca.

Uma visão geral da presença de grupos carbonila, carboxila e OH-fenólico nas frações Hu, AF, AH e AH Purificado, resultantes do processo extrativo da turfa, pode ser obtida

através da comparação das médias das três vias extraídas. Esses dados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados quantitativos médios em base seca dos grupos funcionais nas frações de substâncias húmicas extraídas da turfa (mol.kg^{-1}), bem como o desvio padrão desses resultados.

Grupo	Hu	AF	AH	AH Purificado
C=O (mol.kg^{-1}) ^d	38,64 (0,24)*	9,20 (0,44)*	49,20 (6,31)*	46,67 (0,55)*
COOH (mol.kg^{-1}) ^d	6,00 (0,34)*	3,16 (0,08)*	21,24 (0,26)*	23,47 (0,44)*
OH-Fenólico (mol.kg^{-1}) ^d	36,27 (0,67)*	31,78 (2,38)*	44,36 (2,47)*	44,29 (1,47)*

*Desvio padrão das análises realizadas.

Observando-se os desvios padrão das análises dos grupos funcionais nas frações de cada via extraída, verificamos a reprodutibilidade das metodologias utilizadas nas análises. Resultados muito próximos também foram obtidos comparando-se as três vias extraídas, indicando comportamento e características semelhantes entre cada via.

Verificou-se também que eliminando-se impurezas da fração AH através de purificação com diálise obteve-se uma melhor reprodutibilidade nos resultados das análises de grupos carbonila e acidez total, confirmando a ação negativa de interferentes nos resultados dessas análises, não sendo verificada essa influência na análise de grupos carbonila.

Conforme os resultados apresentados na tabela acima pode-se observar uma maior presença de grupos carbonila e OH-fenólico, e uma menor quantidade de grupos carboxílicos nas frações Hu, AH e AH Purificado. Já a fração AF apresentou maior quantidade de grupos OH-fenólico e menores quantidade de grupos carbonila e carboxílicos. Esperava-se obter na fração AF quantidade maior de grupos carboxílicos que nas demais frações, o que não ocorreu, sendo assim não fica caracterizada a presença de ácido fúlvico, ou pelo menos sua presença em pequena quantidade nesta fração, o que pode ser melhor visualizado se analisarmos os resultados em base seca e isenta de cinzas.

Podemos analisar a média dos resultados das três vias extraídas, quanto à presença dos grupos reativos carbonila, carboxílicos e OH-Fenólico na matéria orgânica das frações de substância húmica extraídas da turfa. Esses resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados quantitativos médios em base seca e isenta de cinzas dos grupos funcionais nas frações de substâncias húmicas extraídas da turfa (mol.kg^{-1}), bem como o desvio padrão desses resultados.

Grupo	Hu	AF	AH	AH Purificado
C=O (mol.kg^{-1}) ^{daf}	75,5 (0,36)*	92,3 (26,57)*	56,9 (6,97)*	49,6 (0,50)*
COOH (mol.kg^{-1}) ^{daf}	11,7 (0,67)*	31,9 (9,68)*	24,6 (0,21)*	24,9 (0,55)*
OH-Fenólico (mol.kg^{-1}) ^{daf}	70,9 (1,31)*	317,9 (92,78)*	51,4 (2,91)*	47,0 (1,66)*

*Desvio padrão das análises realizadas.

Levando-se em conta que os resultados obtidos são semi-quantitativos, devido à metodologia utilizada estar sujeita à ação de interferentes, podemos traçar um panorama da presença dos referidos grupos funcionais nas frações de substâncias húmicas obtidas.

Podemos observar uma menor presença de grupos carboxílicos, um dos responsáveis pelo caráter ácido das substâncias húmicas, na fração Hu em relação às frações AF, AH e AH Purificado.

As quantidades de grupos carbonila e OH-fenólico são muito semelhantes nas frações Hu, AH e AH Purificado.

O elevado valor de grupo OH-fenólico encontrado para a fração AF, provavelmente deve-se à presença de interferentes inorgânicos nesta fração, que alteraram os resultados de acidez total utilizados para o cálculo de grupos OH-fenólico. Não é provável que haja grande quantidade desse grupo neste ácido fúlvico que apresenta-se como uma fração com baixíssimo teor de matéria orgânica (10,68%).

Também pode-se observar que não existe grande diferença entre a quantidade de grupos carboxílicos entre as frações AF e AH, o que deveria necessariamente ocorrer, principalmente comparando-se resultados em daf. De acordo com a literatura, as moléculas de ácido fúlvico apresentam uma maior quantidade de grupos carboxílicos que os ácidos húmicos, e não ocorrendo isso, verifica-se a não existência daqueles ácidos ou sua presença em pequena quantidade no material extraído.

4.4.4 Análise Elementar CHNSO

Determinou-se nas diferentes frações de substâncias húmicas os teores de C, H, N, S e O, sendo este último obtido por diferença. Uma relação mais completa destes resultados é apresentada no Anexo V.

Os resultados médios das três vias extraídas são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados médios das três vias extraídas da análise elementar das frações de substâncias húmicas extraídas da turfa e da própria turfa (percentual daf).

Fração	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Turfa	50,80	6,85	2,31	0,88	39,16
Hu	48,92	3,57	1,61	0,57	45,33
SH	32,11	13,74	1,27	1,39	51,48
AF	14,70	ND	1,62	0,81	82,87
AH	42,69	2,57	1,68	0,51	52,55
AH Purificado	53,08	4,22	2,35	1,15	39,20

Os resultados obtidos comprovam a predominância de carbono, em torno de 50%, na turfa e nas frações Hu, AH e AH Purificado. Tal elemento apresenta-se em concentração inferior a essa nas frações AF e SH.

De acordo com a literatura a análise elementar de substâncias húmicas deve apresentar os seguintes teores: C, 45-55%; O, 30-45%; H, 3-6%; N, 1-5%; e S, 1-5%.

A fração SH ainda apresenta um elevado teor de H (13,74%), quando o normal seria encontrá-lo na faixa entre 3 e 6%, o que pode ser explicado por esta amostra ser altamente higroscópica (apresenta excesso de água, elevando os teores de H e O), sendo de difícil secagem e manipulação.

