

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

**AMANDA MENDONÇA DE PAULA SANTOS**

**OBTENÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOMINERAIS A PARTIR DE  
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E NUTRIENTES ESSENCIAIS AS PLANTAS**

Alfenas/MG

2017

**AMANDA MENDONÇA DE PAULA SANTOS**

**OBTENÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOMINERAIS A PARTIR DE  
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E NUTRIENTES ESSENCIAIS AS PLANTAS**

Dissertação de mestrado apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Marcello Garcia Trevisan

Coorientador: Prof Dr. Alexandre Carvalho Bertoli

Alfenas/MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Santos, Amanda Mendonça de Paula.

Obtenção de complexos organominerais a partir de substâncias húmicas e nutrientes essenciais às plantas / Amanda Mendonça de Paula Santos. – Alfenas/MG, 2017.

87 f.

Orientador: Marcello Garcia Trevisan.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2017.

Bibliografia.

1. Ácido húmico. 2. Ácido fúlvico. 3. Complexos metalicos de transição. 4. Fertilizantes organicos. I. Trevisan, Marcello Garcia. II. Título.

CDD-543

Amanda Mendonça de Paula Santos

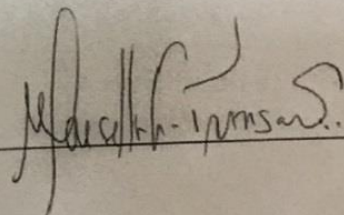
“Obtenção de complexos organominerais a partir de substâncias húmicas e nutrientes essenciais às plantas”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovado em: 10/03/2019

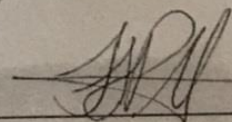
Prof. Dr. Marcello Garcia Trevisan  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura:



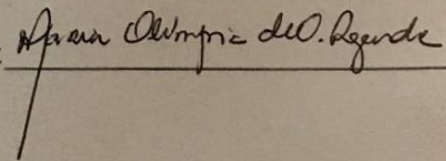
Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura:



Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende  
Instituição: Universidade de São Paulo - USP

Assinatura:



## AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pela sua compaixão, pela sua graça, pela sua bondade, que estiveram sempre presentes, sustentando-me nos momentos mais difíceis.

**Aos meus pais e irmã**, Marisa, João e Fernanda, pela confiança, apoio e amor incondicional que me ajudou a superar as dificuldades e mostrar-me o quanto sou capaz. Eu amo vocês!

**Ao meu namorado**, Fábio, pelo apoio e palavras de conforto que não me deixaram fraquejar.

**Ao meu orientador**, Prof<sup>º</sup>. Dr. Marcello Garcia Trevisan, pela cobrança, questionamentos e ensinamentos adquiridos durante o mestrado e principalmente pela paciência, muita obrigada!

**Ao meu coorientador**, Dr. Alexandre Carvalho Bertoli, pela dedicação, paciência, disposição e pela amizade, sem você Xandoca nada disso seria possível, muito obrigada pela força, você é um cara iluminado, sensacional!

**Aos meus amigos e companheiros de trabalho**, a cada palavra dita, as críticas construtivas, aos puxões de orelha, ao apoio concedido, a convivência diária, só tenho a agradecer a cada um de vocês por terem proporcionado conhecimento, alegrias, tornado a minha jornada em Alfenas mais leve e mais feliz. Obrigada a todos vocês, estarão sempre presentes na memória e no coração!

**A Alfenas e a UNIFAL-MG**, que me acolheram, pelas pessoas incríveis que conheci, pelas amizades adquiridas, pelas oportunidades concedidas, pelos dias tristes e alegres, pela experiência de vida!

**A empresa Ovos Iana**, por ter cedido às amostras de condicionador de solo, possibilitando o desenvolvimento do trabalho, muito obrigada!

*"Quando amamos e acreditamos do fundo de nossa alma, em algo, nos sentimos mais fortes que o mundo, e somos tomados de uma serenidade que vem da certeza de que nada poderá vencer a nossa fé. Esta força estranha faz com que sempre tomemos a decisão certa, na hora exata e, quando atingimos nossos objetivos ficamos surpresos com nossa própria capacidade. Por isso, somente pessoas grandes são aquelas que lutam por seus ideais."*[84]

*Paulo Coelho*

## RESUMO

Um dos principais desafios da indústria de fertilizantes é conseguir unir em um único produto dois ingredientes essenciais para um eficaz desenvolvimento das plantas, que são a matéria orgânica e os nutrientes, estes devem ser liberados de forma controlada para as plantas, evitando os impactos ambientais causados pelo seu excesso. Portanto o objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar os complexos formados entre os ácidos Húmicos (AH) e Fúlvicos (AF) derivados de dejetos avícolas, com os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ . Teve-se como objetivo também avaliar a liberação desses nutrientes em uma solução tamponante que simulasse a solução do solo em que as plantas estão inseridas. Os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas de análise como a de Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS), Difratometria de Raios X (DRX) e Termogravimetria (TG/DTG). A partir dos possíveis complexos formados estudaram-se as características estruturais como o grau de aromaticidade, grupos funcionais presentes nas estruturas, resistência à degradação térmica, capacidade de liberação de íons metálicos, influencia dos íons metálicos nas estruturas das Substâncias Húmicas. Os espectros do AH e AF de Infravermelho após a complexação com os íons metálicos apresentaram alterações nas bandas de absorção, que estão relacionadas às mudanças na estrutura húmica, indicando a complexação dos íons metálicos principalmente com grupos fenólicos e carboxílicos. Os difratogramas obtidos demonstraram utilidade na determinação do teor de aromaticidade das estruturas das SHs e na caracterização das interações dessas estruturas com os metais. A análise termogravimétrica demonstrou que os metais complexados diminuem a estabilidade térmica das Substâncias Húmicas (SHs). As análises por Absorção Atômica e ICP-OES demonstraram que a liberação dos metais ocasionada pelas frações húmicas está diretamente relacionada com a origem da amostra, tipo de interação metal com a estrutura húmica e as condições do meio em que o complexo está inserido. O complexo que se enquadra no perfil de fertilizantes de liberação lenta/controlada foi o complexo de ácido húmico com ferro.

**Palavras chave:** Ácido Húmico. Ácido Fúlvico. Substâncias Húmicas. Complexos. Liberação.

## ABSTRACT

One of the main challenges of the fertilizer industry is to create in a single product that contains two essential ingredients for an efficient plant's development, which are organic matter and mineral nutrients. The release of these components should occur in a controlled way to the plants, avoiding the environmental impacts caused by its excess. Therefore, the objective of the work was to synthesize and characterize the complexes formed between the humic (HA) and fulvic acids (FA) derived from poultry waste, with the metal ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ . The metal release of these complexes in a buffer solution that simulated the soil solution in which the plants are inserted was evaluated. The synthesized compounds were characterized by analytical techniques such as Vibrational Spectroscopy in the Fourier Transform Infrared (FTIR), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS), X-ray diffraction (XRPD) and Thermogravimetry (TGA/DTG). From the complexes formed were studied the structural characteristics such as the degree of aromaticity, functional groups present in the structures, resistance to thermal degradation, metallic ion release capacity, and influence of the metallic ions on the structures of the Humic Substances. The spectra of HA and FA infrared after complexation with the metallic ions showed changes in the absorption bands, which are related to the changes in the humic structure, indicating the complexation of the metallic ions mainly with phenolic and carboxylic groups. The obtained diffractograms helps the aromaticity determination of these structures and in the characterization of these structures with the metals. Thermogravimetric analysis showed that the complexed metals decrease the thermal stability of Humic Substances (HSs). The analysis by atomic absorption and ICP-OES showed that the release of metals caused by humic fractions is directly related to the sample origin, type of metal interaction with the humic structure and the environment conditions in which the complex is inserted. The complex that fits the profile of slow/controlled release fertilizers was the complex of humic acid and iron.

**Keywords:** Humic Acid. Fulvic Acid. Humic Substances. Complexes. Release.



## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Composição elementar (C, H, N e O) e relações atômicas (H/C, N/C e O/C) dos ácidos húmicos e fúlvicos isolados de dejetos avícolas .....   | 27 |
| Tabela 2 - Razão das bandas de carbonos aromáticos (Banda G) e carbonos alifáticos (banda $\gamma$ ) para amostras das frações húmicas e seus respectivos complexos.....                          | 42 |
| Tabela 3 - Concentração de metal liberado em solução em relação ao tempo. Complexos de Ácido Húmico com os metais: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....                   | 49 |
| Tabela 4 - Concentração de metal liberada em solução em relação ao tempo. Complexos de Ácido Fúlvico com os metais: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....                  | 50 |
| Tabela 5 - Concentração de metal liberada em solução em relação ao tempo. Complexos dos ácidos Húmico e Fúlvico com o cátion $\text{Ce}^{3+}$ .....   | 54 |
| Tabela 6 - Valores da constante de liberação (k), expoente de liberação (n) e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos a partir das curvas de liberação dos cátions metálicos em solução ..... | 56 |
| Tabela 7 - Valores obtidos para os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) a partir das curvas de calibração de cada complexo organomineral analisado .....                                 | 71 |
| Tabela 8 - Rendimento final de cátion metálico complexado com Ácido Húmico .....  | 72 |
| Tabela 9 - Rendimento final de cátion metálico complexado com Ácido Fúlvico .....   | 72 |

## LISTA DE FIGURAS

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figura 1  | - Modelo de Ácido Húmico proposto por SCHULTEN e SCHNITZER .....   | 16 |
| Figura 2  | - Exemplos de complexos metálicos: <b>(a)</b> cátion $\text{Cu}^{2+}$ com ligantes nitrogenados, estrutura mais estável e portanto menos disponível para as plantas; <b>(b)</b> cátion $\text{Cu}^{2+}$ com ligantes oxigenados, menos estável .....   | 19 |
| Figura 3  | - Espectros de FTIR do Ácido Húmico (AH) e Ácido Fúlvico (AF) .....  | 28 |
| Figura 4  | - Espectros de FTIR: <b>(a)</b> Espectro de AH e de AH complexado com o cátion $\text{Zn}^{2+}$ (AH- $\text{Zn}^{2+}$ ); <b>(b)</b> Espectro de AH e de AH complexado com o cátion $\text{Fe}^{2+}$ (AH- $\text{Fe}^{2+}$ ); <b>(c)</b> Espectro de AH e de AH complexado com o cátion $\text{Cu}^{2+}$ (AH- $\text{Cu}^{2+}$ ); <b>(d)</b> Espectro de AH e de AH complexado com o cátion $\text{Ce}^{3+}$ (AH- $\text{Ce}^{3+}$ )..... | 36 |
| Figura 5  | - Espectros de FTIR: <b>(a)</b> Espectro de AF e de AF complexado com o cátion $\text{Zn}^{2+}$ (AF- $\text{Zn}^{2+}$ ); <b>(b)</b> Espectro de AF e de AF complexado com o cátion $\text{Fe}^{2+}$ (AF- $\text{Fe}^{2+}$ ); <b>(c)</b> Espectro de AF e de AF complexado com o cátion $\text{Cu}^{2+}$ (AF- $\text{Cu}^{2+}$ ); <b>(d)</b> Espectro de AF e de AF complexado com o cátion $\text{Ce}^{3+}$ (AF- $\text{Ce}^{3+}$ )..... | 37 |
| Figura 6  | - Difratomogramas de raios X: <b>(a)</b> Difrátograma do Ácido Fúlvico; <b>(b)</b> Difrátograma do Ácido Húmico.....   | 37 |
| Figura 7  | - Difratomogramas de raios X: <b>(a)</b> Complexo de AF com o cátion $\text{Fe}^{2+}$ (AF- $\text{Fe}^{2+}$ ); <b>(b)</b> Complexo de AF com o cátion $\text{Zn}^{2+}$ (AF- $\text{Zn}^{2+}$ ); <b>(c)</b> Complexo de AF com o cátion $\text{Cu}^{2+}$ (AF- $\text{Cu}^{2+}$ ); <b>(d)</b> Complexo de AF com o cátion $\text{Ce}^{3+}$ (AF- $\text{Ce}^{3+}$ ).....  | 39 |
| Figura 8  | - Difratomogramas de raios X: <b>(a)</b> Complexo de AH com o cátion $\text{Fe}^{2+}$ (AH- $\text{Fe}^{2+}$ ); <b>(b)</b> Complexo de AH com o cátion $\text{Zn}^{2+}$ (AH- $\text{Zn}^{2+}$ ); <b>(c)</b> Complexo de AH com o cátion $\text{Cu}^{2+}$ (AH- $\text{Cu}^{2+}$ ); <b>(d)</b> Complexo de AH com o cátion $\text{Ce}^{3+}$ (AH- $\text{Ce}^{3+}$ ) .....   | 39 |
| Figura 9  | - Termogravimetria: <b>(a)</b> Curvas TG e DTG do Ácido Húmico; <b>(b)</b> Curvas TG e DTG do Ácido Fúlvico.....   | 44 |
| Figura 10 | - Termogravimetria: <b>(a)</b> Curvas TG e DTG do complexo AH com o cátion $\text{Fe}^{2+}$ (AH- $\text{Fe}^{2+}$ ); <b>(b)</b> Curvas TG e DTG do complexo AH com o cátion $\text{Zn}^{2+}$ (AH- $\text{Zn}^{2+}$ ); <b>(c)</b> Curvas TG e DTG do complexo AH com o cátion $\text{Cu}^{2+}$ (AH- $\text{Cu}^{2+}$ ); <b>(d)</b> Curvas TG e DTG do complexo AH com o cátion $\text{Ce}^{3+}$ (AH- $\text{Ce}^{3+}$ ).....              | 44 |
| Figura 11 | - Termogravimetria: <b>(a)</b> Curvas TG e DTG do complexo AF com o cátion $\text{Fe}^{2+}$ (AF- $\text{Fe}^{2+}$ ); <b>(b)</b> Curvas TG e DTG do complexo AF com o cátion $\text{Zn}^{2+}$ (AF- $\text{Zn}^{2+}$ ); <b>(c)</b> Curvas TG e DTG do complexo AF com o cátion $\text{Cu}^{2+}$ (AF- $\text{Cu}^{2+}$ ); <b>(d)</b> Curvas TG e DTG do complexo AF com o cátion $\text{Ce}^{3+}$ (AF- $\text{Ce}^{3+}$ ).....              | 45 |
| Figura 12 | - Termogravimetria: <b>(a)</b> Curvas TG do Ácido Húmico e de seus respectivos complexos com os cátions $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Ce}^{3+}$ ; <b>(b)</b> Curvas TG do Ácido Fúlvico e de seus respectivos complexos com os cátions $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Ce}^{3+}$ .....   | 45 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 13 - | Complexos de Ácido Húmico: curvas da liberação dos micronutrientes $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em solução.....  | 48 |
| Figura 14 - | Complexos de Ácido Fúlvico: curvas da liberação dos micronutrientes $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em solução.....   | 48 |
| Figura 15 - | Complexos dos ácidos Húmico e Fúlvico: curvas da liberação do micronutriente $\text{Ce}^{3+}$ em solução.....  | 52 |
| Figura 16 - | Ilustração do modelo de crescimento e nucleação de LaMer .....   | 53 |
| Figura 17 - | Curvas de calibração: (a) solução padrão de ferro; (b) solução padrão de zinco; (c) solução padrão de cobre.....   | 69 |
| Figura 18 - | Curvas de calibração: (a) solução padrão de ferro; (b) solução padrão de zinco; (c) solução padrão de cobre .....  | 70 |
| Figura 19 - | Resultados obtidos da análise do modelo matemático Korsmeyer-Peppas: (a) AH- $\text{Fe}^{2+}$ ; (b) AH- $\text{Zn}^{2+}$ ; (c) AH- $\text{Cu}^{2+}$ ; (d) AH- $\text{Ce}^{3+}$ ..... | 74 |
| Figura 20 - | Resultados obtidos da análise do modelo matemático Korsmeyer-Peppas: (a) AF- $\text{Fe}^{2+}$ ; (b) AF- $\text{Zn}^{2+}$ ; (c) AF- $\text{Cu}^{2+}$ ; (d) AF- $\text{Ce}^{3+}$ ..... | 75 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|         |   |
|---------|---|
| AH      | - Ácido húmico  |
| AF      | - Ácido fúlvico   |
| FTIR    | - Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>    |
| ICP-OES | - Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> |
| FAAS    | - Espectroscopia de absorção atômica por chama do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>  |
| TG      | - Termogravimetria  |
| DTG     | - Termogravimetria derivada   |
| DRX     | - Difractometria de raio X  |
| SHs     | - Substâncias húmicas   |
| MO      | - Matéria orgânica  |
| Hum     | - Humina  |
| ETRs    | - Elementos terras raras  |
| CS      | - Condicionador de solo   |
| IHSS    | - Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas do inglês <i>International Humic Substance Society</i>   |
| AH-Fe   | - Complexo de ácido húmico com o metal ferro  |
| AH-Zn   | - Complexo de ácido húmico com o metal zinco  |
| AH-Cu   | - Complexo de ácido húmico com o metal cobre  |
| AH-Ce   | - Complexo de ácido húmico com o metal cério  |
| AF-Fe   | - Complexo de ácido fúlvico com o metal ferro   |
| AF-Zn   | - Complexo de ácido fúlvico com o metal zinco   |

- AF-Cu - Complexo de ácido fúlvico com o metal cobre
- AF-Ce - Complexo de ácido fúlvico com o metal cério
- AAPFCO - Associação Americana de Controle de Alimentos para Plantas do inglês *Association of American Plant Food Control Officials*
- LD - Limite de detecção
- LQ - Limite de quantificação