No caso da fração AF, acredita-se que a não detecção da presença de H deve-se ao fato dessa fração possuir elevado teor de cinzas, por volta de 90%, o que torna o H muito diluído na mesma, não sendo possível ser detectado através da análise realizada. O teor de O desta fração não deve ser considerado já que a mesma apresenta uma grande quantidade de K que não foi considerada nesta determinação.

Comparando as frações AH e AH Purificado, verificamos uma elevação dos teores de C, H, N, e S, e uma considerável redução do teor de O, isso devido à eliminação de impurezas como materiais inorgânicos e compostos orgânicos de baixo peso molecular através do processo de diálise.

4.4.5 Determinação do Teor de Potássio

A tabela com os resultados da análise do teor de potássio nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa são apresentados no Anexo VI. As médias destes resultados estão na Figura 18.

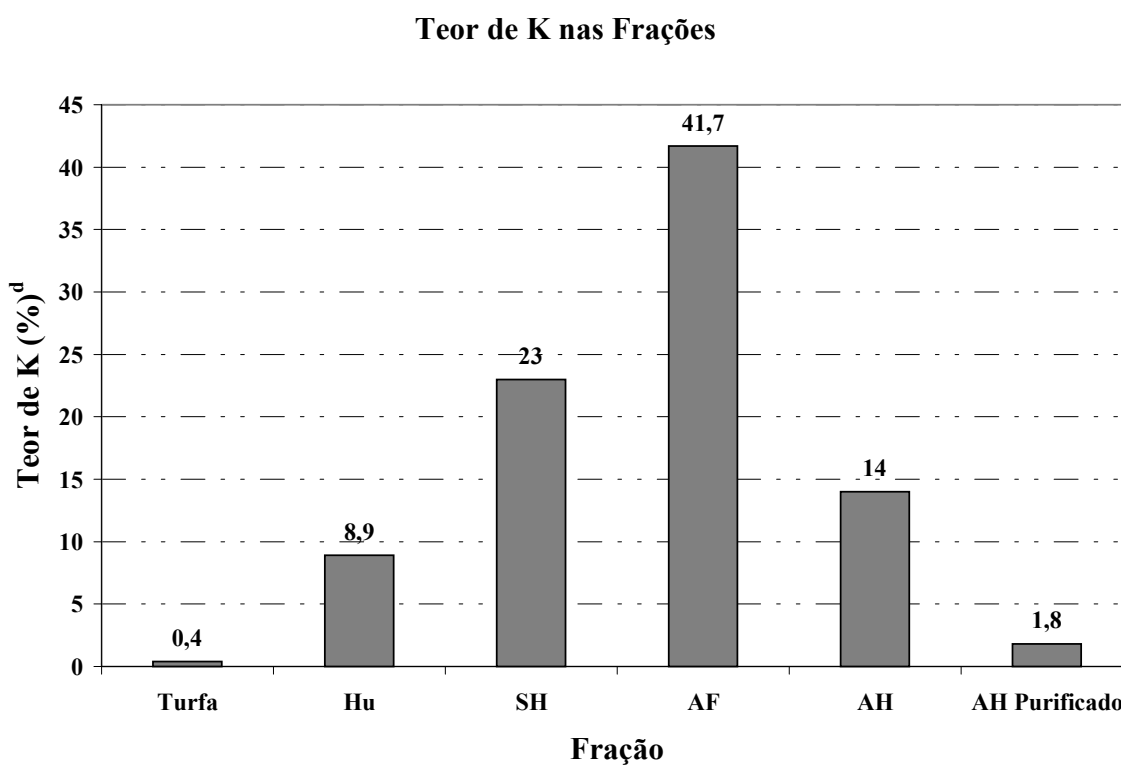


Figura 18 – Teores de K nas frações de substâncias húmicas extraídas da turfa (porcentagem em base seca).

Pode-se observar que a turfa, utilizada como matéria-prima apresenta um pequeno teor de K, 0,4%, em sua composição, sendo a utilização de KOH favorável para a incorporação deste elemento na solução de extrato de SH.

Após a extração com KOH observa-se que a fração SH apresenta 23% de K em sua composição, o que é uma quantidade significativa, podendo ser utilizada como fertilizante potássico.

Ao fracionarmos esta mistura utilizando o HCl verificamos que a fração solúvel, AF, é composta em 41% por K e que o AH, fração que precipita, apresenta 14% de K. Porém ao purificarmos a fração AH, apenas um pequeno teor de 1,8% de K é encontrado, estando este mais intimamente ligado ao ácido húmico, não sendo eliminado através da diálise.

A Tabela 8, utilizando as massas de cada fração do processo extrativo e seus respectivos teores de potássio, estima as quantidades de K presente, sendo assim pode-se visualizar a distribuição da quantidade total de K de acordo com o fracionamento.

Tabela 8 – Distribuição do K nas frações obtidas no processo extrativo das substâncias húmicas da turfa, considerando-se o teor de K encontrado na fração SH.

Fração	Massa da Fração (g)	Teor de K na Fração (%) ^d	Quantidade de K na Fração (g)	Distribuição do K nas Frações (%) ^d
Turfa	42,89	0,4	0,17	2
Hu	30,35	8,9	2,70	29
SH	29,37	23	6,76	71
AF	21,45	41,7	8,94	132
AH	5,15	14	0,72	11
AH Purificado	3,55	1,8	0,064	1

De acordo com os dados da tabela acima verifica-se uma quantidade total de K de 9,46g nas frações Hu e SH, obtidas na primeira etapa da extração. Assim observa-se que ocorre um acréscimo de aproximadamente 5400% em massa na quantidade de K presente nas substâncias húmicas em relação ao K originalmente encontrado na constituição da turfa, utilizada como matéria-prima. O K acrescentado é proveniente do KOH utilizado no processo de extração de substâncias húmicas. Pode-se observar que a maior parte do K total presente após a primeira etapa de extração, 71%, encontra-se na fração SH, composta por humato e fulvato de potássio.

Após a segunda etapa de fracionamento, na qual são separados o AH e o AF por diferença de solubilidade em pH ácido, observou-se que de todo o K presente na fração originária (fração SH), 132% está presente na fração AF e 11% na fração AH.

Considera-se que a existência de 132% de potássio presente na fração AF se deva ao fato de poder ter ocorrido uma subestimação do teor de potássio na fração SH, fração esta muito higroscópica, de difícil caracterização pelo alto teor de umidade presente. Assim se a soma das quantidades de K presentes nas frações AF e AH como sendo a quantidade correta

de potássio presente na fração SH obtemos a seguinte distribuição de potássio conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Distribuição do K nas frações obtidas no processo extrativo das substâncias húmicas da turfa, sem considerar o teor de K encontrado na fração SH, mas sim a soma das quantidades de K presentes nas frações AF e AH.

Fração	Quantidade de K na Fração (g)	Distribuição do K nas Frações (%) ^d
Turfa	0,17	1
Hu	2,70	22
SH	9,67	78
AF	8,94	93
AH	0,72	7
AH Purificado	0,06	0,7

Dessa forma a massa total de potássio encontrada nas frações Hu e SH foi de 12,37g, ocorrendo um acréscimo de aproximadamente 7100% em massa na quantidade de K presente nas substâncias húmicas em relação ao K originalmente encontrado na constituição da turfa, potássio esse proveniente do KOH utilizado no processo de extração de substâncias húmicas. Assim, verifica-se que a maior quantidade do K presente nas substâncias húmicas é introduzido através do processo de extração com KOH, já que a turfa apresenta apenas 0,4 % de K em sua constituição.

Do potássio total presente após a primeira etapa de extração, 78% encontra-se na fração SH a ser utilizada na produção de um complemento para fertilizante, o que é muito favorável, permanecendo 22% na fração Hu (subproduto do processo). A contribuição do K presente na turfa para quantidade total de K nessas duas frações foi de 1%.

Após a segunda etapa de fracionamento observou-se que de todo o potássio presente na fração substância húmica, 93% está presente na fração AF e 7% na fração AH.

Na prática, ao utilizarmos as substâncias húmicas na produção de um complemento para fertilizantes organo-minerais, estaremos contribuindo no fornecimento de K, macronutriente de relevante importância no desenvolvimento das plantas. Sabe-se porém, que apenas uma pequena parte desse potássio estará ligada mais fortemente ao AH, fração mais estável da SH.

5 CONCLUSÕES

Observando-se os resultados obtidos concluímos que utilizando o processo de extração alcalina de substâncias húmicas da turfa de Rio Grande, removemos praticamente 1/3 da M.O. presente na matéria-prima original, na forma de SH, ou seja, uma mistura de humato e fulvato de potássio.

A substância húmica obtida é formada em maior parte por AH, representando este 2/3 de sua matéria orgânica, sendo o restante formado por AF.

Quanto à purificação do AH, o processo de diálise utilizado conseguiu reduzir em 57% o seu teor de cinzas, que inicialmente era de 13,63%, mostrando-se uma metodologia adequada para a eliminação de interferentes inorgânicos. Porém não foi possível realizar a purificação do AF através dessa técnica, tendo mais de 95% da amostra passado pela membrana de diálise durante o processo.

O processo de diálise para a remoção de K da fração AH demonstrou ser uma técnica adequada, tendo eliminado 90% da quantidade deste elemento inicialmente presente na fração, sendo que 69% do K foi removido na primeira etapa do processo de purificação (primeiras 24 h). A metodologia para avaliação de K também mostrou-se adequada.

Em relação a caracterização das frações de substâncias húmicas extraídas, a determinação do grau de humificação através da razão E_4/E_6 demonstrou que o AH obtido está de acordo com os parâmetros, apresentando um valor menor que 5. O AF também apresentou uma razão menor que 5, não estando de acordo com os valores encontrados na literatura.

A espectroscopia de infravermelho mostrou-se uma técnica adequada para a caracterização do AH extraído da turfa, estando os resultados de acordo com os parâmetros encontrados da literatura. Além disso, a purificação deste ácido acarretou num espectro de infravermelho mais claro, estando este mais próximo ao padrão comercial desta substância.

Esta análise espectroscópica não pode comprovar a existência de ácido fúlvico, já que não foram observadas bandas representativas como as relacionadas com grupos carboxílicos, mesmo que algumas bandas características para este ácido tenham sido apresentadas.

A análise elementar confirma a presença de ácido húmico, sendo que o extrato de SH apresenta concentração de carbono total de 12 mg/mL.

A análise de grupos funcionais reativos carbonila, carboxila e OH-fenólico demonstrou que as frações Hu, AH e AH Purificado estão de acordo com os parâmetros encontrados na literatura para este tipo de avaliação. A purificação do AH favoreceu a análise destes grupos funcionais, acarretando numa melhor reprodutibilidade dos resultados das

análises de grupos carbonila e acidez total (por sua vez grupos OH-fenólico), embora os resultados tenham sido muito próximos aos obtidos para o AH não purificado. Além disso, esta análise comprovou a eliminação durante o processo de purificação de compostos orgânicos de baixo peso molecular.

Quanto à distribuição do potássio verificou-se que com a extração da turfa, ou seja, o fracionamento e Hu e SH, esta última fração foi a que apresentou o maior teor de K. Sendo assim, obteve-se um extrato com elevado teor deste elemento (23% em massa^d), representando uma concentração de 8 mg/mL de extrato, estando praticamente todo disponível. Desta forma é garantido além do fornecimento de matéria orgânica, uma contribuição considerável no fornecimento de potássio para a produção do complemento para fertilizantes organo-minerais.

Desta forma podemos dizer que o KOH mostrou ser um bom extrator de substâncias húmicas da turfa, contribuindo ainda para o fornecimento de potássio livre no extrato de substância húmica a ser utilizado na produção do fertilizante organo-mineral. O que é benéfico, pois o K é um importante macronutriente para as plantas.

A turfa de Domingos Petrolina – Rio Grande – RS, apresenta pouca quantidade de AF, sendo a maior parte das substâncias húmicas extraídas composta por AH, que se encontra de acordo com os parâmetros descritos para sua caracterização na literatura.