## SUMÁRIO

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| <b>1</b>     | - <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 11 |
| <b>2</b>     | - <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | 14 |
| 2.1          | - <b>MATÉRIA ORGÂNICA</b> .....   | 14 |
| 2.2          | - <b>COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS</b> .....   | 15 |
| 2.3          | - <b>FORMAÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOMINERAIS</b> .....   | 18 |
| 2.4          | - <b>MODOS DE COORDENAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COM OS METAIS</b> .....                               | 19 |
| <b>3</b>     | - <b>OBJETIVOS</b> .....  | 21 |
| 3.1          | - <b>OBJETIVO GERAL</b> .....   | 21 |
| 3.2          | - <b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....  | 21 |
| <b>4</b>     | - <b>METODOLOGIA</b> .....  | 22 |
| 4.1          | - <b>EXTRAÇÃO DAS FRAÇÕES HÚMICAS</b> .....   | 22 |
| <b>4.1.1</b> | - <b>Extração do Ácido Húmico</b> .....   | 22 |
| <b>4.1.2</b> | - <b>Extração do Ácido Fúlvico</b> .....  | 23 |
| 4.2          | - <b>SÍNTESE DOS COMPLEXOS ORGANOMINERAIS</b> .....   | 24 |
| 4.3          | - <b>CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES HÚMICAS E DOS RESPECTIVOS COMPLEXOS ORGANOMINERAIS</b> .....            | 24 |
| <b>4.3.1</b> | - <b>Análise elementar</b> .....  | 25 |
| <b>4.3.2</b> | - <b>Análises espectroscópicas</b> .....  | 25 |
| 4.3.2.1      | - <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> ..... | 25 |
| 4.3.2.2      | - <i>Espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS)</i> .....                                      | 25 |
| 4.3.2.3      | - <i>Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)</i> .....            | 26 |
| <b>4.3.3</b> | - <b>Estudo da liberação dos nutrientes</b> .....   | 26 |
| <b>4.3.4</b> | - <b>Análise termogravimétrica (TG)</b> .....   | 27 |
| <b>4.3.5</b> | - <b>Difratometria de raios X (DRX)</b> .....   | 27 |
| <b>5</b>     | - <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 28 |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 5.1     | - ANÁLISE ELEMENTAR .....   | 28 |
| 5.2     | - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO<br>COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....   | 30 |
| 5.2.1   | - <b>Ácido Húmico e Fúlvico</b> .....   | 30 |
| 5.2.2   | - <b>Atribuições vibracionais comuns em SHs</b> .....   | 31 |
| 5.2.2.1 | - <i>Vibrações características de OH</i> .....  | 31 |
| 5.2.2.2 | - <i>Vibrações características de CH</i> .....  | 32 |
| 5.2.2.3 | - <i>Vibrações características de C=O</i> .....   | 33 |
| 5.2.2.4 | - <i>Vibrações características de C=C</i> .....   | 34 |
| 5.2.2.5 | - <i>Vibrações características de C-O</i> .....   | 34 |
| 5.2.3   | - <b>Atribuições vibracionais distintas em SHs</b> .....  | 35 |
| 5.2.3.1 | - <i>Bandas de absorção localizadas na faixa de 1620 a 1420 cm<sup>-1</sup></i> .....   | 35 |
| 5.2.3.2 | - <i>Bandas de absorção localizadas na faixa de 1300 a 1000 cm<sup>-1</sup></i> .....   | 36 |
| 5.2.3.3 | - <i>Bandas de absorção localizadas na faixa de 900 a 700 cm<sup>-1</sup></i> .....   | 36 |
| 5.2.3.4 | - <i>Outras bandas de absorção</i> .....  | 37 |
| 5.2.4   | - <b>Substâncias húmicas e seus respectivos complexos</b> .....   | 38 |
| 5.3     | - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....  | 41 |
| 5.4     | - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) .....  | 46 |
| 5.5     | - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS) .....   | 50 |
| 5.6     | - ESPECTROSCOPIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA (ICP-MS) .....  | 55 |
| 5.7     | - MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA AOS ENSAIOS DE LIBERAÇÃO ....   | 58 |
| 6       | - <b>CONCLUSÃO</b> .....  | 63 |
|         | <b>REFERÊNCIAS</b> .....  | 64 |
|         | <b>APÊNDICE</b> .....   | 72 |
|         | CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE<br>ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS) PARA ANÁLISE DOS<br>COMPLEXOS DE ÁCIDO HÚMICO .....  | 72 |
|         | CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE<br>ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS) PARA ANÁLISE DOS<br>COMPLEXOS DE ÁCIDO FÚLVICO ..... | 73 |
|         | LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ) .....   | 74 |

|  |    |
|--|----|
| CÁLCULOS PARA DETERMINAR A CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DE CADA METAL COM AS FRAÇÕES HÚMICAS .....  | 74 |
| GRÁFICOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA AOS ENSAIOS DE LIBERAÇÃO .....   | 78 |
| CÁLCULOS PARA DETERMINAR OS VALORES DAS CONSTANTES DE LIBERAÇÃO (K), EXPOENTE DE LIBERAÇÃO (N) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO ( $R^2$ ), APRESENTADOS NA TABELA 6 ..... | 80 |



## 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial uma produção intensiva de alimentos vem sendo exigida, demandando uma maior expansão da área de cultivo e conseqüentemente no investimento de técnicas de produção mais avançadas. Em contraste com a elevada expansão da indústria agrícola estão os impactos ambientais, decorrentes dos meios de produção, uma vez que o modelo de desenvolvimento da agricultura está centrado em ganhos de produtividade, gerando um aumento demasiado do uso de fertilizantes e agrotóxicos, contaminando, por exemplo, os recursos hídricos e o solo. Nesse sentido, a agricultura sustentável busca a utilização de fertilizantes preferencialmente de origem orgânica, visando não só a produtividade agrícola, mas também a conservação dos recursos naturais, aumentando a fertilidade dos solos e ocasionando um menor impacto ambiental.[1]

A matéria orgânica (MO) é o composto principal do fertilizante orgânico, definido como produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, natural ou controlado, a partir de matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais [2].

As Substâncias Húmicas (SHs), principais constituintes da matéria orgânica, são componentes muito importantes para o solo, influenciando nas propriedades químicas, físicas e biológicas, aumentam a fertilidade do solo, a biodisponibilidade de elementos químicos e são responsáveis pelo transporte e degradação de xenobióticos e demais compostos orgânicos [3].

Por se tratar de uma matriz complexa que varia em composição, dependendo da sua origem (animal, vegetal e microbiológica) a estrutura dessas substâncias ainda não é totalmente elucidada. Em solos e sedimentos, as substâncias húmicas em função aquosa podem ser divididas em três frações principais: Ácidos Húmicos (AH), Ácidos Fúlvicos (AF) e Humina (Hum) [4]. Essas substâncias são baratas, não poluentes e eficientes para o desenvolvimento de diversas culturas [5].

Devido a suas características estruturais, os ácidos Húmicos e Fúlvicos podem interagir com metais de transição, essenciais para o funcionamento de sistemas biológicos. A lista compreende do vanádio (V) ao zinco (Zn) na série da primeira fila da tabela periódica, além de molibdênio (Mo). Estes elementos foram conhecidos ao longo da evolução devido às suas propriedades químicas, tais como, a atividade redox sob condições fisiológicas (cobre e ferro) ou de força do ácido de Lewis (zinco). Estas mesmas propriedades que tornam os íons

de metais de transição indispensáveis para a vida são também a razão pela qual, eles podem ser facilmente tóxicos quando presentes em excesso [6].

Nos últimos anos, cada vez mais os elementos conhecidos como terras raras (ETRs), presentes na série dos lantanídeos e actinídeos da tabela periódica, estão presentes no ambiente, através do uso de fertilizantes fosfatados, de condicionadores de solo (turfa, esterco, biochar, vermiculita, etc.), e também por suas aplicações na agricultura como possíveis "nutrientes" para as plantas [7].

Sabe-se que os fertilizantes e condicionadores de solo, além de fornecerem nutrientes ao sistema solo-planta, ainda translocam elementos como metais, radionuclídeos e ETRs, porém, os efeitos maléficos ou benéficos dessas substâncias ao ambiente são importantes temas a serem abordados [8].

Entretanto são diversos os estudos demonstrando que em baixas concentrações, os ETRs, principalmente La e Ce, aumentam a produtividade das culturas agrícolas, contudo, os efeitos desses elementos em plantas ainda não estão muito bem elucidados [9]. A China foi o primeiro país a recomendar fertilizantes contendo ETRs. Desde 1970, o país faz uso de fertilizantes com ETRs, obtendo ganhos de produtividade, principalmente quando é adicionado óxido de La e de Ce [10].

As SHs presentes na matéria orgânica (MO) influenciam na capacidade tamponante do solo, tal propriedade advém da capacidade de trocar cátions com o meio. No ambiente a matéria orgânica funciona como um ácido fraco, agindo como um par conjugado ácido/base. A diversidade química dos componentes da matéria orgânica está relacionada com os grupamentos funcionais, fazendo com que as SHs tenham ação tamponante numa ampla faixa de pH do solo [11]. A redução da acidez do solo diminui a solubilização de Al e Mn tóxicos, aumenta a disponibilidade de P e Mo e reduz a disponibilidade de micronutrientes, como Zn, Mg, Cu e Fe [12]. Assim, o poder tampão dos solos pode ser fator importante para determinar a disponibilidade de nutrientes para as plantas.

Devido às baixas concentrações de ácidos Húmicos e Fúlvicos nos materiais de origem, os estudos desses compostos diretamente da matriz torna-se difícil, seja ela, água, solo ou sedimento. Sendo assim é necessário o isolamento das frações húmicas, o que requer a utilização de métodos de extração a fim de causar o mínimo possível de modificações nas estruturas das SHs [13].

Diversos métodos são propostos na literatura, como forma de extração para as SHs, sendo que os mais utilizados são os extratores alcalinos, como soluções de hidróxido de sódio e carbonato de sódio [14]. Um dos métodos mais utilizados é o proposto pela Sociedade

Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) [15], que se utiliza extração alcalina. Sua vantagem está em extrair uma maior quantidade de material do que qualquer outro extrator disponível. Por outro lado apresenta alguns pontos considerados desfavoráveis, como por exemplo o fato de dissolver a sílica e tecidos orgânicos recentes que contaminam a fração húmica; promover modificações na estrutura química das SHs, como a condensação entre aminoácidos e os grupos carbonilas, provenientes de aldeídos aromáticos ou quinonas [14]. Outros extratores mais brandos têm sido utilizados, cada um com suas vantagens e desvantagens, mas todos com capacidade extratora inferior a do NaOH. Entre os extratores mais utilizados, além do NaOH, estão o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , NaF, além de alguns solventes orgânicos como a piridina, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e ácido fórmico [16].

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi extrair os ácidos Húmicos e Fúlvicos presentes no esterco avícola, sintetizar e caracterizar os complexos organominerais obtidos a partir das substâncias húmicas com os elementos químicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ , utilizando técnicas espectroscópicas e térmicas. Teve-se como objetivo também avaliar a liberação desses metais em um meio tamponante que simulasse a solução do solo em que as plantas estão inseridas. Pretendeu-se com esse trabalho, aliar a pesquisa, ao desenvolvimento de produtos biotecnológicos que proporcionassem a utilização quantitativa e qualitativa dos dejetos intrínsecos às criações de aves, proporcionando a criação de tecnologias para a geração de complexos organominerais economicamente viáveis, que sejam sustentáveis, eficientes e competitivos no mercado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica relata sobre a matéria orgânica, composição e estrutura das substâncias húmicas, formação de complexos organominerais e modos de coordenação das substâncias húmicas com os metais.

### 2.1 MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica (MO) pode ser considerada de fundamental importância para o crescimento de plantas e a conservação do solo. Os solos ricos em MO são capazes de reter maiores quantidades de água e nutrientes, estes que podem ser liberados de forma gradativa, de acordo com a necessidade do ambiente em que se encontra [17].

A incorporação de matéria orgânica pode auxiliar no processo de regeneração de áreas degradadas do ponto de vista físico, melhorar a estrutura do solo, reduzir a plasticidade (propriedade que os solos têm de serem moldados, sob certas condições de umidade, sem variação de volume e sem ruptura) e a coesão, aumentar a capacidade de retenção de água e a aeração, permitindo maior penetração e distribuição das raízes. A matéria orgânica atua diretamente sobre a fertilidade do solo por constituir a principal fonte de macro e micronutrientes essenciais às plantas, atua na elevação do pH, aumentando a capacidade de retenção dos nutrientes, evitando suas perdas [18].

A matéria orgânica pode ser dividida em dois grupos fundamentais. O primeiro é constituído por produtos da decomposição dos resíduos orgânicos e do metabolismo microbiano como proteínas e aminoácidos, carboidratos simples e complexos, resinas, ligninas entre outros. São compostos orgânicos que possuem uma estrutura química definida e de fácil degradação para os microrganismos, ou seja, são menos recalcitrantes e, portanto são constantemente renovados e transformados. Essas macromoléculas constituem, aproximadamente, 10 a 15% da reserva total do carbono orgânico nos solos. O segundo grupo é constituído de compostos mais recalcitrantes, ou seja, são mais resistentes a degradação, são mais estáveis, conseqüentemente possuem um tempo de permanência longo no ambiente. Este grupo é representado pelas Substâncias Húmicas, que constituem aproximadamente de 85 a 90% da reserva total do carbono orgânico no solo [19]. A maior parte do carbono orgânico da

superfície do planeta encontra-se na matéria orgânica humificada, ou seja, está presente nas SHs.

Efeitos diretos da aplicação das frações húmicas sobre o crescimento e metabolismo das plantas têm sido estudados para os ácidos Fúlvico [20] e Húmico [21]. Vários trabalhos relatam o efeito sinérgico da interação entre SHs e fertilizantes minerais sobre o crescimento de plantas cultivadas, mostrando efeitos positivos consistentes na biomassa vegetal. A avaliação do potencial das frações húmicas isoladas de diferentes fontes de matéria orgânica sobre o crescimento e desenvolvimento de plantas tem sido amplamente explorada nos mais diversos experimentos [21]. Experimentos em áreas de produção apontam resultados positivos e significativos para o aumento de produtividade de diversas culturas em talhões que receberam adubação foliar com soluções de substâncias húmicas [22].

Atualmente a maioria dos fertilizantes disponíveis no mercado não possui matéria orgânica em sua composição, o que gera mais gastos para a produção agrícola, uma vez que a matéria orgânica é incorporada por outra fonte. Realizar uma junção entre as SHs (derivadas da matéria orgânica) e os fertilizantes minerais a fim de formar um único composto, seria de grande utilidade para o desenvolvimento agrícola, de modo sustentável, uma vez que estes compostos podem possuir uma liberação mais lenta de nutrientes se comparados a um tradicional. Assim os nutrientes seriam liberados para as culturas de acordo com a necessidade das mesmas, melhorando a qualidade de produção e evitando conseqüentemente uma possível contaminação do meio ambiente por excesso destes [23].

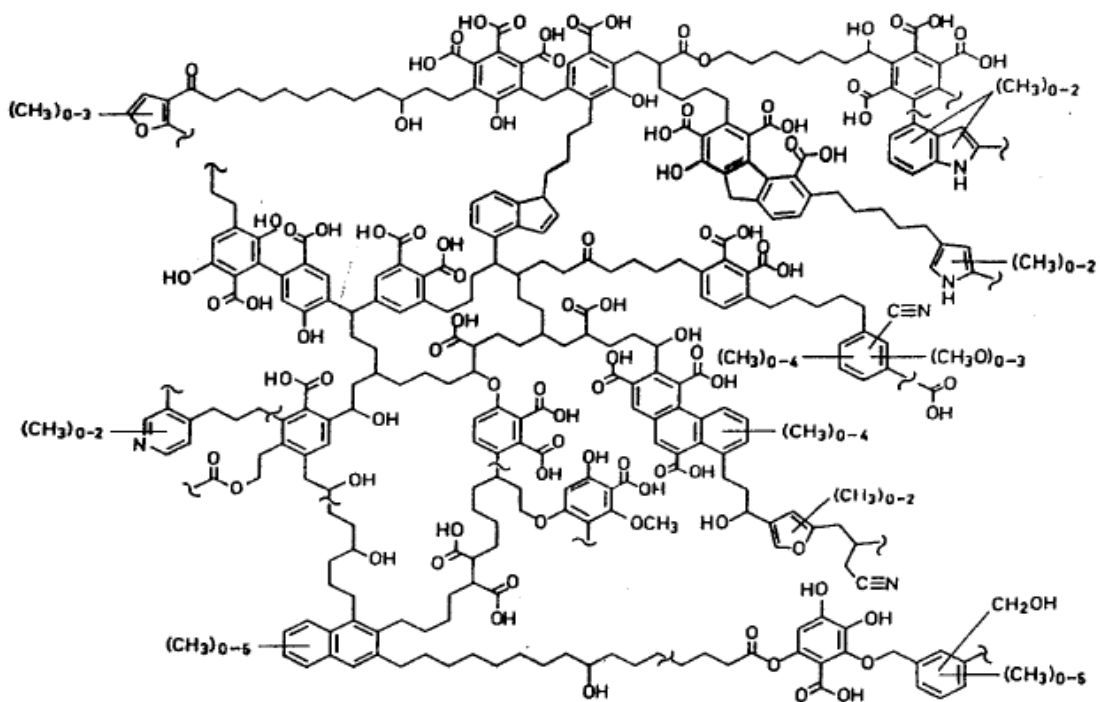
## 2.2 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Uma fração importante da matéria orgânica do solo são as SHs, que resultam da decomposição de restos vegetais e animais e têm como características a coloração escura, elevada massa molecular aparente e estrutura química não definida. A formação dessas substâncias ainda é bastante discutida, contudo algumas vias de formação são aceitas. Os principais precursores dessas vias de formação são as ligninas, os produtos de decomposição das ligninas como os aldeídos fenólicos, os polifenóis e os açúcares [14].

Alguns autores trabalham em busca de uma estrutura química que seja um fator comum às substâncias húmicas [24, 25, 26]. Com os resultados de estudos presentes na literatura, pode-se concluir de que não há uma estrutura definida para as SHs, isto é devido ao

seu alto grau de heterogeneidade e por possuir diferentes níveis de decomposição, que afetam consideravelmente a sua estrutura química. Porém, sabe-se que apesar da complexidade dessas estruturas, elas são constituídas basicamente de anéis aromáticos e grupos funcionais reativos. Os constituintes elementares mais importantes das substâncias húmicas são também: o carbono, oxigênio e hidrogênio. Muitas estruturas foram propostas, caracterizadas por grupos funcionais semelhantes e com a presença de cadeias alifáticas e aromáticas. Partindo de estudos oriundos de diversas análises químicas SCHULTEN e SCHNITZER [27] propuseram um modelo de estrutura para o Ácido Húmico, apresentado na figura 1, onde há presença de oxigênio em grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, éteres, ésteres e a presença de nitrogênio em estruturas heterocíclicas e também em estruturas como as de nitrilas.

Figura 1: Modelo de Ácido Húmico proposto por SCHULTEN e SCHNITZER.



Fonte: [27].

A formação das SHs se dá por inúmeros mecanismos e rotas bioquímicas, que são mais ou menos atuantes de acordo com a quantidade do substrato orgânico e das condições químicas e ou bioquímicas do meio onde se processam essas reações [14]. Embora as SHs não

sejam consideradas polímeros, por não apresentarem uma unidade básica definida que se repitam regularmente [28], as mesmas se constituem de uma série de unidades estruturais aromáticas, produzidas pela degradação microbiana de compostos orgânicos, que se ligam por meio de ligações covalentes, formando o núcleo da macromolécula [29]. A partir desse núcleo aromático são associados outros compostos existentes no meio, como compostos nitrogenados e substâncias alifáticas [30]. Ao longo da macromolécula húmica são encontrados diversos grupos funcionais, entre os quais estão os grupos fenólicos e carboxílicos. De acordo com as condições do meio, força iônica e pH, os grupos funcionais da molécula orgânica podem estar ionizados, representando importante fonte de carga para a capacidade de troca catiônica do solo e fazendo com que esta se comporte como um polieletrólito [28].

Entre as SHs, os ácidos Húmicos e Fúlvicos são os mais estudados. Os AH e AF são bastantes reativos e essa elevada reatividade deve-se principalmente à presença de grupos funcionais que contem oxigênio, tais como carboxilas e hidroxilas fenólicas que são responsáveis pela sua acidez. A acidez dos AH é menor que a AF, o que está relacionado com seus menores teores de grupos carboxilas [31]. Os Ácidos Húmicos são solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido diluído. São definidos como substâncias de coloração escura, compostas por macromoléculas de massa molecular relativamente elevada [14]. Os AH apresentam maior teor de C, menor de O e teor similar de H se comparado ao AF [32]. Fator que pode ser comprovado com os estudos realizados em amostras de Substâncias Húmicas [14]. A massa molecular relativa dos AH é maior do que a dos AF, tendendo a ter mais aromáticos e menos carboxílicos do que os AF [32] possivelmente por possuírem maior conteúdo de estruturas tipo polissacarídeos. Já os Ácidos Fúlvicos são solúveis em meio alcalino e em meio ácido diluído. São constituídos, sobretudo, por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos, que são mais reativos do que as outras duas frações pela maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos que contém. Estudos da ação direta das SHs sobre o metabolismo e o crescimento das plantas têm sido centrados principalmente, sobre os AF, a fração humificada considerada de menor massa molecular e maior solubilidade e mobilidade no solo [14, 11].