O processo da diálise, utilizando membrana com corte de 500 Da, mostrou-se adequado para a purificação do AH, acarretando melhores resultados na sua caracterização. O mesmo não ocorre para o AF, cuja purificação por diálise foi inviável.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sugerem-se a seguir alguns trabalhos que podem ser desenvolvidos a partir dessa dissertação:

- Determinação do peso molecular médio das substâncias húmicas extraídas da turfa, utilizando sistema de ultrafiltração com membranas de diversos cortes.
- Estudo através de análise de RMN das frações obtidas do processo de extração alcalina da turfa, a fim de determinar a estrutura das substâncias húmicas presentes.
- Verificação do real efeito das substâncias húmicas extraídas da turfa por meio alcalino sobre o desenvolvimento das plantas, considerando o elevado teor de K presente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ADRIESSE, J. **Nature and management of tropical peat soils**. FAO, Food and Agricultural organization of the United Nations. Roma:FAO, 1988. 165 p. (Bulletin Soils, 59).

ASTER, B.; BURBA, P.; BROEKAERT, A.C. Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**. (1996) 354: 722-728.

BARAK, P.; CHEN, Y. Equivalent radii of humic macromolecules from acid-base titration. **Soil Science**, Baltimore, v.154, p.184-195, 1992.

BRUN, G., **Pouvoir complexant des matieres humiques effets sur l'alimentation minerale des vegetaux**. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Specialite: Traitement des matieres premieres vegetales, Toulouse, France, 1993, 139 p.

BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B.Y. On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**. (1995) 351:74-82.

BURBA, P.; ASTER, B.; NIFANT'EVA, T.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B.Y. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration. **Talanta**. 45 (1998) 977-988.

CELI, L; SCHNITZER, M.; NÈGRE, M. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. **Soil Science**. V.162, n.3, 1997. p.189-197.

CHEN, Y.; SCHNITZER, M. Scanning electron microscopy of a humic acid and a fulvic acid and its metal and clay complexes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.40, p.682-686, 1976.

CINFUEGOS, F & VAITSMAN, D, **Análise Instrumental**. Ed. Interciência. 2000. 606p.

COREY R.B. & SCHULTE, E.E., Factors Affecting the Availability of Nutrient to Plants. In: WALSH, L.M. & BEALTON, J.D. Eds. Soil Testing and Plant Analysis. American Society of Agronomy, Madison, 1993, p.23-33.

KIEHL, E.J., **Fertilizantes Orgânicos**. Editora Agronômica Ceres Ltda, São Paulo – SP, 1985, p.365-372.

FRANCHI, J.G., LIMA, J.R.B., **Aplicação de Turfa na Recuperação de Solos Degradados pela Mineração de Areia**. – São Paulo : EPUSP, 2000. 19p. – (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/124).

FRANCIOSO, C.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; TUGNOLI, V.; CIAVATTA, C.; SITTI, L.; GESSA, C. Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance (^1H , ^{13}C , and ^{31}P) Spectroscopy in the Study of Fractions of Peat Humic Acids. **Applied Spectroscopy**. v.50, n.9, 1996. p.1165-1174.

FRANCIOSO, C.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; TUGNOLI, V.; CIAVATTA, C.; GESSA, C. Characterization of Peat Fulvic Acid Fractions by Means of FT-IR, SERS, and ^1H , ^{13}C NMR Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**. v.52, n.2, 1998. p.270-277.

FUCHSMAN, C.H. **Peat – Industrial Chemistry and Technology**. New York, Academic Press, 1980.

HAYES, M.H.B., MACCARTHY, P. MALCOLM, R.L., SWIFT, R.S. **Humic Substances II. In Search of Structure**. 1989. West Sussex, UK: John Wiley & Sons Ltd. 1989. 733p.

IBARRA, J. V., JUAN, R., MARTINEZ, M. T., et al. Los lignitos como fonte de matéria orgânica para solos de cultivo. In: CONGRESSO MEDITERRANEO DE INGENIERIA QUIMICA, 2, 1981, **Anais...**Barcelona, 1981.

IBARRA, J.V. Fourier transform infrared studies of coal humic acids. **The Science of the Total Environment**. 81/82 (1989), Elsevier Science Publishers B.V. p.121-128.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO.
Pesquisa de turfa e linhito no Vale do Paraíba. São Paulo, IPT, 1979. (Relatório 11.572)

JÖNSSON, J.A., MATHIASSEN, L. Membrane-based techniques for sample enrichment. Review, in **Journal of Chromatography A**, 902 (2000) 205-225.

KONONOVA, M.M. **Soil organic matter.** Oxford: Pergamon Press, 1966. 272p.

LOUREIRO, M. R. B. **Marcadores biológicos do xisto do vale do Paraíba, Rio de Janeiro,** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 1989.

MANAHAN, S. E., POULSON, R. E., CREEN, J. B. et al. **Coal humic substances and their application to pollution control in the synthetic fuel Industry.** Laramie, W.Y.: Laramie Research Center, 1978.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry,** Lewis Publishers, seventh Edition, 2000. p.91-92.

MANGRICH, A. S. Tese de Doutorado, Instituto de química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1983.

MARTINO, F.S.; KURTH, G.M. Turfa – Um Combustível à Espera de Utilização. **Energia – Fontes Alternativas**, v. 20, n. 4, p. 64-71, 1982.

MULDER, M. **Basic Principle of Membrane Technology.** Second Edition, 1996.

MEURER, E.J., In: GIANELLO, C., BISSANI, C.A., TEDESCO, M.J., **Princípio de Fertilidade de Solo.** 1995. Porto Alegre, Editado pelos autores, p.121-134.

NIFANT'ÉVA, T.I.; SHKINEV, V.M.; SPIVAKOV, B.Y.; BURBA, P. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration. **Talanta**. 48 (1999) 257-267.

PERKIN ELMER Folheto explicativo de divulgação do equipamento PE2400 Series II CHNS/O Analyzer, 1993.

PERRY, R.H., CHILTON C.H. **Manual de Engenharia Química**, Quinta Edição, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. p. 17-33 à 17-38

PICCOLO, A. **As Substâncias Húmicas e a Agregação do Solo** (Humic Substances in Terrestrial Ecosystems), 1996, pág. 245-250.