### 2.3 FORMAÇÃO DE COMPLEXOS ORGANOMINERAIS

A característica mais citada das SHs no ambiente é sua capacidade de complexar e precipitar espécies catiônicas, como por exemplo, os metais, e também adsorver compostos orgânicos [33, 34]. Isto só é possível devido aos grupos funcionais presentes na estrutura química das SHs, como os grupos carboxílicos, fenólicos e cetônicos, os quais são responsáveis pelas interações com as espécies catiônicas presentes no meio em que estão inseridas [33, 35, 36]. A capacidade das SHs em complexar espécies metálicas tem sido bastante estudada, mas tendo em vista que a estrutura das SHs é uma característica intrínseca de cada local em função da origem, umidade e temperatura, é necessário avaliar a capacidade de complexação de cada amostra separadamente. A forte interação das SHs com espécies metálicas, como por exemplo, os nutrientes cobre, ferro e zinco, acaba por formar um complexo SHs-nutrientes, influenciando a disponibilidade e o transporte destes para as plantas [37], tornando as SHs atrativas para o setor agrícola.

Os Ácidos Fúlvicos e Húmicos quando complexados com íons metálicos são considerados quelatos naturais ou biológicos. Os quelatos são substâncias orgânicas que facilitam a nutrição vegetal, principalmente dos micronutrientes. Na ausência de quelatos no solo, elementos como Fe, Mn, B, Zn, Cu e Mo tornam-se pouco disponíveis, causando deficiências nas plantas, inibindo o crescimento radicular e outras diversas condições indesejáveis. Muitos minerais disponíveis no solo se apresentam como íons de carga positiva, de caráter hidrofílico, enquanto os poros ou aberturas nas raízes e folhas das plantas possuem caráter hidrofóbico [38]. Entretanto, com a adição ou presença natural de substâncias quelatizadoras, cátions como ferro são encapsulados e a carga positiva total se altera para neutra, o que permite ao elemento a migração através dos poros vegetais [39].

Em relação aos fertilizantes, vários desses produtos comerciais empregam formulações de aplicação foliar, terrestre ou hidropônica que utilizam-se de quelantes sintéticos tradicionais, como EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), EDDHA (ácido etilenodiamino-N,N'-bis (ácido 2-hidróxifenilacético), DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético) entre outros [40]. Após a absorção, os quelantes de origem sintética dificilmente são metabolizados, retornando ao solo ou à solução, no caso de cultivo hidropônico. Os agentes quelantes sintéticos apresentam uma série de desvantagens, como: custo elevado, menor absorção (baixa eficiência), resistência a biodegradação e aumento na lixiviação de metais tóxicos [41].



Ao contrário dos sintéticos, os quelantes de origem natural ou biológica podem ser metabolizados juntamente com o mineral quelado e apresentam maior mobilidade, evitando deficiências localizadas em determinadas partes da planta, além de serem menos dependentes da faixa de pH encontrada no solo do que os sintéticos. Faixas especiais de pH podem ser utilizadas para permitir a liberação controlada (ou prolongada) dos minerais nas culturas alvo, diminuindo assim a liberação imediata e, conseqüentemente, concentrações tóxicas [42].

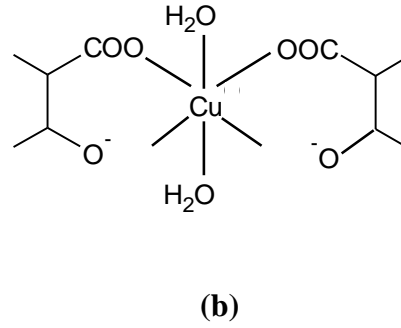
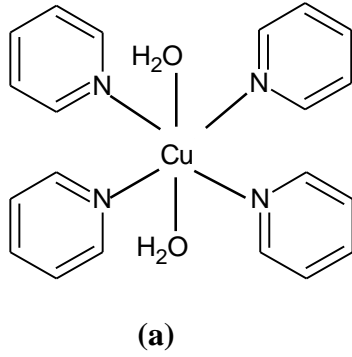
A matéria orgânica humificada presente no solo é o principal fator responsável pela sua capacidade de troca de cátions, favorecendo a formação de complexos metálicos solúveis, que funcionam como reservatórios de nutrientes, os quais são liberados progressivamente ao longo do cultivo. Assim, as SHs são fundamentais na manutenção dos nutrientes no solo, evitando perdas por lixiviação. Além disso, são capazes de ativar rotas bioquímicas específicas e exercerem influência no crescimento e metabolismo das plantas, dessa forma são extremamente importantes para a manutenção da fertilidade do solo [18].

#### 2.4 MODOS DE COORDENAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COM OS METAIS

Embora se tenha o conhecimento das interações das Substâncias Húmicas com os íons metálicos, a natureza e dimensão dessas interações não são completamente compreendidas [14]. O cátion metálico pode estar ligado a dois ou mais ligantes de diferentes moléculas presentes na estrutura das SHs [43]. As interações dos metais com as SHs têm sido descritas como sorção superficial, quelação, troca de íons, coagulação e peptização [43].

Geralmente as atividades de reatividade de elementos traços presentes no solo estão diretamente relacionadas com as SHs na formação de complexos estáveis. Enquanto cátions monovalentes, por exemplo, o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  entre outros, são mantidos na estrutura das SHs pela simples formação de sais que ocorrem por reações de troca de cátions com grupos como os carboxílicos e fenólicos, os cátions polivalentes como o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  entre outros, formam ligações coordenadas com as estruturas das SHs. A figura 2 apresenta duas possíveis interações do cátion cobre com a estrutura das SHs [44].

Figura 2: Exemplos de complexos metálicos: (a) cátion  $\text{Cu}^{2+}$  com ligantes nitrogenados, estrutura mais estável e portanto menos disponível para as plantas; (b) cátion  $\text{Cu}^{2+}$  com ligantes oxigenados, menos estável.



Fonte: [44].

### 3 OBJETIVOS

Os objetivos são divididos em objetivo geral e específico.

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo principal a preparação e caracterização dos complexos organominerais formados a partir dos ácidos Húmico e Fúlvico oriundos de dejetos avícolas, a fim de reciclar esses resíduos, dando um valor econômico para o mesmo. Teve-se como objetivo também realizar um ensaio de liberação dos metais em um meio tamponante que simulasse o ambiente em que as plantas estão inseridas, para avaliar a eficiência do complexo formado como um possível fertilizante de liberação lenta/controlada.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Extração dos Ácidos Húmicos e Fúlvicos oriundos dos dejetos avícolas, por fracionamento da matéria orgânica;
- b) Análise elementar das Substâncias Húmicas: Ácido Húmico e Fúlvico;
- c) Síntese dos complexos organominerais a partir dos ácidos Húmicos e Fúlvicos, com os metais:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ; e com o ETR  $\text{Ce}^{3+}$ ;
- d) Análise por Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES); Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS); Difratometria de Raios X (DRX) e Termogravimetria (TG/DTG), para caracterizar os complexos organominerais formados.
- e) Realizou-se ensaios de liberação dos metais presentes nos complexos:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em uma solução tamponante que simule a solução do solo.

## 4 METODOLOGIA

A seguir a metodologia utilizada neste trabalho é apresentada. O material de partida, reagentes e soluções e a metodologia experimental detalhada.

### 4.1 EXTRAÇÃO DAS FRAÇÕES HÚMICAS

Neste estudo foram utilizadas amostras de condicionador de solo (CS), proveniente de esterco avícola cedidos pela empresa (Ovos Iana, com sede na cidade de Pouso Alto, MG), um projeto financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, com modalidade em biotecnologia e bioensaios, edital 18/2010. As frações húmicas das amostras de dejetos avícolas foram extraídas e purificadas utilizando a metodologia de extração preconizada pela Sociedade Internacional de Substância Húmicas (IHSS) [15].

#### 4.1.1 Extração do Ácido Húmico

Em 4 gramas da amostra de dejetos avícolas devidamente seca e peneirada, foram adicionados 40 mL de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, agitou-se por 12 horas a uma velocidade de 180 rpm e logo após centrifugou-se por 30 minutos a uma velocidade de 1000 rpm a temperatura ambiente. O sobrenadante (Ácido Húmico + Ácido Fúlvico) foi reservado e descartou-se o precipitado (Humina). Adicionou-se ao sobrenadante HCl 6 mol L<sup>-1</sup> para neutralizar o excesso de base e ajustou-se o pH entre 1 e 2, então a solução decantou-se por um período de 12 a 16 horas e em seguida foi centrifugada por 30 minutos a uma velocidade de 1000 rpm a temperatura ambiente. O sobrenadante (Ácido Fúlvico) foi reservado em um frasco devidamente identificado e armazenado em geladeira. Ao precipitado (Ácido Húmico), foi adicionado 20 mL de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 0,5 gramas de KCl, agitou-se a solução por 4 horas e em seguida ajustou-se o pH entre 1 e 2 com HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. A solução decantou-se por um período de 12 a 16 horas e logo após foi centrifugada por 30 minutos a 1000 rpm. O

sobrenadante (impurezas) foi descartado e o precipitado (Ácido Húmico) foi reservado. Adicionou-se ao precipitado 20 mL de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 20 mL de HF 0,3 mol L<sup>-1</sup>, agitou-se a solução por um período de 12 a 16 horas e centrifugou-se por 30 minutos a 1000 rpm. O sobrenadante (impurezas) foi descartado e o precipitado (Ácido Húmico) foi reservado. O produto final foi seco em estufa a 40 °C, depois de seco foi homogeneizado em gral de porcelana e armazenado adequadamente em frascos de polietileno.

#### **4.1.2 Extração do Ácido Fúlvico**

Inicialmente foi feito o condicionamento de uma resina de adsorção Supelite DAX-8 da Sigma, que consistiu em mergulhar a mesma em um béquer de 500 mL contendo NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, trocando essa solução diariamente por um período de 5 dias. Após os 5 dias, pegou-se 200 mL da resina tratada e colocou-se em uma coluna de vidro, passando por essa coluna volumes alternados de NaOH e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em triplicata. Após a última lavagem com HCl a resina foi lavada com água destilada por cinco vezes. O Ácido Fúlvico foi filtrado e posteriormente passado pela coluna de resina, a qual adsorveu o mesmo. A solução filtrada foi descartada e o conteúdo retido na resina (Ácido Fúlvico) foi eluído com dois volumes da coluna de solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, seguindo-se de lavagens de dois a três volumes da coluna de água destilada. Adicionou-se HCl 6 mol L<sup>-1</sup> ao filtrado (Ácido Fúlvico) e ajustou-se o pH entre 1 e 2, para assim neutralizar o excesso de base. O Ácido Fúlvico foi então reservado, identificado e devidamente armazenado em geladeira para posterior liofilização.

A liofilização foi realizada no laboratório de Microbiologia do Instituto de Ciência Biomédicas da Universidade Federal de Alfnas – UNIFAL. Foi utilizado o equipamento Cristi modelo Beta 2 -16, a temperatura de liofilização foi de -80°C.

## 4.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS ORGANOMINERAIS

As sínteses foram realizadas baseadas nos trabalhos de LITVIN e MINAEV [45] e LITVIN et al [46]. Os complexos organominerais foram obtidos do seguinte modo: em um béquer pesou-se 0,08 gramas de AH e AF separadamente, adicionou-se 4 mL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e 86 mL de água destilada em cada béquer. As soluções foram aquecidas a uma temperatura de 35 a 40°C em banho-maria, por um período de 30 minutos e logo após foram reservadas (foram preparadas oito soluções no total, quatro de AH e quatro de AF, uma para cada metal). Os reagentes utilizados para a formação dos complexos foram o (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O), (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) e (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O). Foram preparadas duas soluções de 10 ml com a concentração de 0,2 mol L<sup>-1</sup> para cada metal e logo após essas soluções foram adicionadas as soluções de AH e AF preparadas anteriormente. Os béqueres contendo as soluções finais foram agitados a 180 rpm por 30 minutos e logo após ficaram em repouso por um período de 24 a 48 horas, tempo suficiente para a decantação da mistura. Os sobrenadantes foram devidamente identificados e reservados em geladeira, para posterior análises de quantificação. Os precipitados formados (complexos organominerais), foram secos em estufa a 40°C, em seguida homogeneizados em gral de porcelana, identificados e armazenados em frascos de polietileno.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES HÚMICAS E DOS RESPECTIVOS COMPLEXOS ORGANOMINERAIS

A seguir será apresentado a metodologia utilizada para caracterizar as frações húmicas e os respectivos complexos organominerais formados.

### 4.3.1 Análise elementar

A análise elementar (CHN) foi realizada em um analisador elementar Leco Truspec, que detecta Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio, modelo CHN628. Utilizaram-se 3 mg de amostra e as análises foram realizadas em triplicata. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabiQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL - MG.

### 4.3.2 Análises espectroscópicas

A seguir serão apresentadas as técnicas espectroscópicas utilizadas no trabalho.

#### 4.3.2.1 *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

Para a obtenção dos espectros de infravermelho, utilizou-se um equipamento Nicolet iS50 FTIR (Thermo Scientific, USA) acoplado a Pike Gladi ATR Technologies. As análises foram feitas na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ , adquiridos com 64 varreduras. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos - LACFar, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL - MG.

#### 4.3.2.2 *Espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS)*

Os sobrenadantes derivados dos complexos organominerais formados foram analisados por absorção atômica por chama e posteriormente uma diferença massa/massa foi determinada entre as concentrações dos metais ferro, cobre e zinco presentes nos sobrenadantes pelas concentrações presentes nos precipitados de cada complexo formado. O

equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Absorção Atômica da Thermo Scientific modelo ICE 3000 Series. As análises foram feitas em triplicatas. O fator de diluição foi o seguinte: AH-Fe e AF-Fe (10 vezes); AH-Cu e AF-Cu (20 vezes); AH-Zn (20 vezes) AF-Zn não precisou ser diluído.

#### 4.3.2.3 *Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP – OES)*

Os sobrenadantes derivados dos complexos organominerais de cério formados foram analisados por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e posteriormente uma diferença massa/massa foi determinada entre as concentrações do metal cério presente nos sobrenadantes pelas concentrações presente nos precipitados dos complexos formados. O equipamento utilizado foi um espectrômetro com fonte de plasma da Perkin Elmer Optima 7300DV, da Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG. Foram feitas leituras diretas do metal cério, com as seguintes especificações: potência do plasma (1500W), plasma flow (15L min<sup>-1</sup>), auxiliary gas flow (1,0 mL min<sup>-1</sup>), fluxo nebulizador (0,80mL min<sup>-1</sup>), fluxo da bomba (1,30mL min<sup>-1</sup>), injetor (Alumina 2,0mm), nebulizador (GenCone LowFlow), câmara (Ciclônica de quartzo), padrão Interno (Lutécio 1mg L<sup>-1</sup> em água deionizada), tubes ( Black/Black: amostra - Orange/Green: padrão interno). As análises foram feitas em triplicatas.

### 4.3.3 **Estudo da liberação dos nutrientes**

Foram separadas 0,05 g de cada amostra de complexo, as quais foram adicionadas em erlenmeyers de 100 mL com a adição de 10 mL de uma solução tampão fosfato de potássio 0,1 mol L<sup>-1</sup> a pH 6. Os experimentos foram feitos em triplicata, sob agitação em tempos pré-determinados de 0, 1, 2, 4, 8, 16, 24 e 48 horas, em temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 1000 rpm para a separação do sobrenadante para a análise. A



quantificação dos metais após o estudo cinético foram realizadas por FASS para ferro, cobre e zinco e ICP-OES para cério.

#### **4.3.4 Análise termogravimétrica (TG)**

As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando-se o equipamento de análises simultâneas TG/DTA, (DTA, do inglês *differential thermal analysis*), modelo TG/DTA da 7300 da Exstar, localizado no laboratório de análises químicas de fármacos (LACFar), da Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG. Pesou-se de 3 a 5 miligramas de cada amostra em cadinho de alumina e foram submetidas a um aquecimento controlado desde a temperatura ambiente de aproximadamente 27°C até 1000°C, com uma razão de aquecimento de 10 °C. min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de ar sintético com fluxo contínuo de 100 mL. min<sup>-1</sup>.

#### **4.3.5 Difratomia de raios X (DRX)**

Os difratogramas de raios-X de pó foram obtidos utilizando-se o equipamento Rigaku, modelo Última IV, com CuK,  $\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$  entre o intervalo (2 $\theta$ ): 10 – 80° com velocidade de varredura igual a 4°.min<sup>-1</sup>. Utilizou-se 100 mg de amostra, as medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL - MG.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão deste trabalho são apresentados a seguir.

### 5.1 ANÁLISE ELEMENTAR

A composição elementar das Substâncias Húmicas, bem como suas propriedades, podem variar de acordo com a fonte de matéria orgânica e o local de formação. Fatores como a vegetação, o clima e o tipo de ambiente influenciam na humificação, determinando de certa forma as características dessas substâncias originadas. Mesmo não sendo possível determinar a fórmula molecular dos ácidos Húmicos e Fúlvicos, a análise elementar é importante, pois fornece uma noção da composição geral da molécula [14]. As razões atômicas H/C, N/C e O/C podem ser utilizadas para indicar o grau de condensação, as transformações diagenéticas, bem como as condições ambientais sob as quais as Substâncias Húmicas foram formadas. A razão atômica H/C é frequentemente relacionada ao grau de condensação ou de aromaticidade, e conseqüentemente ao grau de humificação, sendo que maiores valores de H/C indicam maior quantidade de grupos alifáticos, enquanto valores baixos desta razão podem ser devido a estruturas mais aromáticas [14]. As razões O/C e N/C indicam respectivamente, o teor de grupos oxigenados presentes na molécula e o grau de incorporação de nitrogênio na estrutura. Valores elevados da razão atômica O/C indicam estruturas mais humificadas, aromáticas e com mais funções carboxílicas e/ou fenólicas que são hábeis em formarem complexos com ácidos duros, tais como os íons  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ . Razões atômicas N/C mais altas sugerem maiores teores de estruturas de proteínas e/ou de porfirinas, nos quais são mais hábeis em formar complexos com ácidos moles como os íons  $Co^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  [68,69,70,71]

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos na análise elementar e suas respectivas razões atômicas para o os ácidos Húmico e Fúlvico. O teor de oxigênio foi calculado por diferença.

Tabela 1: Composição elementar (C, H, N e O) e razões atômicas (H/C, N/C e O/C) dos ácidos húmicos e fúlvicos isolados de dejetos avícolas.

| Amostras      | Elementos % |      |      |       | Razões Atômicas |      |      |
|---------------|-------------|------|------|-------|-----------------|------|------|
|               | C           | H    | N    | O     | H/C             | N/C  | O/C  |
| Ácido Húmico  | 41,23       | 5,76 | 7,30 | 45,71 | 1,68            | 0,14 | 0,83 |
| Ácido Fúlvico | 33,68       | 4,37 | 5,02 | 56,93 | 1,56            | 0,12 | 1,27 |

Fonte: do autor.