PICCOLO, A. Hydrophobic interactions controlling molecular sizes of humic molecules in soils. Effects on the accumulation and decomposition of soil organic matter. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 16., 1998, Montpellier. **Anais...**Montpellier: International Soil Science Society, 1998. CD-ROM.

POPPI, N.R.; TALAMONI, J. Estudo dos ácidos húmico e fúlvico, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. **Química Nova**. 15 (4) (1992). p. 281-285.

RIGOL, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Ultrafiltration-Capillary Zone Electrophoresis for the Determination of Humic Acid Fractions, **Journal of Chromatography A**. 807 (1998) 275-284.

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; FURLAN, M.; ZARA, L.F.; SANTOS A. Oxidação das Substâncias Húmicas de Turfa Durante o Processo de Extração Alcalina. Estudo Espectroscópico na Região do Infravermelho e do Visível, **Anais da Associação Brasileira de Química**, 47(1), 25-28, 1998.

SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo – Ecossistemas Tropicais e Subtropicais**. G.A. SANTOS & F.A.O. CAMARGO Editores, Porto Alegre, 1999. 491p.

SCHNITZER, M., KHAN, S.U. **Soil Organic Matter**. M. Schnitzer and S.U. Khan Editors, 1978 (Developments in Soil Science 8). Elsevier Scientific Publishing Company. p. 1-23.

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, ^aL.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. (Eds.) **Methods of soil analysis**. Madison: ASA/SSSA, 1982. P.581-594.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. A state of art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, New York, v.80, p.29-30, 1993.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. Chemical model structural concept for soil organic matter and soils. **Soil Science**, Baltimore, v.162, p.115-130, 1997.

SEADER J.D.; HENLEY E.J. **Separation Process Principles**. New York : John Wiley, 1998. p.747-749.

SENESI, N.; RIZZI, F.R.; DELINO, P. Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 60, p. 1773-1778, 1996.

SHIN, H.-S.; MONSALLIER, J. M.; CHOPPIN, G. R., Spectroscopic and Chemical Characterizations of Molecular Size Fractionated Humic Acid, **Talanta** 50 (1999) 641-647.

SILVA, R.M. **Produção e qualidade da alface hidropônica cultivada com adição de substâncias húmicas**. Tese de Doutorado – PPGEM – UFRGS, 2001. 183p. il.

STACH, E.; MACKOWSKY, M.-TH.; TEICHMÜLLER, M.; TAYLOR, G.H.; CHANDRA, D.; TEICHMÜLLER, R. **Stach's Textbook of Coal Petrology**. 2nd ed. 1975. 428p. Gebrüder Borntraeger – Berlin – Stuttgart. p. 33-34.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**. Genesis, composition, reactions, 2nd ed. 1994. New York, USA: John Wiley & Sons INC. 1994. 496p.

SWIFT, R.S., 1996. Organic Matter Characterization (Chap 35). pp. 1018-1020. In D.L. SPARKS et al. (Eds) **Methods of Soil Analysis**. Part 3. Chemical Methods Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI. (na home page: <http://www.ihss.gatech.edu/>, em 15 de maio de 2002).

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, Plantas e Outros Materiais**. Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995, 174p.

TISDALE, S.L., NELSON, W.L., BEATON, J.D., HAVLIN, J.L., **Soil Fertility and Fertilizers**. Macmillan Publishing Company, Fifth Edition, 1993. 634p.

TONELLI, D.; SEEBER, R.; CIAVATTA, C.; GESSA, C. Extraction of Humic Acids from a Natural Matrix by Alkaline Pyrophosphate. Evaluation of the Molecular Weight of Fractions Obtained by Ultrafiltration, **Fresenius Journal Anal Chem**. 1997. v.359, p.555-560.

VARGAS, R.M.B., MEURER, E.J. & ANGHINONI, I. Mecanismos de suprimento de fósforo, potássio, cálcio e magnésio às Raízes de Milho em Solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 1983, Campinas, v.7, p.143-148.

WERSHAW, R.L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v.1, p.29-45, 1986

XUDAN, X. The effect of foliar application of fulvic acid on water use, nutrient uptake and yield in wheat. 1986. **Australian Journal of Agricultural Research**. v. 37, p. 343-350.

ANEXOS

ANEXO I – ANÁLISES DE TEOR DE CINZAS E M.O. DAS FRAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Os resultados detalhados, obtidos na análise de cinzas das frações resultantes da extração de substâncias húmicas da turfa, bem como as massas de matéria-prima utilizada e massas das frações obtidas, tudo em base seca, são apresentados nas Tabelas 10 a 15. A umidade das frações secas de SH, AF e AH, foi considerada desprezável, já que as mesmas após liofilizadas foram colocadas em dessecador por 24 horas antes de serem realizadas as análises.

Tabela 10 – Massa de turfa utilizada em cada via extraída e seus respectivos resultados da determinação de M.O., teor de cinzas e umidade inicial da amostra.

Turfa	Massa ^d (g)	Matéria Orgânica ^d (%)	Cinzas ^d (%)	Umidade (%)
1^a Via Extração	42,89	54,79	45,21 (0,73)*	6,73 (0,02)*
2^a Via Extração	42,88	54,16	45,84 (0,51)*	6,68 (0,03)*
3^a Via Extração	42,89	54,45	45,55 (0,87)*	6,74 (0,03)*
Média	42,89	54,47	45,53	6,72
Desvio Padrão	± 0,01	± 0,32	± 0,32	± 0,03

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via.

Tabela 11 – Massa da fração Hu obtida na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O., teor de cinzas e umidade.

Hu	Massa ^d (g)	Matéria Orgânica ^d (%)	Cinzas ^d (%)	Umidade (%)
1^a Via Extração	29,89	51,34	48,66 (0,82)*	6,98 (0,02)*
2^a Via Extração	31,92	51,16	48,84 (0,95)*	7,03 (0,03)*
3^a Via Extração	29,24	51,04	48,96 (0,73)*	7,06 (0,02)*
Média	30,35	51,18	48,82	7,02
Desvio Padrão	±1,40	±0,15	±0,15	±0,04

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via.