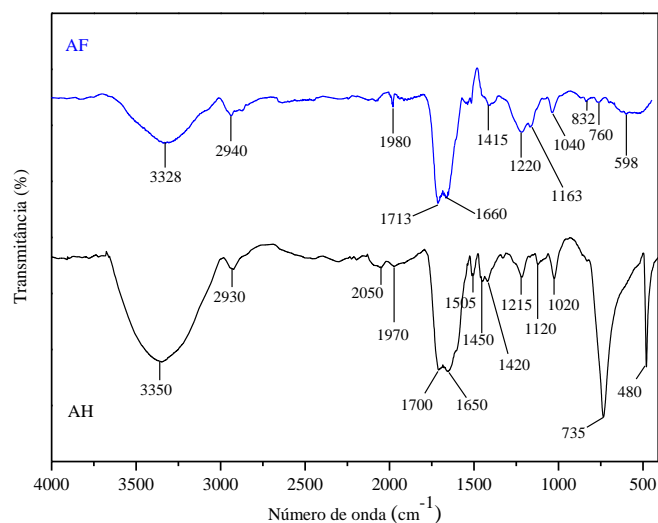
Analisando a tabela 1, observa-se que o Ácido Fúlvico apresentou maior teor de oxigênio e menor teor de carbono se comparado ao Ácido Húmico, resultado que está de acordo com a literatura. Teores elevados de oxigênio são característicos dos Ácidos Fúlvicos, que é constituído de moléculas menores e maior quantidade de sítios ionizáveis por unidade de massa em comparação ao Ácido Húmico [14]. Também analisando a tabela 1, nota-se que o Ácido Fúlvico apresentou a menor razão H/C, menor razão N/C e maior razão O/C, esses valores encontrados para essa fração estão de acordo com a literatura [14]. A fração que apresenta menor quantidade de grupos alifáticos em sua estrutura, ou seja, a fração mais aromática, apresenta também mais funções carboxílicas e/ou fenólicas, responsáveis por formarem complexos com ácidos duros. E por último apresenta menor grau de incorporação de nitrogênio em sua estrutura, na qual são mais hábeis por formarem complexos com ácidos moles. As capacidades complexantes determinadas para as Substâncias Húmicas extraídas dos dejetos avícolas fornecem informações quanto à afinidade das mesmas por diferentes espécies metálicas. Segundo Pearson, as espécies químicas podem ser classificadas como ácidos e bases “duros” e “moles” e os conceitos de “dureza e maciez” auxiliam a interpretar parte dos mecanismos envolvidos na complexação. A tendência dos ácidos “moles” ligarem-se às bases “moles” e dos ácidos “duros” ligarem-se às bases “duras” explica a forma que os elementos são encontrados na crosta terrestre [72].

## 5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros vibracionais obtidos para os ácidos Fúlvico (AH) e Húmico (AF), como também para os seus respectivos complexos metálicos, como mostram as figuras de 3 a 5, apresentaram bandas que são de difícil identificação, isto é, devido a complexidade da estrutura química das Substâncias Húmicas (SHs). Segundo a literatura a espectroscopia nessa região, apesar de apresentar limitações quanto à caracterização estrutural, ela é muito válida na identificação dos grupos funcionais presentes [14]. Ela também tem sido utilizada nos estudos de interações de SHs com metais e revelam que os grupos carboxílicos possuem um importante papel na complexação de cátions di e trivalentes com as SHs. O que tem justificado esta afirmação, é que a carbonila do grupo carboxílico, este que apresenta uma banda de absorção próxima a  $1700\text{ cm}^{-1}$  desloca-se após uma reação com íons metálicos [14,47]. Espectros de infravermelho também podem apontar a complexação de grupos hidroxilas, carbonilas e amidas das SHs com íons metálicos[47].

### 5.2.1 - Ácido Húmico e Fúlvico

Figura 3: Espectros de FTIR do Ácido Húmico (AH) e Ácido Fúlvico (AF).



Fonte: do autor.

A figura 3 faz um comparativo dos espectros de AH e AF. Segundo a literatura os espectros de Substâncias Húmicas são caracterizados por bandas de absorção fortes e evidentes nas regiões de  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, as absorções nessas regiões geralmente são características comuns em quaisquer substâncias húmicas, o que pode ser observado nos espectros obtidos tanto para o AH quanto para o AF como mostra a figura 3 [14,18,49]. Os espectros de SHs apresentam também bandas de absorção menos evidentes, que são características particulares de cada tipo de amostra, estas serão discutidas com maiores detalhes nos parágrafos a seguir.

## 5.2.2 Atribuições vibracionais comuns em SHs

As atribuições vibracionais comuns em substâncias húmicas são apresentados a seguir.

### 5.2.2.1 Vibrações características de OH

As bandas de absorção observadas nos comprimentos de onda de  $3328$  e  $3350\text{ cm}^{-1}$  para o AF e AH respectivamente podem estar atribuídas às vibrações de estiramento OH, NH e CH, uma vez que estes estiramentos ocorrem na região de  $3700$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente [14,18]. Os grupos  $\text{NH}_2$  geralmente ocasionam a formação de duas bandas de absorção, o que não é observado em nenhum dos espectros da figura 3. As bandas de absorção derivadas do OH, geralmente são de compostos que contém água, ácidos carboxílicos, álcoois e fenóis presentes em sua estrutura. As absorções oriundas das vibrações de estiramento OH presentes em ácidos carboxílicos são bem peculiares, apresentando uma banda de absorção larga e intensa na faixa de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , o que pode ser observado para ambos os espectros da figura 3 é que estes se encontram com valores de absorbância pouco maiores que o mencionado para OH oriundos de ácidos carboxílicos. Para os estiramentos oriundos de álcoois e fenóis sem a presença de ligação de hidrogênio, a absorção ocorre em regiões com maiores números de onda, entre  $3650$  a  $3585\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, gerando uma banda de absorção mais aguda, o que não é observado nos espectros da figura 3. Já a

presença de ligação de hidrogênio faz com que ocorra um deslocamento das bandas de absorção para regiões com menores números de onda, apresentando bandas mais largas e situadas na faixa de aproximadamente 3550 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Pode ser observado que ambos os espectros da figura 3 apresentam bandas de absorção dentro desta faixa mencionada. As bandas de absorção de estiramentos CH oriundas de alcinos, geralmente ocorrem na faixa de 3333 a 3267  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, são bandas mais intensas e mais agudas, se comparadas com as bandas de OH e NH com presença de ligação de hidrogênio, que absorvem na mesma região do espectro [14,18,48]. Os estiramentos característicos dos alcinos não foram observados nos espectros da figura 3, podendo-se concluir então que as bandas largas de absorção observadas nos comprimentos de onda de 3328 e 3350  $\text{cm}^{-1}$  para o AF e AH respectivamente estão atribuídas aos estiramentos OH de álcoois e fenóis com a presença de ligação de hidrogênio.

#### 5.2.2.2 *Vibrações características de CH*

As bandas de absorção observadas nos comprimentos de onda de 2940 e 2930  $\text{cm}^{-1}$  para o AF e AH respectivamente podem estar atribuídas às vibrações de estiramentos CH alifáticos, uma vez que estes estiramentos ocorrem na região de 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente [18]. Nesta região do espectro grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  alifáticos podem originar duas bandas de absorção com separação de aproximadamente 80  $\text{cm}^{-1}$ , o que não é observado nos espectros da figura 3. O  $\text{CH}_3$  alifático apresenta um estiramento assimétrico que absorve em um número de onda por volta de 2962  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente e o estiramento assimétrico do  $\text{CH}_2$  alifático absorve também na mesma faixa. O estiramento simétrico do  $\text{CH}_3$  alifático absorve em 2872  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, já o do  $\text{CH}_2$  absorve por volta de 2853  $\text{cm}^{-1}$ . O CH terciário apresenta uma banda de absorção muito fraca e muitas vezes se confunde com as demais absorções de estiramentos CH alifáticos, a absorção deste hidrocarboneto se encontra por volta de 2890 a 2880  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, o que não é observado para ambos os espectros da figura 3 [14,18,48]. Observa-se que há uma diferença muito sutil de absorção entre os estiramentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  alifáticos, uma vez que as bandas de absorção de ambos estão localizadas dentro de uma faixa muito parecida do espectro de infravermelho, dificultando a identificação do grupo funcional com propriedade, ou seja, as bandas de absorção apresentadas nos espectros de AF e AH podem ser referentes ao estiramento assimétrico tanto

do CH<sub>3</sub> como também ao CH<sub>2</sub> alifático. Observa-se também que os espectros de ambos os compostos apresentados na figura 3 apresentaram uma diferença sutil de absorção nessa faixa do espectro (2900 cm<sup>-1</sup>, referente a vibrações de C-H), com uma absorção maior nessa para o Ácido Húmico, este que apresenta maior quantidade de grupos CH alifáticos em sua estrutura química.

### 5.2.2.3 - *Vibrações características de C=O*

As bandas de absorção observadas nos comprimentos de onda de 1713 e 1700 cm<sup>-1</sup> para o AF e AH respectivamente podem estar atribuídas às vibrações de estiramentos C=O, oriundas de cetonas e ácidos carboxílicos, que apresentam bandas de absorção dentro da faixa mencionada. Compostos carbonílicos absorvem fortemente na região que vai de 1870 a 1540 cm<sup>-1</sup> do espectro de infravermelho, apresentando uma banda de absorção intensa, oriunda de vibrações de estiramento. As faixas de absorção características dos grupos carbonílicos sofrem influências de efeitos ocasionados pelo ambiente químico em que estão inseridos. A absorção de uma amostra de cetona alifática saturada pura está localizada na região de 1715 cm<sup>-1</sup> no espectro de infravermelho. A substituição de um grupamento alquila por um grupamento que exerça um efeito indutivo sobre a ligação, faz com que diminua o comprimento de ligação, aumentando a constante de força e conseqüentemente o deslocamento da absorção para frequência de maior número de onda. Já a substituição por grupamento que promova a deslocalização dos elétrons  $\pi$ , ressonância ou conjugação, faz com que aumente o comprimento de ligação, diminuindo o caráter da ligação C=O e conseqüentemente deslocando a absorção para frequência de menor número de onda. As bandas de vibração de estiramento são consideravelmente mais intensas para ácidos carboxílicos do que para cetonas. Os monômeros alifáticos saturados absorvem em um número de onda de 1760 cm<sup>-1</sup> aproximadamente, enquanto os dímeros absorvem em 1720 a 1706 cm<sup>-1</sup>, frequência de absorção que foi reduzida devido à formação de pontes de hidrogênio e a presença de ressonância, que diminuem o caráter da ligação C=O, ocasionando em frequências mais baixas se comparado aos monômeros [14,18,48]. Diante disso pode-se afirmar que a bandas de absorção tanto do AF quanto do AH podem ser atribuídas aos grupos carbonílicos oriundos de cetonas, como também de dímeros de ácidos carboxílicos. Não é possível afirmar com propriedade através dos espectros obtidos, se é a cetona ou o ácido carboxílico que foi

responsável pelas bandas de absorvência observadas nos espectros da figura 3, nem mesmo dizer se é o mesmo composto presente nas duas estruturas, ou seja, pode ser a presença de cetona responsáveis pelas bandas de estiramento C=O tanto da estrutura do AF como na do AH, ou pode ser também o ácido carboxílico responsável pelas bandas de estiramentos C=O do AF e AH e por último a cetona pode ter sido responsável pelo estiramento C=O do AF e o ácido carboxílico responsável pelo estiramento observado no espectro do AH ou vice versa. A complexidade das SHs dificulta a identificação precisa de determinados grupos funcionais, cada substância húmica extraída de uma determinada amostra, apresentará características únicas, que não poderão servir como um parâmetro padrão.

#### 5.2.2.4 *Vibrações características de C=C*

As bandas de absorção observadas nos comprimentos de onda de 1660 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  para o AF e AH respectivamente podem estar atribuídas às vibrações de estiramentos C=C de alcenos. Vibrações de estiramento de alcenos não conjugados ocorrem na região de 1667 a 1640  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, apresentando uma banda de absorção de intensidade moderada a fraca. Já em alcenos conjugados há presença de duas bandas adicionais em 1650 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se então que as bandas oriundas das vibrações de estiramento C=C são características dos alcenos, podendo ser ou não conjugados [14,18,48].

#### 5.2.2.5 - *Vibrações características de C-O*

As bandas de absorção observadas nos comprimentos de onda de 1220 e 1215  $\text{cm}^{-1}$  para o AF e AH respectivamente podem estar atribuídas às vibrações de estiramentos C-O de álcoois, fenóis e éteres. Os estiramentos vibracionais de álcoois e fenóis apresentam uma banda de absorção forte em 1260 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . As vibrações de estiramento C-O acoplam-se com a vibração C-C adjacente, consequentemente em álcoois primários a vibração de estiramento pode ser muita mais efetiva se comparado a álcoois com a presença de insaturações e ramificações, ou seja, quanto maior for à presença de insaturações e ramificações, menor será a frequência de absorvência observada no espectro. A absorção mais



característica dos estiramentos C-O oriundos dos éteres encontra-se faixa de 1150 a 1170  $\text{cm}^{-1}$ , uma banda geralmente fraca. Éteres aromáticos e vinílicos apresentam duas bandas de absorção, uma é característica de estiramentos vibracionais assimétricos na faixa de 1275 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  e outra característica de estiramentos vibracionais simétricos na faixa de 1075 a 1020  $\text{cm}^{-1}$  [14,18,48]. Observa-se então que as bandas de absorção de vibrações de estiramento observadas no espectro de AF e de AH apresentados na figura 3, podem estar atribuídas aos estiramentos C-O de fenóis, álcoois primários e éteres aromáticos e vinílicos com estiramentos assimétricos.

### 5.2.3 - Atribuições vibracionais distintas em SHs

Analisando os espectros representados na figura 3, é possível perceber que apesar das semelhanças entre as duas estruturas, elas apresentam também bandas distintas de absorção, o que é característico de cada substância química. Observa-se que o espectro do Ácido Fúlvico apresentou bandas de absorção nos seguintes números de onda: 1415  $\text{cm}^{-1}$ , 1163  $\text{cm}^{-1}$ , 1040  $\text{cm}^{-1}$ , 832  $\text{cm}^{-1}$ , 760  $\text{cm}^{-1}$  e 598  $\text{cm}^{-1}$ . Já o espectro do Ácido Húmico apresentou bandas de absorção em 2050  $\text{cm}^{-1}$ , 1505  $\text{cm}^{-1}$ , 1450  $\text{cm}^{-1}$ , 1420  $\text{cm}^{-1}$ , 1120  $\text{cm}^{-1}$ , 1020  $\text{cm}^{-1}$ , 735  $\text{cm}^{-1}$  e 480  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se também que estas bandas de absorção características de cada estrutura, apresentaram bandas de absorção mais efetivas na estrutura do AH. Existem estudos que comprovam que o AH apresenta uma estrutura química relativamente maior que a do AF, o que é de se esperar que espectros de infravermelho apresentem mais bandas de absorção para o AH [14].

#### 5.2.3.1 - Bandas de absorção localizadas na faixa de 1620 a 1420 $\text{cm}^{-1}$

Nessa região do espectro de infravermelho geralmente encontram-se bandas de caráter aromático e heteroaromático. Bandas de absorção próximas a 1600, 1580, 1500 e 1460 são características de anéis aromáticos, sendo que essas intensidades observadas no espectro podem variar de acordo com o substituinte da ligação. Nessa faixa de absorção do espectro encontram-se os seguintes valores: 1415  $\text{cm}^{-1}$  do AF e 1505  $\text{cm}^{-1}$ , 1450  $\text{cm}^{-1}$ , 1420  $\text{cm}^{-1}$  do

AH. A região de  $1505\text{ cm}^{-1}$  pode estar atribuída a vibrações de estiramento C=C de anéis aromáticos; a região de  $1450\text{ cm}^{-1}$  pode estar atribuída a deformação angular do  $\text{CH}_2$ ; as regiões de  $1420$  e  $1415\text{ cm}^{-1}$  podem estar atribuídas a deformação angular do  $\text{CH}_2$  adjacente a carbonila, deformação angular no plano de C-O de grupos carboxílicos, alcoólicos e fenólicos [18,48].

#### 5.2.3.2 *Bandas de absorção localizadas na faixa de 1300 a 1000 $\text{cm}^{-1}$*

Nessa região do espectro de infravermelho geralmente encontram-se bandas oriundas de polissacarídeos. Geralmente nessa região as bandas de absorção são fortes, devido ao estiramento da ligação C-O, oriundos dos éteres, álcoois, fenóis. Éteres saturados absorvem em uma região do espectro numa faixa de  $1300$  a  $1050\text{ cm}^{-1}$ , éteres aromáticos e vinílicos apresentam duas bandas de absorção, uma por volta de  $1200$  a  $1275\text{ cm}^{-1}$  e a outra por volta de  $1020$  a  $1075\text{ cm}^{-1}$ , álcoois absorvem em uma região entre  $1200$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. Uma região típica de estiramentos de ligações Si-O, estas que estão presentes em silicatos, contaminantes das substâncias húmicas encontram-se na região de  $1100$  a  $830\text{ cm}^{-1}$  do espectro de infravermelho. Nessa faixa de absorção que vai de  $1300$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  do espectro encontra-se os seguintes valores:  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $1020\text{ cm}^{-1}$  do AH e  $1163\text{ cm}^{-1}$ ,  $1040\text{ cm}^{-1}$  do AH. As regiões de  $1163\text{ cm}^{-1}$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$  podem estar atribuídas ao estiramento C-O de éteres aromáticos e vinílicos e também ao estiramento C-O de fenóis e álcoois terciários; as regiões de  $1040\text{ cm}^{-1}$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$  podem estar atribuídas ao estiramento C-O de éteres aromáticos e vinílicos, a estiramento C-O de álcoois primários e também a estiramentos S=O de sulfóxidos [18,48].

#### 5.2.3.3 *Bandas de absorção localizadas na faixa de 900 a 700 $\text{cm}^{-1}$*

Nessa região as absorções observadas no espectro de infravermelho são típicas de deformações angulares de CH presentes em grupos aromáticos, no plano e fora do plano. Nessa faixa de absorção do espectro encontra-se os seguintes valores:  $735\text{ cm}^{-1}$  do AH e  $832\text{ cm}^{-1}$ ,  $760\text{ cm}^{-1}$  do AF. A região de  $832\text{ cm}^{-1}$  pode estar atribuída a deformação angular de CH

fora do plano, oriundas de grupos  $R_2C=CHR$ , deformação angular de 2 H adjacentes de anéis parassubstituídos e 1,2,3,4- tetrassubstituídos, oriundos de grupos aromáticos; a região de  $760\text{ cm}^{-1}$  pode estar atribuída a deformação angular de 5 H adjacentes de anéis monossubstituídos, oriundos de grupos aromáticos, deformação angular de 4 H adjacentes de anéis ortossubstituídos, oriundos de grupos aromáticos, deformação angular de grupos etila; a região de  $735\text{ cm}^{-1}$  apresenta as mesmas atribuições da região de  $760\text{ cm}^{-1}$ , com alguns adicionais que são: deformação angular de grupos propila e deformação angular CH fora do plano, oriunda de grupos  $-CH=CH-$ . As bandas de absorção em  $832\text{ cm}^{-1}$ ,  $760\text{ cm}^{-1}$  do AH e  $735\text{ cm}^{-1}$  do AF, podem estar atribuídas também as bandas de absorção características da presença de silício, o que é um resultado esperado, devido a origem da amostra analisada, que é um dejetto avícola. É sabido que as aves consomem uma quantidade expressiva de areia para auxiliar na digestão do alimento ingerido, é sabido também que a areia é rica em mineral quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), e as SHs podem apresentar a presença de silício mesmo após o processo de extração, tudo depende do modo como foi realizado a extração dessas frações húmicas. [14,18,48].