Tabela 12 – Massa e volume da fração SH obtida na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O. e teor de cinzas.

SH	Massa ^d (g)	Matéria Orgânica ^d (%)	Cinzas ^d (%)	Volume do Extrato (mL)
1^a Via Extração	29,00	29,50	70,50 (0,05)*	830
2^a Via Extração	30,02	31,05	68,95 (0,84)*	820
3^a Via Extração	29,08	33,65	66,35 (0,95)*	830
Média	29,37	31,40	68,60	827
Desvio Padrão	±0,57	±2,09	±2,09	±5,77

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via.

Tabela 13 – Massa e volume da fração AF obtida na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O. e teor de cinzas.

AF	Massa ^d (g)	Matéria Orgânica ^d (%)	Cinzas ^d (%)	Volume do Extrato (mL)
1^a Via Extração	21,66	7,47	92,53 (7,31)*	780
2^a Via Extração	21,26	14,73	85,27 (5,45)*	770
3^a Via Extração	21,44	9,83	90,17 (8,12)*	780
Média	21,45	10,68	89,32	777
Desvio Padrão	±0,20	±3,70	±3,70	±5,77

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via.

Tabela 14 – Massa da fração AH obtida na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O. e teor de cinzas.

AH	Massa ^d (g)	Matéria Orgânica ^d (%)	Cinzas ^d (%)
1^a Via Extração	5,01	85,90	14,10 (0,54)*
2^a Via Extração	5,14	86,89	13,11 (0,48)*
3^a Via Extração	5,29	86,31	13,69 (0,42)*
Média	5,15	86,37	13,63
Desvio Padrão	±0,14	±0,50	±0,50

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via.

Tabela 15 – Massa de AH Purificado obtido na extração de cada via da turfa e seus respectivos resultados da determinação de M.O. e teor de cinzas.

AH Purificado	Massa ^d (g)	Matéria Orgânica ^d (%)	Cinzas ^d (%)
1^a Via Extração	3,43	93,65	6,35 (0,14)*
2^a Via Extração	3,56	94,18	5,82 (0,17)*
3^a Via Extração	3,65	94,68	5,32 (0,05)*
Média	3,55	94,17	5,83
Desvio Padrão	±0,11	±0,52	±0,52

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via.

ANEXO II – RESULTADOS DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Os resultados obtidos da purificação através de diálise das frações AH e AF das três vias extraídas são apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 – Resultados obtidos no processo de purificação de ácidos húmicos extraídos da turfa. Os teores de cinzas e as massas estão representados em base seca.

AH	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	% de Massa que Passou	Teor Cinzas Inicial (%)	Teor Cinzas Final (%)	Redução de Cinzas (%)	pH Inicial	pH Final	Varição pH (%)
1ª Via Extração	0,5004 (0,00047)*	0,3423 (0,0030)*	31,58 (0,63)*	14,10 (0,12)*	6,35 (0,14)*	55	2,36 (0,012)*	4,60 (0,020)*	94,64
2ª Via Extração	0,5005 (0,0019)*	0,3463 (0,0028)*	30,80 (0,80)*	13,11 (0,29)*	5,82 (0,17)*	56	2,37 (0,0058)*	4,62 (0,015)*	95,07
3ª Via Extração	0,5004 (0,0010)*	0,3458 (0,0033)*	30,89 (0,76)*	13,69 (0,36)*	5,32 (0,05)*	61	2,38 (0,0058)*	4,62 (0,020)*	94,39
Média	0,5004	0,3448	31,09	13,63	5,83	57	2,37	4,61	94,7
Desvio Padrão	0,00006	0,0022	0,43	0,50	0,52	3,40	0,010	0,012	0,34

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via.

Tabela 17 – Resultados obtidos no processo de purificação de AF extraído da turfa. As massas são apresentadas em base seca.

AF	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	% de Massa que Passou	pH Inicial	pH Final	Varição pH (%)
1ª Via Extração	0,5031 (0,0029)*	0,0169 (0,0015)*	96,63 (0,29)*	2,96 (0,010)*	4,22 (0,035)*	42,57
2ª Via Extração	0,5057 (0,0029)*	0,0141 (0,0009)*	97,20 (0,16)*	2,95 (0,020)*	4,25 (0,015)*	43,95
3ª Via Extração	0,5051 (0,0016)*	0,0144 (0,0012)*	97,16 (0,24)*	2,94 (0,0058)*	4,26 (0,021)*	44,62
Média	0,5046	0,0151	97,00	2,95	4,24	43,71
Desvio Padrão	±0,0014	±0,0015	±0,32	±0,010	±0,021	±1,05

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via.

Conhecendo-se os teores de K nas frações AH e AH Purificado pode-se estimar as quantidades de K presentes na amostra antes e após o processo de purificação. Os resultados médios para cada via extraída, bem como os desvios padrão desta análise, são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Quantidade de K, em mg, presente nas frações AH e AH Purificado, bem como as massas do AH antes e após o processo de purificação.

	AH (mg)	K no AH (mg)	AH Purificado (mg)	K no AH Purificado (mg)
1^a Via Extração	500,4 (0,47)*	70,06 (0,0095)*	342,3 (3,0)*	6,16 (0,017)*
2^a Via Extração	500,5 (1,9)*	70,07 (0,012)*	346,3 (2,8)*	6,23 (0,025)*
3^a Via Extração	500,4 (1,0)*	70,06 (0,0071)*	345,8 (3,3)*	6,22 (0,015)*
Média	500,4	70	344,8	6
Desvio padrão	±0,058	±0,0081	±2,18	±0,039

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via extraída.

Uma avaliação das massas de potássio removidas a cada troca de solução dialisadora durante o processo de purificação do ácido húmico de cada via extraído da turfa pode ser verificada na Tabela 19.

Tabela 19 – Quantidade de K, em mg, presente nas soluções dialisadoras (troçadas periodicamente) do processo de purificação do AH das três vias extraídas da turfa.