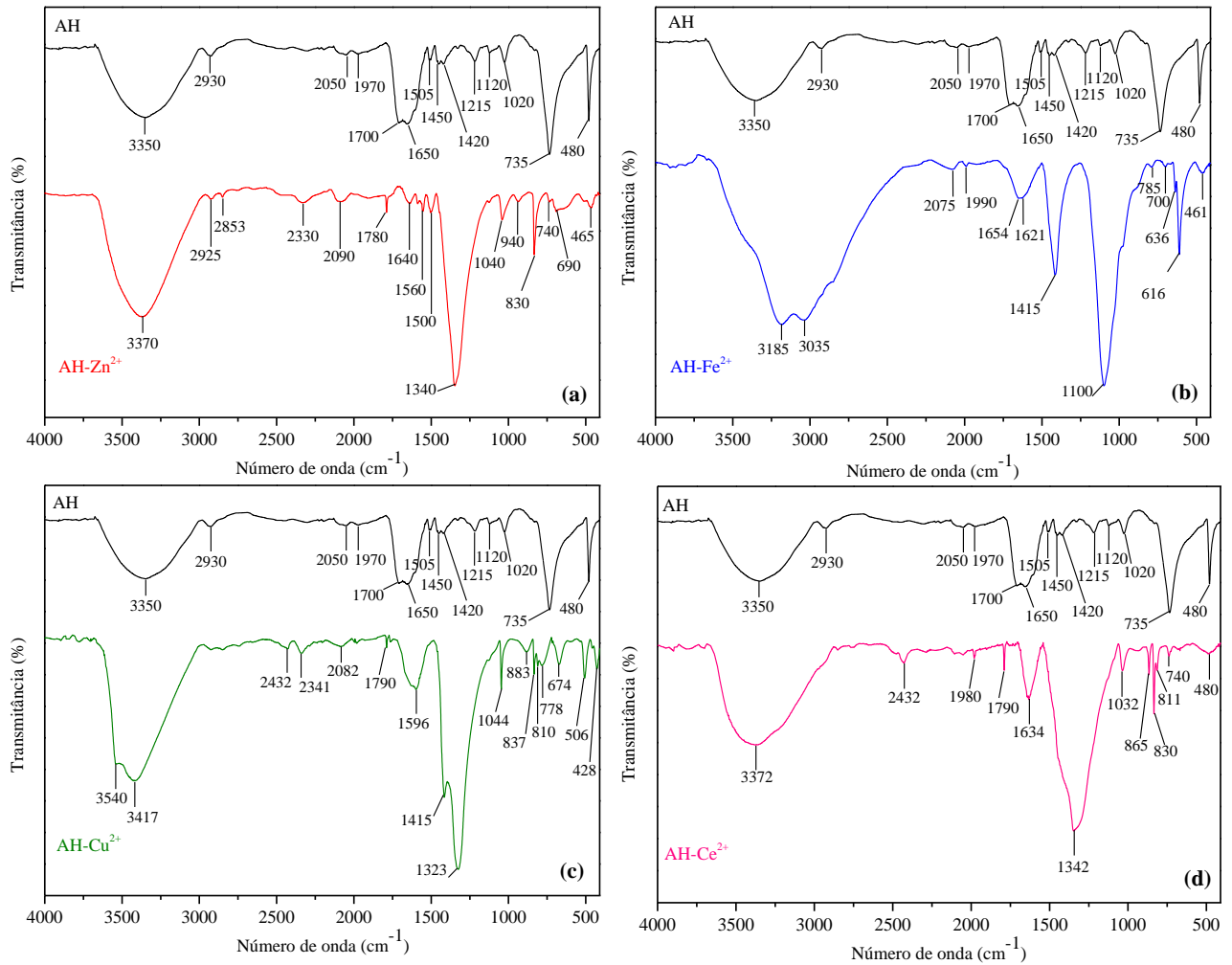
#### 5.2.3.4 - Outras bandas de absorção

O ácido húmico apresentou uma banda de absorção pouco expressiva em  $2050\text{ cm}^{-1}$ , esta que pode estar atribuída a alcenos cumulados, que é um sistema de ligações duplas cumuladas como nos alenos, esta absorve em uma faixa do espectro de  $2000$  a  $1900\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. A banda de absorção é o resultado de vibração de estiramento assimétrica do sistema  $C=C=C$  e pode ser considerado um caso extremo de absorção  $C=C$  exocíclico. Essa absorção observada no espectro de AH pode estar atribuída também ao aleno isotiocianato, este que absorve na região do espectro que vai de  $2140$  a  $1990\text{ cm}^{-1}$ . O espectro de AH apresentou também uma banda de absorção em  $480\text{ cm}^{-1}$ , banda que pode estar atribuída a compostos de silício. Já o Ácido Fúlvico apresentou uma banda em  $598\text{ cm}^{-1}$  que também pode estar relacionada com a presença de compostos de silício [18,48]. Observa-se que fazendo um comparativo entre os dois espectros da figura 3, é notório que o AH apresenta uma quantidade relativamente maior de silício em sua estrutura, ou seja, apresenta uma maior quantidade de impurezas.

#### 5.2.4 Substâncias húmicas e seus respectivos complexos

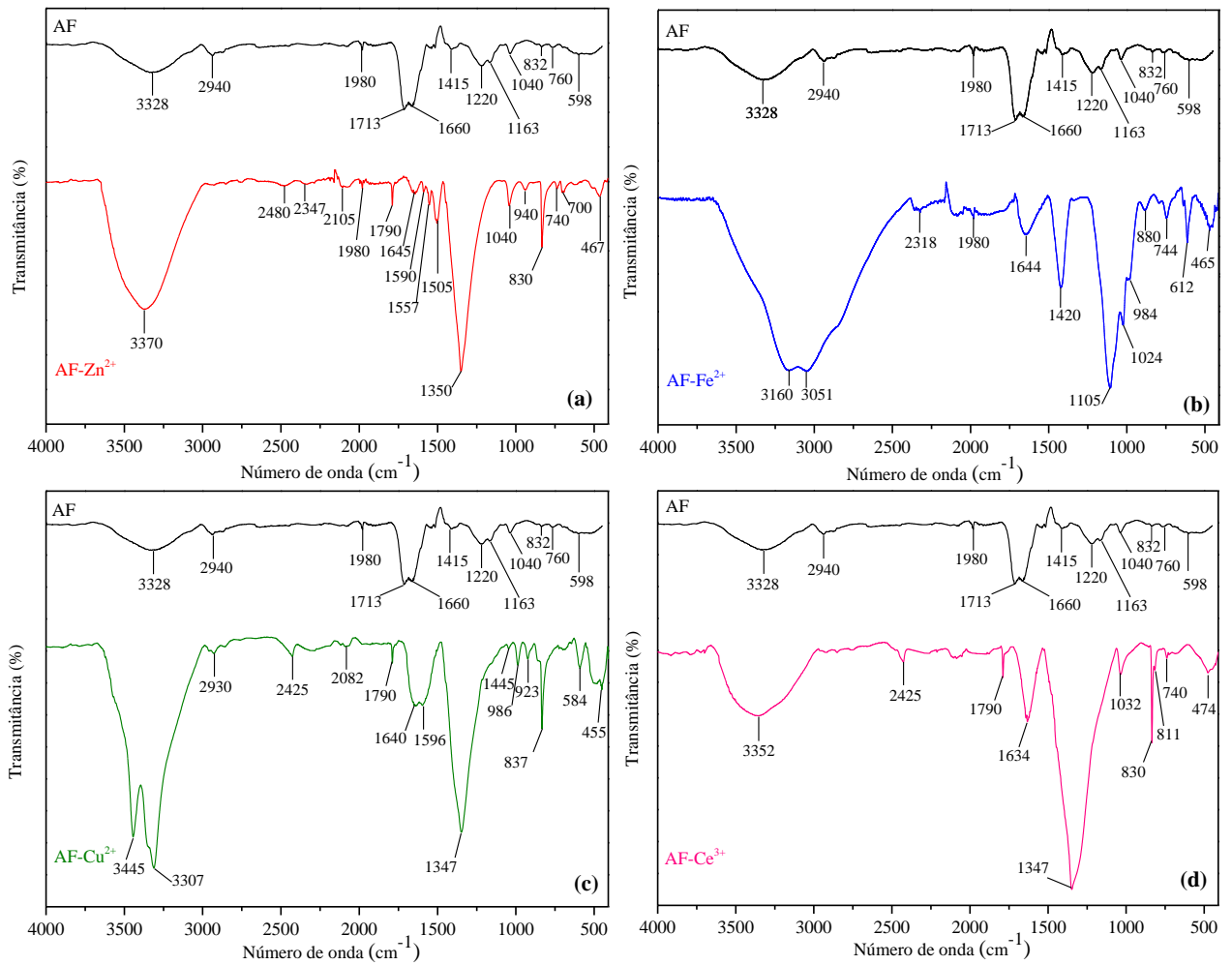
As figuras 4 e 5 são referentes a comparação dos espectros de AH e AF sem metais complexados com os espectros de AH e AF com metais complexados. Um mesmo comportamento é observado em todos os espectros de complexos com as SHs, que foi o deslocamento da banda de absorção na faixa de  $1700\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=O do ácido carboxílico, que pode ser atribuída de acordo com a literatura na conversão da banda de absorção de COOH em  $\text{COO}^-$ . E também o deslocamento da banda de absorção na faixa de  $1200\text{ cm}^{-1}$  que pode estar atribuída ao estiramento C-O de álcoois, fenóis e éteres. Observa-se também o surgimento de bandas na faixa entre  $1650$  a  $1550\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, esta que é referente à banda de absorção da carboxila ionizada, o que pode comprovar que realmente ocorre uma conversão da banda COOH em  $\text{COO}^-$ . Observa-se também a formações de doubletos para os espectros de complexos com os metais ferro e cobre com as SHs, que foi da região de  $3540$  a  $3035\text{ cm}^{-1}$  do espectro de infravermelho, que é uma região característica de estiramentos OH. Esse fato pode ser indícios de que os estiramentos OH de grupos derivados de álcoois e/ou fenóis e estiramentos OH de grupos carboxílicos, participam juntamente da complexação com os íons cobre e ferro [14,48,50]. Pode-se concluir então, analisando os espectros de complexos formados, a importância de grupos carboxílicos na complexação das frações húmicas com os íons metálicos.

Figura 4: Espectros de FTIR: (a) Espectro de AH e de AH complexado com o cátion  $Zn^{2+}$  (AH- $Zn^{2+}$ ); (b) Espectro de AH e de AH complexado com o cátion  $Fe^{2+}$  (AH- $Fe^{2+}$ ); (c) Espectro de AH e de AH complexado com o cátion  $Cu^{2+}$  (AH- $Cu^{2+}$ ); (d) Espectro de AH e de AH complexado com o cátion  $Ce^{3+}$  (AH- $Ce^{3+}$ ).



Fonte: do autor.

Figura 5: Espectros de FTIR: (a) Espectro de AF e de AF complexoado com o cátion  $Zn^{2+}$  (AF- $Zn^{2+}$ ); (b) Espectro de AF e de AF complexoado com o cátion  $Fe^{2+}$  (AF- $Fe^{2+}$ ); (c) Espectro de AF e de AF complexoado com o cátion  $Cu^{2+}$  (AF- $Cu^{2+}$ ); (d) Espectro de AF e de AF complexoado com o cátion  $Ce^{3+}$  (AF- $Ce^{3+}$ ).

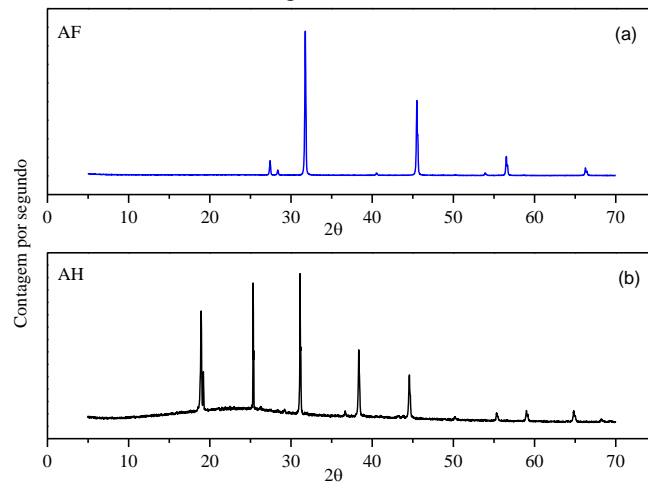


Fonte: do autor.

### 5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

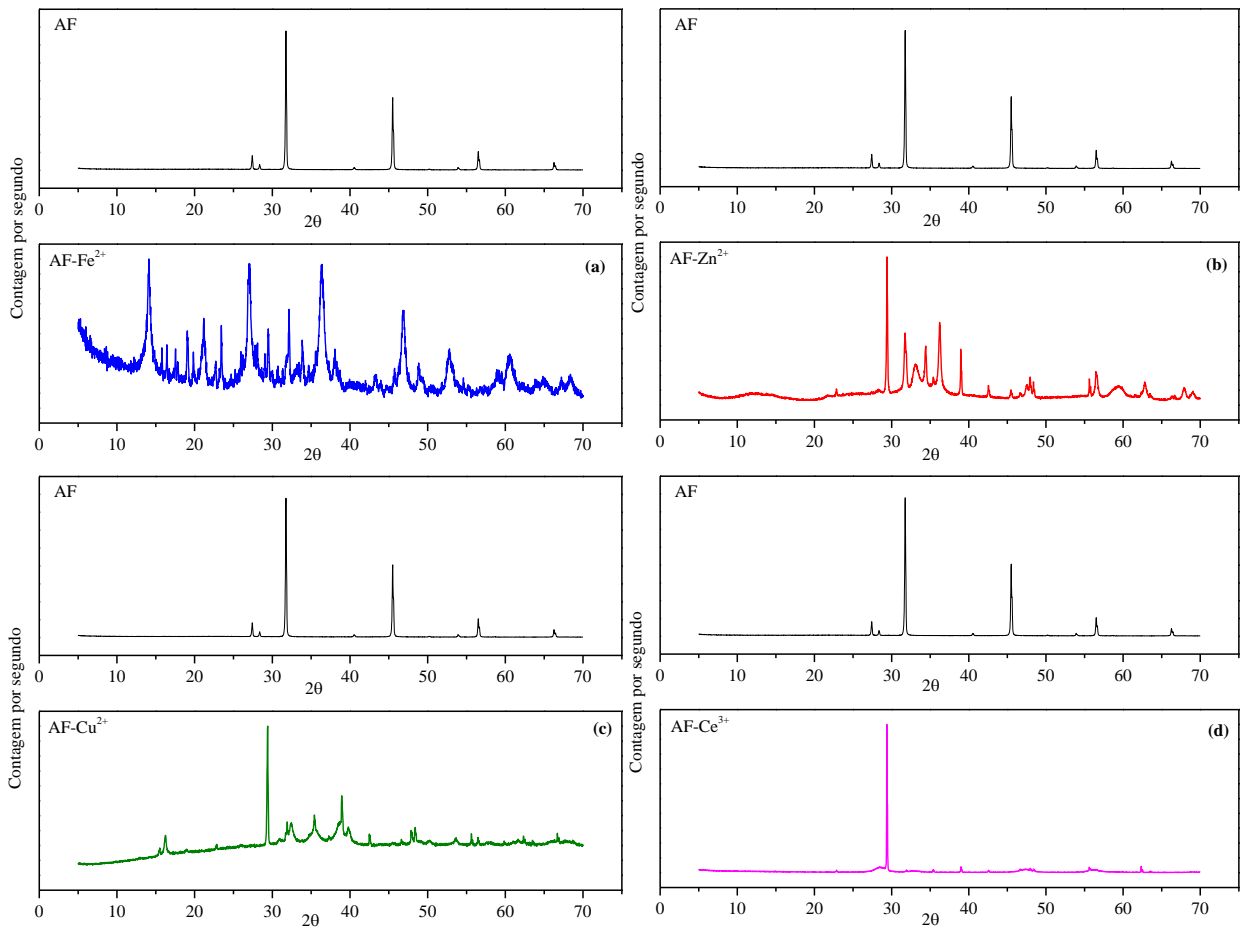
Diversos estudos utilizando a técnica de difração de raios X para a caracterização das Substâncias Húmicas foram realizados, afim de diferenciar estruturas aromáticas de alifáticas [60]. Geralmente o padrão de difração dos Ácidos Húmicos e Ácidos Fúlvicos mostra bandas largas entre  $3,5 \text{ \AA}$ , atribuídas à estrutura de carbono mais condensada, ou seja, estruturas mais aromáticas e a outra banda entre aproximadamente  $4,3 \text{ \AA}$ , atribuída a estrutura de carbono menos condensada, estruturas alifáticas [59,60,61,62,14]. Os difratogramas de raio X dos ácidos Húmico e Fúlvico bem como dos seus respectivos complexos são apresentados nas figuras 6, 7 e 8.

Figura 6: Difratogramas de raios X: (a) Difratograma do Ácido Fúlvico; (b) Difratograma do Ácido Húmico.



Fonte: do autor.

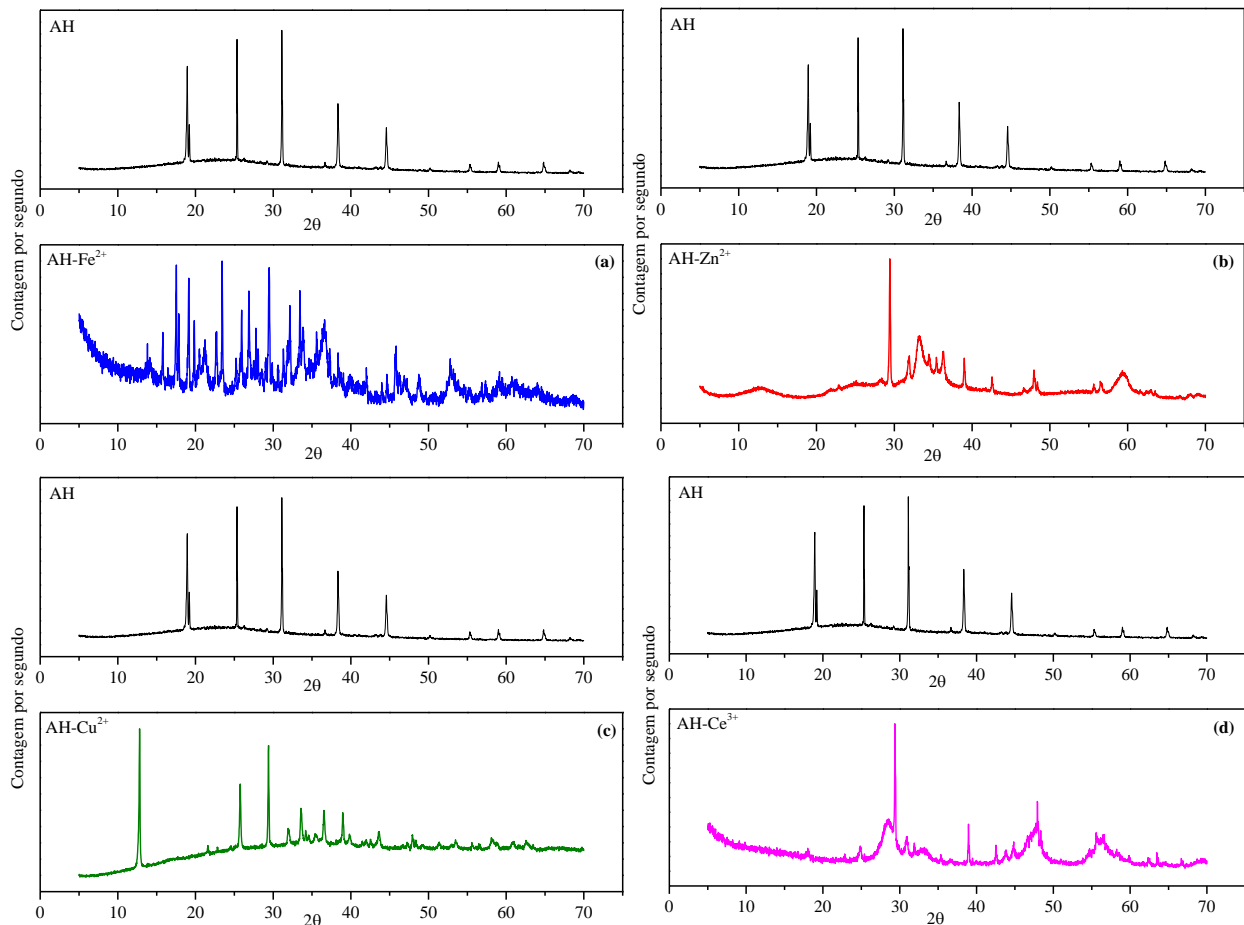
Figura 7: Difratoogramas de raios X: **(a)** Complexo de AF com o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  (AF- $\text{Fe}^{2+}$ ); **(b)** Complexo de AF com o cátion  $\text{Zn}^{2+}$  (AF- $\text{Zn}^{2+}$ ); **(c)** Complexo de AF com o cátion  $\text{Cu}^{2+}$  (AF- $\text{Cu}^{2+}$ ); **(d)** Complexo de AF com o cátion  $\text{Ce}^{3+}$  (AF- $\text{Ce}^{3+}$ ).



Fonte: do autor.



Figura 8: Difratogramas de raios X: (a) Complexo de AH com o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{AH-Fe}^{2+}$ ); (b) Complexo de AH com o cátion  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{AH-Zn}^{2+}$ ); (c) Complexo de AH com o cátion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{AH-Cu}^{2+}$ ); (d) Complexo de AH com o cátion  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{AH-Ce}^{3+}$ ).



Fonte: do autor.

Analisando a figura 6, 7 e 8, observa-se que os difratogramas apresentaram uma série de picos finos e bem definidos, característicos de estruturas cristalinas. Um primeiro fator a ocasionar esse resultado, é que durante o processo de extração das substâncias húmicas permaneceram nessas frações, resíduos da parte inorgânica, presentes na Humina. São esperados que resquícios inorgânicos que constituem a fração Humina, principalmente o mineral quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), possam ter permanecido na estrutura durante o processo de extração. Conforme mencionado nos materiais e métodos, as amostras são oriundas de dejetos avícolas e em sua dieta, as aves, consomem uma grande quantidade de areia, para ajudar na digestão dos alimentos. Como a areia é composta basicamente por  $\text{SiO}_2$ , os picos finos e bem definidos encontrados nos difratogramas de raio X podem estar relacionadas com o referido óxido[64,65,66]. Um segundo fator que evidencia a cristalinidade das amostras, pode estar atribuído à extração alcalina, que em alguns casos o NaOH dissolve a sílica presente na parte

inorgânica da fração húmica [14]. Outro é a presença de cloreto de sódio (NaCl) nas estruturas das frações húmicas, devido a extração dos ácidos Húmico e Fúlvico com NaOH e HCl. Uma lavagem das amostras possivelmente amenizaria a concentração de NaCl nas estruturas do Ácido Húmico, sabendo que o sal é solúvel em água e o AH não. Já o mesmo procedimento não poderia ser realizado para o Ácido Fúlvico, uma vez que o sal é solúvel em água e ele também [14,67].

Portanto, por se tratar de uma macromolécula que pode variar a composição e que ainda não possui uma estrutura cristalina totalmente definida, para a interpretação dos difratogramas de raio X, a literatura reporta estudos envolvendo a aromaticidade com base na porcentagem ocupada pelas bandas  $\gamma$  e G. A Banda  $\gamma$  (corresponde ao ângulo de  $20,5^\circ$  de  $2\theta$  ou 0,43 nm no difratograma de raio X) e a Banda G (corresponde ao ângulo de  $25,5^\circ$  de  $2\theta$  ou 0,35 nm no difratograma de raio X). A banda  $\gamma$  está atribuída a grupamentos alifáticos de cadeias laterais, já a banda G está atribuída a grupamentos aromáticos em ordenamento semelhante ao do plano (002) do grafite [60].

$$\text{Aromáticos (\%)} = \frac{\text{Área do Pico BG} * 100}{\text{Área do Pico BG} + \text{Área do Pico B}\gamma}$$

$$\text{Alifáticos (\%)} = \frac{\text{Área do Pico B}\gamma * 100}{\text{Área do Pico BG} + \text{Área do Pico B}\gamma}$$

Onde:

- BG = Banda G (corresponde ao ângulo de  $25,5^\circ$  de  $2\theta$  ou 0,35 nm no difratograma de raio X);
- B $\gamma$  = Banda  $\gamma$  (corresponde ao ângulo de  $20,5^\circ$  de  $2\theta$  ou 0,43 nm no difratograma de raio X);
- Área do Pico BG = área que corresponde ao pico da Banda G;
- Área do Pico B $\gamma$  = área que corresponde ao pico da Banda  $\gamma$ .

Este estudo utilizando-se a espectroscopia de difração de raio X foi empregado com sucesso por alguns autores [60] e posteriormente outros [14,61,62,63], que reforçaram os resultados desta técnica de análise. Os cálculos das razões das bandas de carbonos aromáticos e alifáticos das frações húmicas e de seus respectivos complexos, obtidos através das análises das bandas G e  $\gamma$  são apresentados na tabela 2. As áreas dos picos correspondentes a banda G e  $\gamma$  foram calculadas através do software OriginPro versão 8.5.

Tabela 2: Razão das bandas de carbonos aromáticos (Banda G) e carbonos alifáticos (banda  $\gamma$ ) para amostras das frações húmicas e seus respectivos complexos.

| Amostra               | Banda $\gamma$ (20,5 ° de $2\theta$ ou 0,43 nm) | Banda G (25,5° de $2\theta$ ou 0,35 nm) |
|-----------------------|---|---|
|                       | Alifáticos (%)                                  | Aromáticos (%)                          |
| Ácido Fúlvico (AF)    | 52,70   | 47,30                                   |
| AF – Fe <sup>2+</sup> | 55,55   | 44,45                                   |
| AF – Zn <sup>2+</sup> | 34,97   | 65,03                                   |
| AF – Cu <sup>2+</sup> | 45,74   | 54,26                                   |
| AF – Ce <sup>3+</sup> | 48,37   | 51,63                                   |
| Ácido Húmico (AH)     | 47,45   | 52,55                                   |
| AH – Fe <sup>2+</sup> | 63,59   | 36,41                                   |
| AH – Zn <sup>2+</sup> | 35,33   | 64,67                                   |
| AH – Cu <sup>2+</sup> | 43,11   | 56,89                                   |
| AH – Ce <sup>3+</sup> | 50,39   | 49,61                                   |

Fonte: do autor.

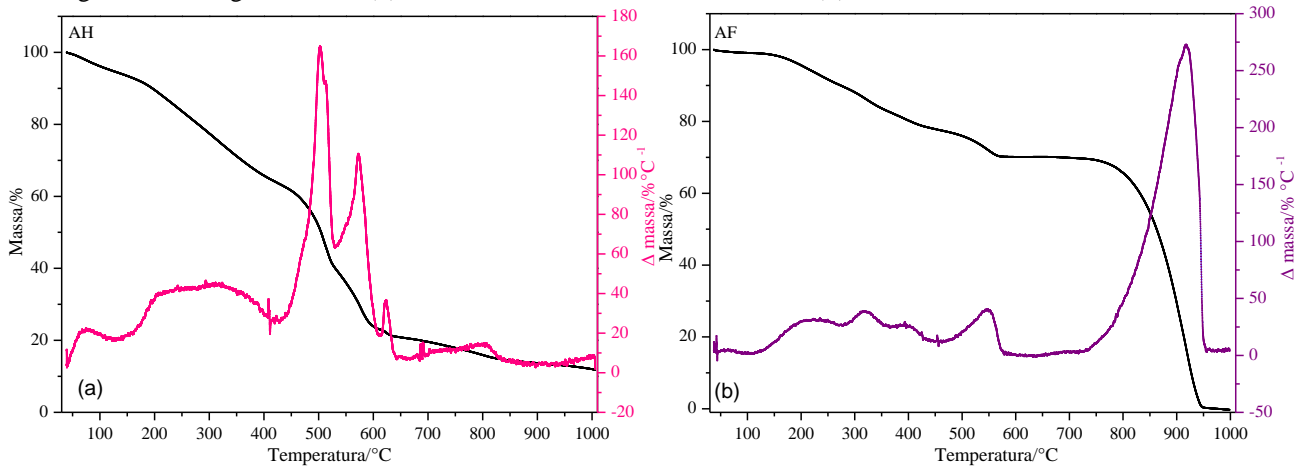
Analisando os dados apresentados na tabela 2, observa-se que o Ácido Fúlvico e o Acido Húmico apresentaram razões de carbonos aromáticos muito próximos, com uma diferença de 5,25 % a mais para o Ácido Húmico. Esse resultado comparado à análise elementar do Ácido Fúlvico (34 % de carbono) e do Ácido Húmico (41% de carbono), nota-se que a estrutura do Ácido Húmico é relativamente maior que a do Ácido Fúlvico. É possível que a estrutura do Ácido Fúlvico encontra-se de forma mais compacta, mais aromática. Em relação aos complexos, os que apresentaram um maior carácter aromático, foram os formados com Ácido Fúlvico, com exceção do complexo com o cátion Cu<sup>2+</sup>. Os difratogramas dos complexos metálicos apresentaram estruturas mais aromáticas se comparados as frações

húmicas sem os metais. A intensidade e a extensão das bandas presentes nos difratogramas são dependentes da constituição das amostras analisadas, isto é, do grau de aromaticidade e da natureza dos componentes alifáticos [14]. Os resultados obtidos demonstram utilidade da difração de raio X na determinação do teor de aromaticidade das estruturas das Substâncias Húmicas [60], e caracterização das interações dessas estruturas com os metais. Pode-se concluir que o teor de humificação e aromaticidade, não está apenas relacionado à composição qualitativa dos grupamentos funcionais presentes, mas também à reorganização estrutural desses compostos, como por exemplo as modificações que ocorrem quando as frações húmicas se complexam com os metais [73,74].

#### 5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

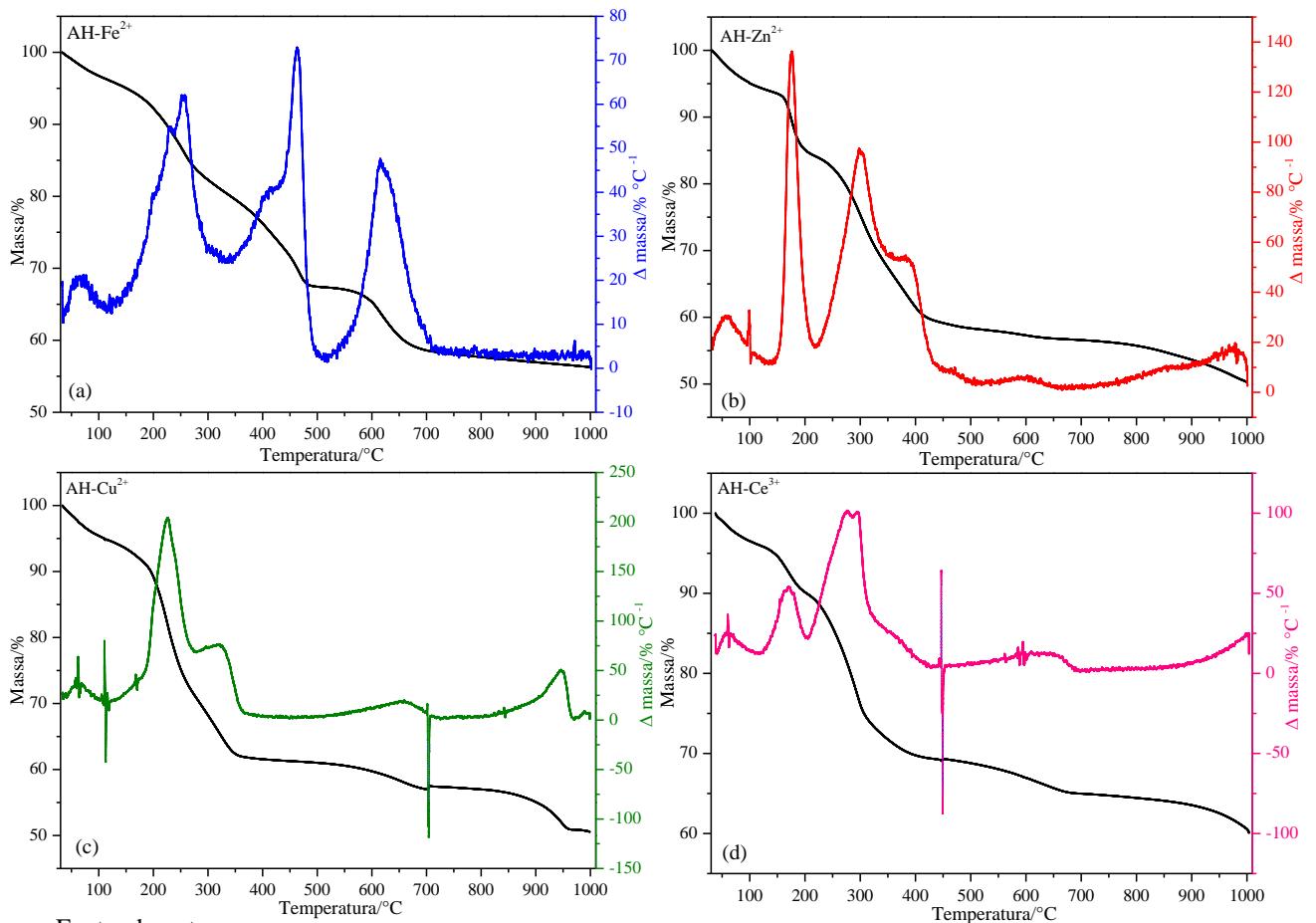
A termogravimetria tem sido bastante utilizada para investigar mecanismos de decomposição térmica das Substâncias Húmicas. Segundo STEVENSON [14], os Ácidos Húmicos apresentam parcelas de perda de massa em função da temperatura em dois picos principais, o primeiro a uma temperatura mais baixa em torno de 280 °C e o segundo a uma temperatura mais elevada, acima de 400 °C. Segundo ele, os Ácidos Fúlvicos não apresentam um pico bem definido em temperaturas mais baixas. As principais reações características dos ácidos Húmicos e Fúlvicos são a desidratação do composto a uma temperatura de até 200 °C, seguida da eliminação dos grupos funcionais a uma faixa de temperatura entre 250 a 280 °C e por último a decomposição dos núcleos em temperaturas acima de 400 °C. Segundo STEVENSON [14], perdas de massa abaixo de 400 °C estão relacionadas com eliminações dos grupos funcionais e substâncias alifáticas e estimativas que determinem o grau de aromaticidade podem ser obtidas com as análises de perdas de massa acima dessa temperatura. As curvas termogravimétricas e as suas derivadas são apresentadas nas figuras 9, 10, 11 e 12.

Figura 9: Termogravimetria: (a) Curvas TG e DTG do Ácido Húmico; (b) Curvas TG e DTG do Ácido Fúlvico.



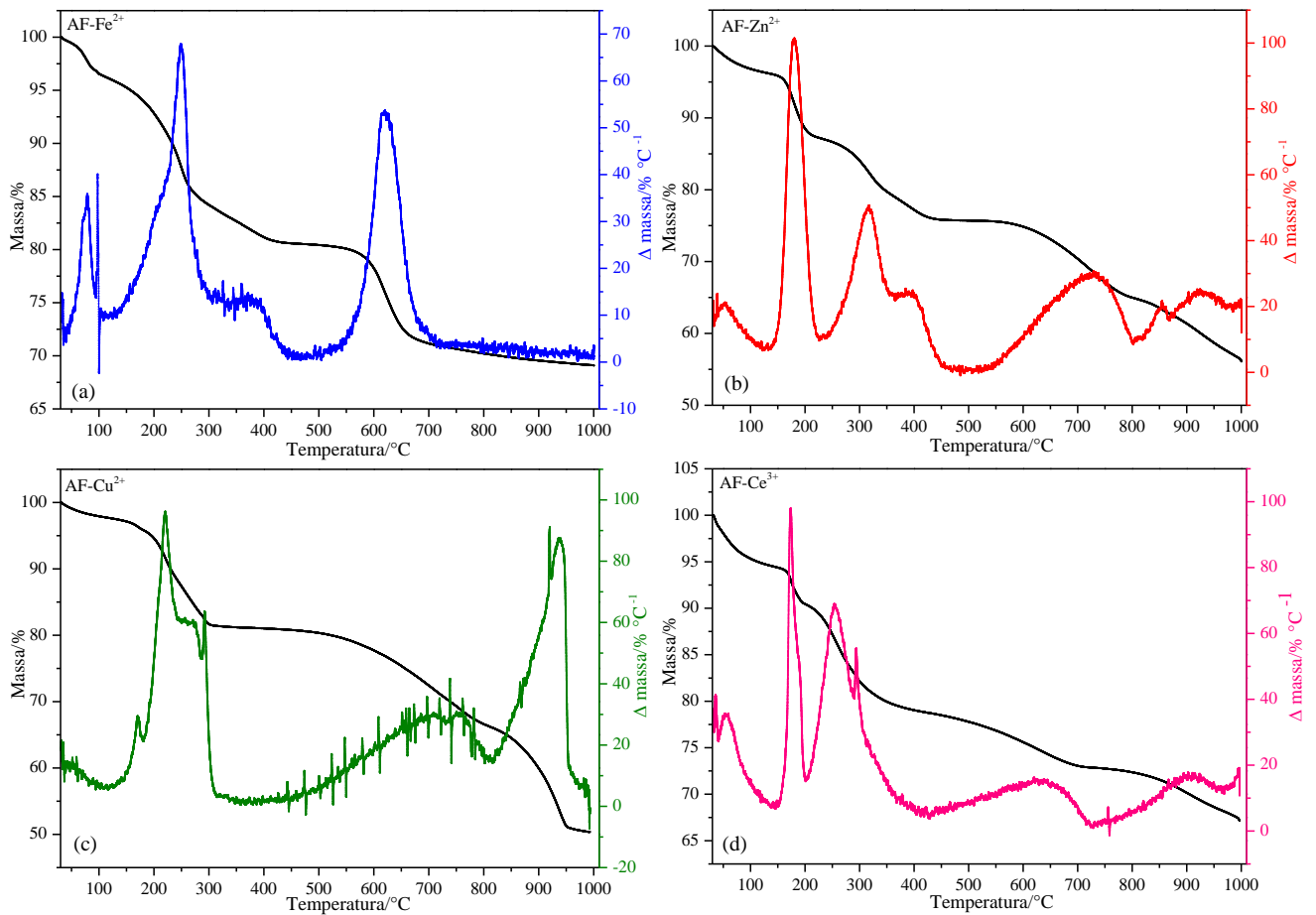
Fonte: do autor.

Figura 10: Termogravimetria: (a) Curvas TG e DTG do complexo AH com o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{AH-Fe}^{2+}$ ); (b) Curvas TG e DTG do complexo AH com o cátion  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{AH-Zn}^{2+}$ ); (c) Curvas TG e DTG do complexo AH com o cátion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{AH-Cu}^{2+}$ ); (d) Curvas TG e DTG do complexo AH com o cátion  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{AH-Ce}^{3+}$ ).