K (mg)	0-24h	24h-48h	48h-72h	72h-96h	96h-168h	Total
1^a Via Extração	46,8 (2,02)*	12,96 (1,19)*	4,14 (0,09)*	1,8 (0,08)*	1,8 (0,03)*	67,5 (0,73)*
2^a Via Extração	48,6 (1,31)*	11,16 (1,08)*	2,16 (0,07)*	1,8 (0,09)*	1,98 (0,02)*	65,7 (0,58)*
3^a Via Extração	48,6 (1,07)*	12,6 (0,57)*	3,42 (0,02)*	1,26 (0,08)*	1,44 (0,05)*	67,32 (0,47)*
Média	48,0	12,2	3,2	1,6	1,7	66,8
Desvio padrão	±1,039	±0,952	±1,002	±0,312	±0,275	±0,991

*Desvio padrão das análises realizadas em cada via extraída.

Como verificação da eficiência do processo de diálise na purificação das substâncias húmicas, comparou-se a diferença entre os teores de potássio das frações AH e AH Purificado, de acordo com suas respectivas massas, e o teor de potássio observado na análise da solução dialisadora, resultante da purificação do ácido húmico, a qual contém o potássio eliminado do ácido húmico através da diálise. Os resultados desta comparação para cada via extraída são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Comparação entre a diferença de K medido no AH e AH Purificado (Tabela 18) e o K medido na solução dialisadora utilizada para a purificação do AH (Tabela 19) das três vias extraídas.

	Diferença de K no AH (mg)	K na Solução Dialisadora (mg)	Diferença (%)
1^a Via Extração	63,89	67,50	5,6
2^a Via Extração	63,84	65,70	2,9
3^a Via Extração	63,83	67,32	5,5
Média	63,85	66,84	4,7
Desvio padrão	±0,035	±0,99	±1,5

**ANEXO III – DETERMINAÇÃO DA RAZÃO E₄/E₆ DAS FRAÇÕES DE
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

Os resultados da determinação da razão E₄/E₆ para as três vias extraídas, com o objetivo de verificar a relação entre cadeias aromáticas e alifáticas nas substâncias húmicas são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Valores médios de razão E₄/E₆ das três vias das frações de substâncias húmicas obtidas da extração da turfa, e valores médios das três vias.

Razão E ₄ /E ₆	Hu	SH	AF	AH	AH Purificado
1^a Via Extração	4,81 (0,24)*	4,60 (0,04)*	4,80 (0,19)*	4,86 (0,15)*	4,60 (0,12)*
2^a Via Extração	5,40 (0,26)*	4,58 (0,30)*	4,74 (0,21)*	5,13 (0,13)*	4,81 (0,17)*
3^a Via Extração	5,11 (0,31)*	4,55 (0,04)*	4,67 (0,18)*	4,79 (0,16)*	4,81 (0,13)*
Média	5,11	4,58	4,74	4,93	4,74
Desvio Padrão	±0,30	±0,03	±0,07	±0,18	±0,12

ANEXO IV – ANÁLISE DE GRUPOS FUNCIONAIS REATIVOS NAS FRAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Através das análises que determinam quantitativamente grupos carbonila, carboxílicos e acidez total (para a determinação de OH-Fenólico) nas amostras de substâncias húmicas das três vias extraídas, obteve-se os resultados apresentados nas Tabelas 22 a 25.

A umidade das frações SH, AF, AH e AH Purificado, foi considerada desprezável, já que as mesmas foram colocadas em dessecador por 24 horas antes de serem realizadas as análises, para a fração Hu foi descontada a umidade para então considerarmos os cálculos em base seca.

Tabela 22 – Resultados quantitativos em base seca de grupos carbonila (C=O), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa (mol.kg⁻¹).

C=O (mol.kg ⁻¹) ^d	Hu	AF	AH	AH Purificado
1^a Via Extração	38,74 (0,30)*	8,70 (0,51)*	43,98 (5,93)*	46,12 (0,65)*
2^a Via Extração	38,81 (0,41)*	9,41 (0,47)*	56,21 (6,12)*	47,22 (0,71)*
3^a Via Extração	38,36 (0,26)*	9,50 (0,56)*	47,41 (5,63)*	46,67 (0,59)*
Média	38,64	9,20	49,20	46,67
Desvio padrão	±0,24	±0,44	±6,31	±0,55

* Desvio padrão das análises realizadas em cada via extraída.

Tabela 23 – Resultados quantitativos em base seca de grupos carboxila (COOH), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa (mol.kg⁻¹).

COOH (mol.kg ⁻¹) ^d	Hu	AF	AH	AH Purificado
1^a Via Extração	6,17 (0,28)*	3,07 (0,09)*	21,16 (0,31)*	23,91 (0,35)*
2^a Via Extração	5,61 (0,19)*	3,21 (0,07)*	21,53 (0,20)*	23,02 (0,30)*
3^a Via Extração	6,23 (0,30)*	3,22 (0,12)*	21,03 (0,28)*	23,47 (0,27)*
Média	6,00	3,16	21,24	23,47
Desvio padrão	±0,34	±0,08	±0,26	±0,44

* Desvio padrão das análises realizadas em cada via extraída.

Tabela 24 – Resultados quantitativos em base seca da acidez total, utilizada para o cálculo de grupos hidroxila-fenólica (OH-Fenólico), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa (mol.kg^{-1}).

Acidez Total (mol.kg^{-1}) ^d	Hu	AF	AH	AH Purificado
1^a Via Extração	42,21 (0,42)*	34,24 (3,12)*	64,17 (2,01)*	69,43 (0,98)*
2^a Via Extração	42,64 (0,38)*	37,61 (2,95)*	64,38 (2,38)*	65,68 (1,16)*
3^a Via Extração	41,96 (0,65)*	32,99 (3,07)*	68,24 (3,03)*	68,15 (1,25)*
Média	42,27	34,94	65,60	67,75
Desvio padrão	±0,34	±2,40	±2,29	±1,91

* Desvio padrão das análises realizadas em cada via extraída.

Tabela 25 – Resultados quantitativos em base seca de grupos hidroxila-fenólica (OH-Fenólico), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa (mol.kg^{-1}).