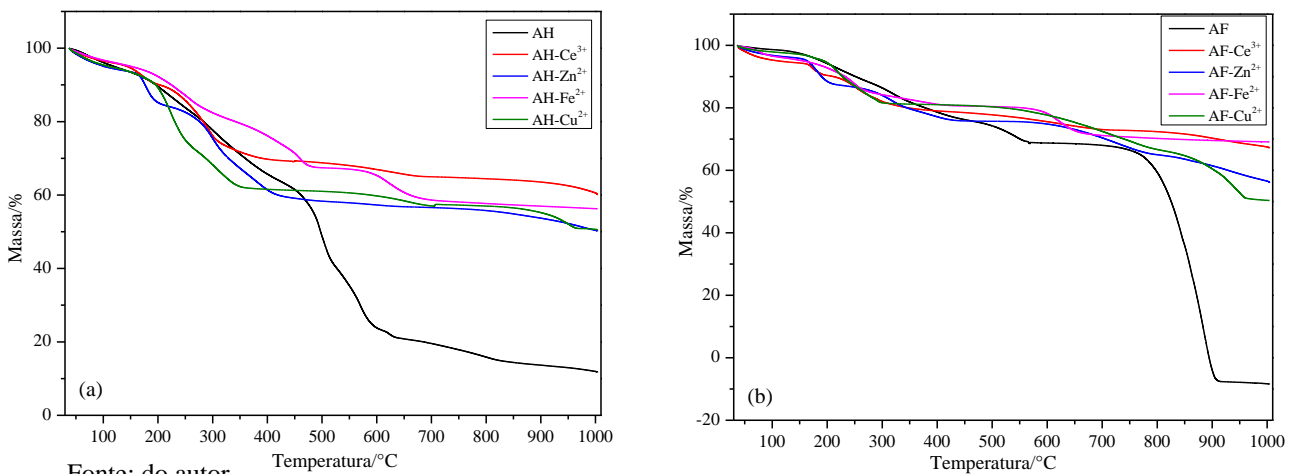
Fonte: do autor.

Figura 11: Termogravimetria: (a) Curvas TG e DTG do complexo AF com o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{AF-Fe}^{2+}$ ); (b) Curvas TG e DTG do complexo AF com o cátion  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{AF-Zn}^{2+}$ ); (c) Curvas TG e DTG do complexo AF com o cátion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{AF-Cu}^{2+}$ ); (d) Curvas TG e DTG do complexo AF com o cátion  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{AF-Ce}^{3+}$ ).



Fonte: do autor.

Figura 12: Termogravimetria: (a) Curvas TG do Ácido Húmico e de seus respectivos complexos com os cátions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ ; (b) Curvas TG do Ácido Fúlvico e de seus respectivos complexos com os cátions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ .



Fonte: do autor.

Analisando as curvas termogravimétricas de todas as amostras, nota-se que houve uma perda de massa contínua, as amostras não apresentaram picos definidos, o que impossibilita uma determinação precisa dos eventos de perda de massa mesmo com o auxílio das curvas DTG. Analisando a figura 9, nota-se que o Ácido Fúlvico apresenta uma maior resistência a decomposição térmica do que o Ácido Húmico, fator que pode estar atribuído a maior quantidade de grupos aromáticos presentes em sua estrutura, estes que são mais resistentes a degradação térmica, como demonstrou os resultados obtidos pela análise elementar. Analisando as figuras 10, 11 e 12 nota-se que os complexos apresentaram uma menor resistência a degradação térmica, com perdas de massa efetivas a temperaturas relativamente mais baixas se comparados aos ácidos Húmicos e Fúlvicos não complexados, fator que pode estar atribuído a toda queima da parte orgânica do complexo em temperaturas mais baixas e as perdas de massa menos efetivas observadas em temperaturas mais elevadas, pode estar atribuída a parte inorgânica do complexo. É de se esperar que o teor de cinzas dos complexos seja maior que dos ácidos Húmicos e Fúlvicos, uma vez que os metais presentes na estrutura dos complexos são termicamente estáveis em altas temperaturas. O que pode estar atribuído a grande quantidade de perda de massa dos complexos a baixa temperatura é a interação dos íons metálicos com as estruturas húmicas, onde o íon metálico interrompe as forças intermoleculares que ligam as partes individuais que constituem os ácidos Húmicos e Fúlvicos, dissociando a estrutura e conseqüentemente desestabilizando a mesma, tornando-as menos resistentes a altas temperaturas. As derivadas das curvas termogravimétricas apresentam a velocidade de perda de massa com o aumento da temperatura, e para todos os complexos analisados nota-se que o início do primeiro pico está associado ao início de degradação da substância, este ocorreu em temperaturas muito mais baixas se comparados ao AH e AF, mostrando que os complexos são menos estáveis termicamente. Segundo KLUCKAKOVA e NOVACKOVA [51] a menor estabilidade dos complexos pode estar relacionada à reorganização da estrutura húmica, devido aos rompimentos das ligações de hidrogênio ocasionados pelos íons metálicos, tornando a estrutura mais alifática. Estas são menos resistentes a degradação térmica. Também segundo essas autoras a presença de íons metálicos em moléculas orgânicas pode estar associada com a geração de radicais livres, acelerando assim o processo de degradação das SHs. Em todas as amostras foi possível observar perdas de massa em temperaturas abaixo dos 300 °C e acima desta, que segundo STEVENSON [14], MELIS e CASTALDI [52] as curvas TG e DTG apresentam duas perdas de massa correspondente a matéria orgânica: abaixo dos 300 °C correspondem provavelmente à decomposição de grupos carboxílicos, metil, metileno, alcoólicos e também a decomposição

de carboidratos presentes na estrutura húmica, já perdas de massa acima dessa temperatura podem estar atribuídas a oxidação e policondensação de estruturas aromáticas. Diferenças observadas nas curvas TG e DTG que demonstraram mudanças no sinal, podem ser possivelmente devido ao grau de humificação da amostra, ou seja, quanto mais rápido for à degradação térmica sofrida pela amostra, menos humificada e aromática será a amostra. Através das análises térmicas foi possível analisar o comportamento térmico das amostras, principalmente dos complexos, uma vez que os íons metálicos ligados às estruturas das SHs influenciam diretamente na resistência térmica da amostra analisada.

## 5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)

Tanto é importante avaliar a capacidade de complexação das substâncias húmicas quanto avaliar a capacidade de liberação dos metais, pois trata-se de um processo fundamental para a manutenção dos nutrientes no solo em especial para as plantas, e que muitas das vezes é controlada pelo próprio meio. Segundo GARCIA-MINA et al [53] a forte interação das SHs com espécies metálicas, como por exemplo o zinco, ferro e cobre, formam um complexo SH-nutriente, influenciando na disponibilidade e o transporte destes nutrientes para as plantas. Segundo ABAT [54] a disponibilidade dos nutrientes (metais) está diretamente relacionada com os processos de dessorção, que geralmente são dependentes de fatores como a concentração do elemento adicionado, a temperatura, o pH e a quantidade de material adsorvente empregado. Segundo EVANGELOU [55] para que processos de liberação sejam favoráveis é necessário que ocorram estímulos, alterações e mudanças no meio. De acordo com o autor, um fator determinante para favorecer o processo de liberação é o tempo de contato entre o complexo e o meio em que este está inserido.

As curvas que representam a liberação dos micronutrientes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em solução são apresentadas nas figuras 13 e 14. É importante ressaltar que os complexos formados, antes de serem analisados por espectroscopia de absorção atômica foram submetidos a períodos de agitação que foi de 0 a 48 horas, em meio a uma solução tamponante de fosfato de potássio a um pH 6,0, afim de simular a solução do solo.



Figura 13: Complexos de Ácido Húmico: curvas da liberação dos micronutrientes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em solução.

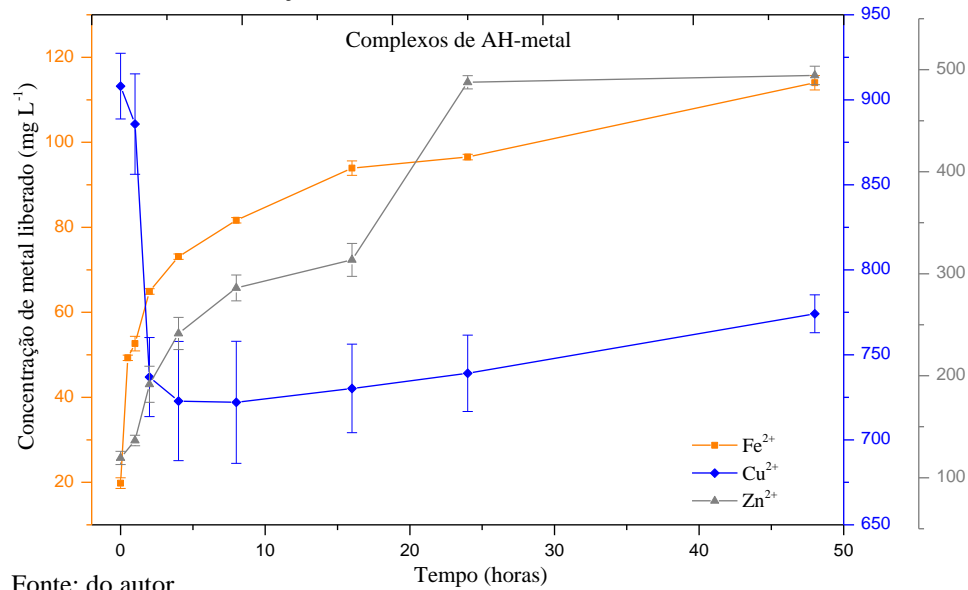
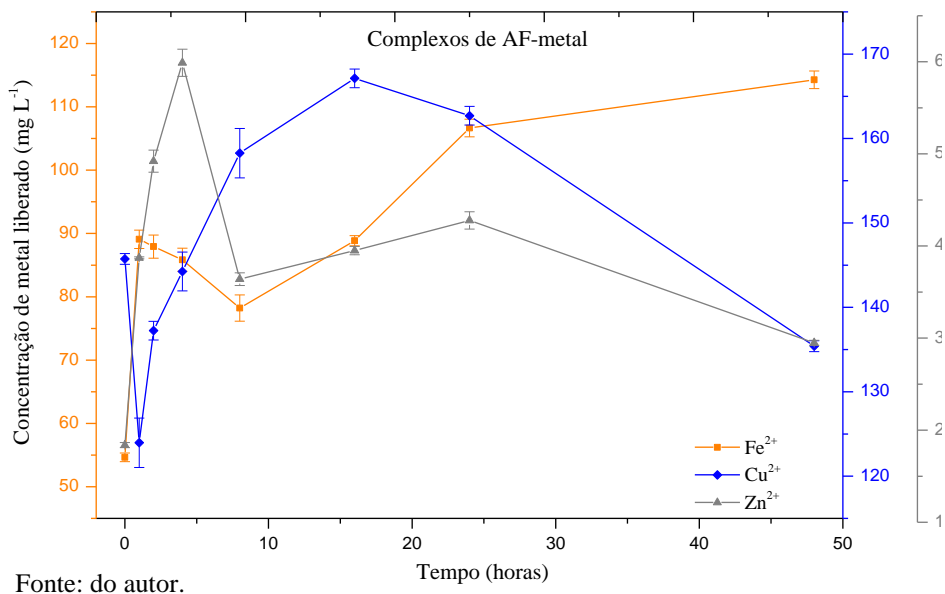


Figura 14: Complexos de Ácido Fúlvico: curvas da liberação dos micronutrientes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em solução.



Analisando as curvas apresentadas na figura 13, percebe-se que dois complexos apresentaram tendência de liberação de metais semelhantes, que foram os complexos de AH com ferro e zinco, já o complexo de cobre apresentou um comportamento de liberação diferente. Analisando também a figura 14, observa-se um comportamento distinto diante de todos os complexos analisados. Como as SHs possuem estruturas complexas, a liberação de

metais não acontece de forma tão simples, devido à uma reestruturação da conformação molecular dessas substâncias. Os metais se reorganizam na estrutura das SHs, e portanto, só serão liberados se ocorrer uma troca com um outro elemento que apresente uma afinidade maior que o metal complexado, um processo conhecido como capacidade de troca catiônica [1]. O pH é altamente influente nesse processo de liberação de metais, uma vez que ele é capaz de protonar ou desprotonar os sítios ativos das SHs [1]. Avaliando a concentração de metal liberada de acordo com a faixa de pH, o complexo que liberou maiores concentrações em relação ao tempo tanto para o Ácido Húmico quanto para o Ácido Fúlvico, foi o complexo com o cátion  $\text{Cu}^{2+}$ . As concentrações de nutrientes (metal) liberadas pelos complexos de AH-metal e AF-metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ )  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  em relação ao tempo são apresentadas nas tabelas 3 e 4.

**Tabela 3:** Concentração de metal liberado em solução em relação ao tempo. Complexos de Ácido Húmico com os metais:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

| Tempo (horas) | Concentração de metal liberada em solução dos complexos: AH- $\text{Cu}^{2+}$ , AH- $\text{Zn}^{2+}$ e AH- $\text{Fe}^{2+}$ ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) |                      |                      |                        |                       |                       |                      |                      |                      |
|---------------|--|----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|               | (mg $\text{L}^{-1}$ )  |                      |                      | (mol $\text{L}^{-1}$ ) |                       |                       | (% )                 |                      |                      |
|               | AH- $\text{Cu}^{2+}$   | AH- $\text{Zn}^{2+}$ | AH- $\text{Fe}^{2+}$ | AH- $\text{Cu}^{2+}$   | AH- $\text{Zn}^{2+}$  | AH- $\text{Fe}^{2+}$  | AH- $\text{Cu}^{2+}$ | AH- $\text{Zn}^{2+}$ | AH- $\text{Fe}^{2+}$ |
| 0             | 908,04   | 119,41               | 19,81                | 0,0142                 | $1,8 \times 10^{-03}$ | $3,5 \times 10^{-04}$ | 7,10                 | 0,90                 | 0,18                 |
| 1             | 885,72   | 136,52               | 52,63                | 0,0139                 | $2,1 \times 10^{-03}$ | $9,4 \times 10^{-04}$ | 6,95                 | 1,05                 | 0,47                 |
| 2             | 736,92   | 191,58               | 64,91                | 0,0115                 | $2,9 \times 10^{-03}$ | $1,2 \times 10^{-03}$ | 5,75                 | 1,45                 | 0,60                 |
| 4             | 722,79   | 241,42               | 73,10                | 0,0113                 | $3,7 \times 10^{-03}$ | $1,3 \times 10^{-03}$ | 5,65                 | 1,85                 | 0,65                 |
| 8             | 722,05   | 286,06               | 81,65                | 0,0113                 | $4,4 \times 10^{-03}$ | $1,5 \times 10^{-03}$ | 5,65                 | 2,20                 | 0,75                 |
| 16            | 730,23   | 313,59               | 96,53                | 0,0114                 | $4,8 \times 10^{-03}$ | $1,7 \times 10^{-03}$ | 5,70                 | 2,40                 | 0,85                 |
| 24            | 739,16   | 487,69               | 92,07                | 0,0116                 | $7,5 \times 10^{-03}$ | $1,6 \times 10^{-03}$ | 5,80                 | 3,75                 | 0,80                 |
| 48            | 774,12   | 494,38               | 114,02               | 0,0121                 | $7,6 \times 10^{-03}$ | $2,0 \times 10^{-03}$ | 6,05                 | 3,80                 | 1,00                 |
| <b>Total</b>  | <b>6219,03</b>   | <b>2270,65</b>       | <b>594,72</b>        | <b>0,097</b>           | <b>0,035</b>          | <b>0,011</b>          | <b>48,65</b>         | <b>17,50</b>         | <b>5,30</b>          |

Fonte: do autor.

% = cálculo da concentração em porcentagem do metal liberado a partir da solução do complexo analisado, com a concentração inicial de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Tabela 4: Concentração de metal liberada em solução em relação ao tempo. Complexos de Ácido Fúlvico com os metais:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

| Tempo (horas) | Concentração de metal liberada em solução dos complexos: AF-Cu <sup>2+</sup> , AF-Zn <sup>2+</sup> e AF-Fe <sup>2+</sup> (0,2 mol L <sup>-1</sup> ) |                     |                     |                        |                            |                      |                     |                     |                     |
|---------------|---|---------------------|---------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|               | (mg L <sup>-1</sup> )   |                     |                     | (mol L <sup>-1</sup> ) |                            |                      | (% )                |                     |                     |
|               | AF-Cu <sup>2+</sup>   | AF-Zn <sup>2+</sup> | AF-Fe <sup>2+</sup> | AF-Cu <sup>2+</sup>    | AF-Zn <sup>2+</sup>        | AF-Fe <sup>2+</sup>  | AF-Cu <sup>2+</sup> | AF-Zn <sup>2+</sup> | AF-Fe <sup>2+</sup> |
| 0             | 145,73  | 1,84                | 54,64               | 2,3x10 <sup>-3</sup>   | 2,8x10 <sup>-5</sup>       | 9,7x10 <sup>-4</sup> | 1,15                | 0,01                | 0,48                |
| 1             | 123,96  | 3,87                | 89,08               | 1,9x10 <sup>-3</sup>   | 5,9x10 <sup>-5</sup>       | 1,6x10 <sup>-3</sup> | 0,95                | 0,03                | 0,80                |
| 2             | 137,24  | 4,92                | 87,92               | 2,1x10 <sup>-3</sup>   | 7,5x10 <sup>-5</sup>       | 1,6x10 <sup>-3</sup> | 1,05                | 0,04                | 0,80                |
| 4             | 144,25  | 5,99                | 85,84               | 2,2x10 <sup>-3</sup>   | 9,1x10 <sup>-5</sup>       | 1,5x10 <sup>-3</sup> | 1,10                | 0,05                | 0,75                |
| 8             | 158,27  | 3,64                | 78,22               | 2,4x10 <sup>-3</sup>   | 5,5x10 <sup>-5</sup>       | 1,4x10 <sup>-3</sup> | 1,20                | 0,03                | 0,70                |
| 16            | 167,12  | 3,95                | 88,85               | 2,6x10 <sup>-3</sup>   | 6,0x10 <sup>-5</sup>       | 1,6x10 <sup>-3</sup> | 1,30                | 0,03                | 0,80                |
| 24            | 162,69  | 4,27                | 106,64              | 2,5x10 <sup>-3</sup>   | 6,5x10 <sup>-5</sup>       | 1,9x10 <sup>-3</sup> | 1,25                | 0,03                | 0,95                |
| 48            | 135,39  | 2,95                | 114,27              | 2,1x10 <sup>-3</sup>   | 4,5x10 <sup>-5</sup>       | 2,0x10 <sup>-3</sup> | 1,05                | 0,02                | 1,00                |
| <b>Total</b>  | <b>1173,72</b>  | <b>31,43</b>        | <b>705,46</b>       | <b>0,02</b>            | <b>4,8x10<sup>-4</sup></b> | <b>0,01</b>          | <b>9,05</b>         | <b>0,21</b>         | <b>6,28</b>         |

Fonte: do autor.