OH-Fenólico (mol.kg^{-1}) ^d	Hu	AF	AH	AH Purificado
1^a Via Extração	36,04	31,17	43,01	45,52
2^a Via Extração	37,03	34,41	42,85	42,66
3^a Via Extração	35,73	29,76	47,21	44,68
Média	36,27	31,78	44,36	44,29
Desvio padrão	±0,67	±2,38	±2,47	±1,47

As Tabelas de número 26 a 28 a seguir apresentam os resultados da presença de grupos carbonila, carboxílicos e OH-Fenólico, nas frações Hu, AF, AH e AH Purificado das três vias extraídas, em daf, calculados com base nos dados apresentados nas Tabelas 22 a 25. Os resultados em daf possibilitam uma melhor comparação da presença desses grupos na composição da parte orgânica das referidas frações.

Tabela 26 – Resultados quantitativos em daf de grupos carbonila (C=O), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa (mol.kg^{-1}).

C=O (mol.kg^{-1}) ^{daf}	Hu	AF	AH	AH Purificado
1^a Via Extração	75,44	116,46	51,20	49,25
2^a Via Extração	75,86	63,86	64,69	50,14
3^a Via Extração	75,14	96,64	54,92	49,29
Média	75,48	92,32	56,94	49,56
Desvio padrão	±0,36	±26,57	±6,97	±0,50

Tabela 27 – Resultados quantitativos em daf de grupos carboxila (COOH), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa (mol.kg^{-1}).

COOH (mol.kg^{-1}) ^{daf}	Hu	AF	AH	AH Purificado
1^a Via Extração	12,02	41,05	24,63	25,53
2^a Via Extração	10,97	21,76	24,78	24,45
3^a Via Extração	12,21	32,76	24,37	24,79
Média	11,73	31,86	24,60	24,92
Desvio padrão	±0,67	±9,68	±0,21	±0,55

Tabela 28 – Resultados quantitativos em daf de grupos hidroxila-fenólica (OH-Fenólico), nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa (mol.kg^{-1}).

OH-Fenólico (mol.kg^{-1}) ^{daf}	Hu	AF	AH	AH Purificado
1^a Via Extração	70,20	417,27	50,08	48,61
2^a Via Extração	72,37	233,58	49,31	45,30
3^a Via Extração	70,01	302,73	54,70	47,19
Média	70,86	317,86	51,36	47,03
Desvio padrão	±1,31	±92,78	±2,91	±1,66

ANEXO V – ANÁLISE ELEMENTAR DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Determinou-se nas diferentes frações de substâncias húmicas os teores de C, H, N, S e O, sendo este último obtido por diferença. Na determinação da composição elementar das frações obtidas da extração de substâncias húmicas da turfa, obteve-se os resultados apresentados nas Tabelas 29 a 34.

Tabela 29 – Resultados da análise elementar em daf, das três vias de turfa utilizada na extração.

Turfa	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
1^a Via Extração	50,98	6,94	2,27	0,89	38,92
2^a Via Extração	50,62	6,83	2,33	0,86	39,36
3^a Via Extração	50,79	6,79	2,32	0,90	39,20
Média	50,80	6,85	2,31	0,88	39,16
Desvio padrão	±0,18	±0,08	±0,03	±0,02	±0,22

Tabela 30 – Resultados da análise elementar em daf, da fração Hu das três vias extraídas da turfa.

Hu	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
1^a Via Extração	48,57	3,60	1,56	0,54	45,73
2^a Via Extração	49,00	3,38	1,48	0,56	45,57
3^a Via Extração	49,18	3,73	1,78	0,61	44,70
Média	48,92	3,57	1,61	0,57	45,33
Desvio padrão	±0,31	±0,18	±0,15	±0,04	±0,55

Tabela 31 – Resultados da análise elementar em daf, da fração SH das três vias extraídas da turfa.

SH	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
1^a Via Extração	31,27	14,20	1,34	1,26	51,92
2^a Via Extração	32,71	13,28	1,18	1,52	51,31
3^a Via Extração	32,36	13,73	1,31	1,39	51,22
Média	32,11	13,74	1,27	1,39	51,48
Desvio padrão	±0,75	±0,46	±0,08	±0,13	±0,38

Tabela 32 – Resultados da análise elementar em daf, da fração AF das três vias extraídas da turfa.

AF	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
1^a Via Extração	15,36	ND	1,69	0,84	82,12
2^a Via Extração	14,04	ND	1,59	0,81	83,55
3^a Via Extração	14,70	ND	1,59	0,78	82,92
Média	14,70	-	1,62	0,81	82,87
Desvio padrão	±0,66	-	±0,05	±0,03	±0,72

Tabela 33 – Resultados da análise elementar em daf, da fração AH das três vias extraídas da turfa.

AH	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
1^a Via Extração	43,27	2,17	1,92	0,49	52,16
2^a Via Extração	42,39	3,06	1,47	0,53	52,55
3^a Via Extração	42,41	2,49	1,66	0,51	52,93
Média	42,69	2,57	1,68	0,51	52,55
Desvio padrão	±0,50	±0,45	±0,23	±0,02	±0,39

Tabela 34 – Resultados da análise elementar em daf, da fração AH Purificado das três vias extraídas da turfa.

AH Purificado	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
1^a Via Extração	53,17	4,33	2,48	1,21	38,80
2^a Via Extração	52,81	4,21	2,27	1,09	39,63
3^a Via Extração	53,25	4,11	2,30	1,15	39,18
Média	53,08	4,22	2,35	1,15	39,20
Desvio padrão	±0,24	±0,11	±0,11	±0,06	±0,41

**ANEXO VI – ANÁLISE DO TEOR DE K NAS FRAÇÕES DE SUBSTÂNCIAS
HÚMICAS**

Os resultados da análise do teor de potássio nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa são apresentados na Tabela 35.

Tabela 35 – Teores de K nas frações de substâncias húmicas das três vias extraídas da turfa (resultado em porcentagem em base seca presente na amostra).

K (%) ^d	Turfa	Hu	SH	AF	AH	AH Purificado
1^a Via Extração	0,36	8,9	22	41	14	1,8
2^a Via Extração	0,36	8,9	23	42	14	1,8
3^a Via Extração	0,36	8,9	24	42	14	1,8
Média	0,4	8,9	23,0	41,7	14,0	1,8
Desvio Padrão	0,0	0,0	±1,0	±0,6	0,0	0,0