% = cálculo da concentração em porcentagem do metal liberado a partir da solução do complexo analisado, com a concentração inicial de 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

Analisando os dados apresentados na tabela 3 e 4, a concentração de metal liberada do complexo de Ácido Húmico e Ácido Fúlvico com cobre no tempo zero foi maior que as concentrações liberadas pelos complexos de zinco e ferro no tempo de 48 horas, resultado que pode estar atribuído a diversos fatores. O primeiro deles é o tipo de ligação, interação entre o íon metálico e a Substância Húmica, que segundo STEVENSON [14] na estrutura macromolecular das SHs os sítios ativos são originados a partir da ionização de grupos carboxílicos e fenólicos, o que concede característica polieletrólítica possibilitando formar ligações de hidrogênio com as águas de hidratação de cátions metálicos, e interações eletrostáticas como as de Van der Waals. Os grupos fenólicos e carboxílicos presentes nas estruturas das SHs, permitem a formação de ligações químicas simples e também mais complexas como as polidentadas, produzindo os quelatos. Outro fator que pode estar relacionado é a troca catiônica entre os íons cobre complexados com as frações húmicas e os íons potássio presentes na solução tamponante. Segundo ROCHA et al [56] poucos são os estudos que abordam a complexação e competição entre macro e micronutrientes em solos, em especial contendo matéria orgânica na forma de Substância Húmica. Um exemplo de macronutriente dessa análise é o íon potássio presente na solução tamponante e o micronutriente é o cobre, complexado com os ácidos Húmico e Fúlvico. Em uma outra hipótese, de acordo com SILVA e MENDONÇA [57] a solubilidade do complexo é determinada pela relação SH/metal, quando esta relação é alta, o complexo é solúvel em água

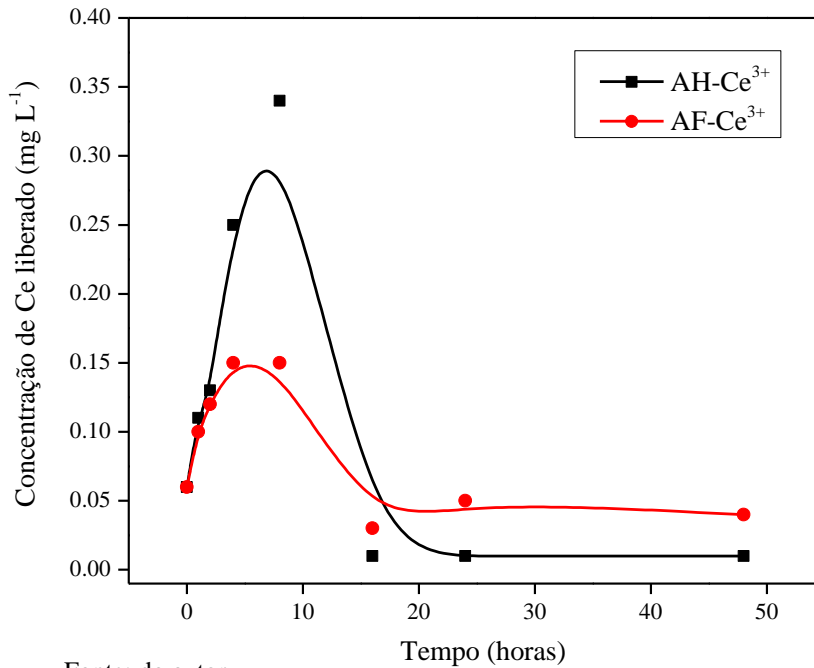
e quanto maior for a solubilidade maior será a liberação de íons metálicos em solução. A ordem de afinidade pode ser explicada em função da seletividade relativa para os cátions metálicos, a qual é relatada por Pearson, onde o cátion metálico  $\text{Cu}^{2+}$  é um ácido de caráter mole, e as SHs extraídas no presente trabalho possuem característica de dureza devido aos grupos oxigenados em sua estrutura, conforme discutido anteriormente.

Avaliando os complexos formados como possíveis formulações para fertilizantes a ser comercializada no futuro, segundo SHAVIV [23] uma possibilidade de melhorar a eficiência da utilização dos nutrientes e ao mesmo tempo reprimir os impactos ambientais ocasionados por sua utilização, seria a utilização de fertilizantes de liberação lenta/controlada. Em relação às concentrações de metais liberados em solução apresentados nas figuras 13 e 14, também nas tabelas 3 e 4, os complexos que atingiram o tempo de equilíbrio mais rapidamente e com isso uma liberação mais rápida, foram o  $\text{AH-Cu}^{2+}$  e  $\text{AF-Cu}^{2+}$ . Segundo a Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO) [58] fertilizantes que retardam o tempo de absorção, aumentando a disponibilidade de nutrientes para as plantas se comparado a um convencional, é considerado de liberação lenta ou controlada. Também segundo a AAPFCO, o enquadramento de um fertilizante de liberação lenta/controlada necessita em atender os seguintes requisitos: em temperatura ambiente, não mais que 15% dos nutrientes devem ser liberados em um período de até 24 horas; durante um período de até 28 dias a liberação de nutrientes não pode ultrapassar os 75%; a liberação de nutrientes deve obedecer a um estado de equilíbrio dinâmico. Analisando os dados apresentados nas tabelas 3 e 4, o único complexo que aparentemente atenderiam esses requisitos seriam os complexos de  $\text{AH-Fe}^{2+}$ , ou seja, ele poderia ser considerado um fertilizante de liberação lenta/controlada. As SHs e a sua capacidade de complexar espécies químicas como os metais, além de tornarem fertilizantes contendo os nutrientes essenciais as plantas, melhoram a qualidade dos solos, incorporando matéria orgânica ao mesmo. Analisando os dados apresentados nas tabelas 4 e 5, um fator importante a ser discutindo foi o melhor desempenho do Ácido Fúlvico para liberação lenta de metais, onde a concentração de nutriente liberado em solução do complexo de  $\text{AF-Fe}^{2+}$  foi semelhante ao do  $\text{AH-Fe}^{2+}$ . Os complexos de  $\text{AF-Cu}^{2+}$  e  $\text{AF-Zn}^{2+}$  liberaram concentrações de metais em solução menores se comparado a fração de Ácido Húmico, fator que pode estar relacionado a menor quantidade de grupos alifáticos na estrutura do Ácido Fúlvico e por apresentar maior quantidade de grupos oxigenados como os carboxílicos e fenólicos em sua estrutura.

## 5.6 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-OES)

A avaliação da capacidade de liberação dos complexos com o cátion  $\text{Ce}^{3+}$  seguiu os mesmos procedimentos adotados para a liberação dos metais analisados por espectroscopia de absorção atômica com chama. As curvas que representam a concentração de metal liberado em solução estão apresentadas na figura 15.

Figura 15: Complexos dos ácidos Húmico e Fúlvico: curvas da liberação do micronutriente  $\text{Ce}^{3+}$  em solução.

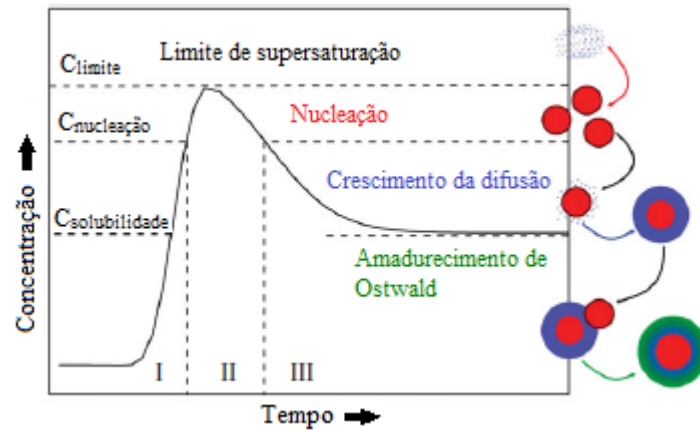


Fonte: do autor.

Analisando as curvas de liberação apresentada na figura 15, de acordo com a literatura os complexos com o cátion  $\text{Ce}^{3+}$  apresentaram a liberação do metal relacionada ao modelo coloidal de La Mer, um conceito de nucleação instantânea conhecida por “burst nucleation”. Os primeiros esforços de pesquisa associados à formação de partículas monodispersas coloidais foram realizados na década de 1940. La Mer e colegas de trabalho revelaram que uma pequena explosão de nucleação seguida de crescimento controlado lento, sem que ocorram nucleações posteriores, é essencial para produzir colóides com uma distribuição estreita de tamanho [75, 76, 77]. De acordo com o modelo de La Mer, toda a nucleação e o

processo de crescimento podem ser divididos em três fases: uma de pré-nucleação, seguida da nucleação e por último o crescimento, como mostra a figura 16.

Figura 16: Ilustração do modelo de crescimento e nucleação de LaMer.



Fonte: [78].

Na primeira fase como mostra a figura 16, a concentração do soluto aumenta gradualmente, até atingir o ponto de supersaturação. Se não houver sementes (como partículas de poeira ou pequenos cristallitos), características da nucleação heterogênea, somente a nucleação homogênea será possível. No entanto, uma vez que a barreira energética para a iniciação de um evento de nucleação homogênea é consideravelmente alta, a concentração do soluto pode aumentar ainda mais (fase II). Na fase II, a supersaturação atinge finalmente um valor crítico, que significa que o sistema contém energia suficiente para acontecer. Portanto a nucleação homogênea durante toda a solução reacional pode ocorrer a qualquer momento. Eventualmente, um grande número de núcleos são formados simultaneamente em um processo que pode ser descrito como uma “explosão” de nucleação. Como consequência, a concentração do soluto cai drasticamente abaixo de um ponto onde nenhuma nucleação adicional é possível. Na fase III, a nucleação é efetivamente interrompida e as partículas mantêm-se crescendo enquanto a solução estiver supersaturada. Uma vez que a concentração do soluto é esgotada, ocorre o amadurecimento de Ostwald, onde partículas menores redissolvem-se e depositam-se em bases termodinamicamente mais estáveis, formando partículas maiores e como consequência diminui a quantidade de partículas do sistema. [78].

Analisando as curvas apresentadas na figura 15, percebe-se que dois complexos analisados apresentaram uma tendência de liberação semelhante, onde o complexo de AH-

Ce<sup>3+</sup> liberou maiores quantidades de nutrientes em relação ao tempo. Avaliando as curvas de liberação dos complexos com o cátion Ce<sup>3+</sup> com as curvas de liberação dos outros complexos analisados por absorção atômica representados nas figuras 13 e 14, os complexos que liberaram maiores quantidades de nutrientes em solução em relação ao tempo continuaram sendo os complexos de AH e AF com o cátion Cu<sup>2+</sup>. As concentrações de metal liberados pelos complexos de AH-Ce<sup>3+</sup> e AF-Ce<sup>3+</sup> (0,2 mol L<sup>-1</sup>) em relação ao tempo são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Concentração de metal liberada em solução em relação ao tempo. Complexos dos ácidos Húmico e Fúlvico com o cátion Ce<sup>3+</sup>.

| Tempo (horas) | Concentração de metal liberada em solução dos complexos: AH-Ce e AF-Ce (0,2 mol L <sup>-1</sup> ) |                     |                            |                            |                            |                            |
|---------------|---|---------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|               | (mg L <sup>-1</sup> )   |                     | (mol/L)                    |                            | (%)                        |                            |
|               | AF-Ce <sup>3+</sup>   | AH-Ce <sup>3+</sup> | AF-Ce <sup>3+</sup>        | AH-Ce <sup>3+</sup>        | AF-Ce <sup>3+</sup>        | AH-Ce <sup>3+</sup>        |
| 0             | 0,06  | 0,06                | 4,3x10 <sup>-7</sup>       | 4,3x10 <sup>-7</sup>       | 2,1x10 <sup>-4</sup>       | 2,1x10 <sup>-4</sup>       |
| 1             | 0,10  | 0,11                | 7,1x10 <sup>-7</sup>       | 7,8x10 <sup>-7</sup>       | 3,5x10 <sup>-4</sup>       | 3,9x10 <sup>-4</sup>       |
| 2             | 0,12  | 0,13                | 8,6x10 <sup>-7</sup>       | 9,3x10 <sup>-7</sup>       | 4,3x10 <sup>-4</sup>       | 4,6x10 <sup>-4</sup>       |
| 4             | 0,15  | 0,25                | 1,1x10 <sup>-6</sup>       | 1,8x10 <sup>-6</sup>       | 5,5x10 <sup>-4</sup>       | 9,0x10 <sup>-4</sup>       |
| 8             | 0,15  | 0,34                | 1,1x10 <sup>-6</sup>       | 2,4x10 <sup>-6</sup>       | 5,5x10 <sup>-4</sup>       | 1,2x10 <sup>-3</sup>       |
| 16            | 0,03  | 0,01                | 2,1x10 <sup>-7</sup>       | 7,1x10 <sup>-8</sup>       | 1,0x10 <sup>-4</sup>       | 3,5x10 <sup>-5</sup>       |
| 24            | 0,05  | 0,01                | 3,6x10 <sup>-7</sup>       | 7,1x10 <sup>-8</sup>       | 1,8x10 <sup>-4</sup>       | 3,5x10 <sup>-5</sup>       |
| 48            | 0,04  | 0,01                | 2,8x10 <sup>-7</sup>       | 7,1x10 <sup>-8</sup>       | 1,4x10 <sup>-4</sup>       | 3,5x10 <sup>-5</sup>       |
| <b>Total</b>  | <b>0,7</b>  | <b>1,19</b>         | <b>5,1x10<sup>-6</sup></b> | <b>6,5x10<sup>-6</sup></b> | <b>2,5x10<sup>-3</sup></b> | <b>3,3x10<sup>-3</sup></b> |

Fonte: do autor.

% = cálculo da concentração em porcentagem do metal liberado a partir da solução do complexo analisado, com a concentração inicial de 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

Nos dados apresentados na tabela 5, à concentração de metal liberada de ambos os complexos foram muito semelhantes, isto mostra a semelhança na estrutura química dessas duas frações húmicas. Comparando os resultados da tabela 5 com os resultados apresentados na tabela 3 e 4, o complexo que atingiu o tempo de equilíbrio mais rapidamente e com isso uma liberação de nutriente mais rápida, foi o complexo AH-Cu<sup>2+</sup> e AF-Cu<sup>2+</sup>, como já foi explicado no item 5.5. Analisando a tabela 5, apesar dos complexos apresentarem uma liberação lenta de metal em relação ao tempo, essa liberação não apresentou um estado de equilíbrio dinâmico, como mencionado anteriormente no item 5.5, sobre requisitos que um fertilizante precisa atender para ser considerado de liberação lenta/controlada.

De acordo com os dados apresentados nas tabelas 3, 4 e 5 e avaliando as curvas que representaram as concentrações de metal liberadas em solução em função do tempo, uma ordem de liberação desses nutrientes (cátions metálicos) em solução pode ser estabelecida na sequência do menor para o maior:  $Ce^{3+} < Fe^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$ .

## 5.7 MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA AOS ENSAIOS DE LIBERAÇÃO

O modelo semi-empírico de Korsmeyer Peppas foi aplicado às curvas de liberação dos complexos das frações húmicas com os metais, visando elucidar que tipo de mecanismo que rege o sistema de liberação destes nutrientes.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n$$

Onde:

K: constante de liberação que incorpora características estruturais e geométricas do mecanismo;

n: expoente de liberação que de acordo com o valor numérico que assume, caracteriza o mecanismo de liberação dos nutrientes.

Esta equação geralmente é utilizada para interpretar e descrever a liberação de compostos quando o mecanismo que prevalece não é bem conhecido ou resulta da combinação de dois processos aparentemente independentes. Um devido ao transporte do nutriente que obedece às leis de Fick ou transporte Fickiano, e outro não Fickiano, consequência dos fenômenos de inchamento/relaxamento da matriz polimérica (expansão dinâmica), na qual envolve a transição de um estado semi-rígido a outro mais flexível, chamado transporte Caso-II. []. A análise do modelo foi feita em função dos valores obtidos



das regressões lineares dos tratamentos, sendo possível determinar a constante de liberação (K) e o valor de expoente de liberação (n).

Os resultados das análises do modelo matemático aplicado às curvas de liberação dos cátions metálicos em solução estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Valores da constante de liberação (k), expoente de liberação (n) e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos a partir das curvas de liberação dos cátions metálicos em solução.

| <b>Amostras</b> | <b>Constante de liberação (K)</b> | <b>Expoente de liberação (n)</b> | <b>Coefficiente de correlação (<math>R^2</math>)</b> |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|
| <b>AH-Fe</b>    | $2,33 \times 10^{-3}$             | 0,18                             | 0,97   |
| <b>AH-Zn</b>    | $2,96 \times 10^{-3}$             | 0,33                             | 0,95   |
| <b>AH-Cu</b>    | $6,86 \times 10^{-2}$             | -0,02                            | 0,03   |
| <b>AH-Ce</b>    | $3,43 \times 10^{-4}$             | -0,85                            | 0,44   |
| <b>AF-Fe</b>    | $5,73 \times 10^{-3}$             | 0,06                             | 0,29   |
| <b>AF-Zn</b>    | $5,44 \times 10^{-4}$             | -0,08                            | 0,11   |
| <b>AF-Cu</b>    | $8,78 \times 10^{-3}$             | 0,04                             | 0,17   |
| <b>AF-Ce</b>    | $2,22 \times 10^{-5}$             | -0,34                            | 0,40   |

Fonte: do autor.

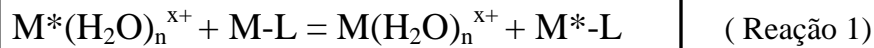
Valores específicos de expoente de liberação foram determinados por KORSMEYER-PEPPAS, que foram:  $n < 0,43$  indicam que o mecanismo que controla a liberação do metal no sistema polimérico é a difusão pura (difusão Fickiana clássica). Quando  $n > 0,85$ , a equação corresponde à liberação modificada por mecanismo de transporte de Caso II, ou seja, pelo fenômeno de intumescimento do polímero (relaxamento da matriz polimérica). Outros valores de n ( $0,43 < n < 0,85$ ) indicam que o mecanismo que controla a liberação do metal é por transporte anômalo, ou seja, uma combinação dos dois mecanismos de difusão e de transporte de Caso II. [79,80,81,82]

Os valores de expoente de liberação apresentados na tabela 6, foram menores que 0,43, indicando que o mecanismo de liberação que controla o sistema é por difusão Fickiana. Observando os valores da constante de liberação (K) apresentados na tabela 6, pode-se concluir que quanto maior for o valor dessa constante, mais rápida será a liberação do metal no meio tamponante utilizado, o que se aplica apenas para os complexos de AH-Fe<sup>2+</sup> e AH-

$Zn^{2+}$ , estes que a liberação de metais em solução, obedeceu a um estado de equilíbrio dinâmico.

Analisando as tabelas 3, 4 e 5, pode-se observar que os complexos com o cátion  $Cu^{2+}$  foram os que liberaram concentração de metal em solução mais rapidamente, como já foi discutido no item 5.5 . O que pode estar relacionado com esse comportamento de liberação para o complexo com o cátion  $Cu^{2+}$  é o chamado “burst effect”, que ocorre quando uma quantidade inicial do metal resulta da liberação imediata motivada ou pela liberação do metal existente à superfície do sistema matricial ou também por alterações que se verificam na estrutura do sistema com consequente liberação imediata do metal, seguida de liberação mais lenta. Este modelo matemático que foi utilizado, é geralmente utilizado para descrever a liberação de compostos quando o mecanismo que prevalece não é bem conhecido. Porém na prática, é difícil obter uma maneira de liberação ideal, onde a liberação controlada apresente um perfil de liberação de ordem zero, possibilitando que a velocidade de difusão do metal ocorra do interior para o exterior da matriz, em uma velocidade menor que a respectiva velocidade de dissolução, formando uma solução que permita a liberação constante do metal [79]. A aplicação deste modelo apresenta limitações, devido aos poucos fatores de ajuste ao modelo, o que pode ser observado na tabela 6 para todos complexos analisados os únicos complexos que se encaixaram neste modelo foram os de AH- $Fe^{2+}$  e AH- $Zn^{2+}$ . Esse fator pode estar atribuído a o estado de equilíbrio dinâmico da liberação de metal em solução, comportamento observado somente para os complexos de Ácido Húmico com os cátions  $Fe^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ .

Geralmente os cátions metálicos que se ligam mais fortemente a matéria orgânica, tendem também a ser mais lentamente complexados e por consequência são liberados mais lentamente, apresentando a dissociação da superfície mais lenta do que o processo de adsorção, como pode ser observado nos ensaios de liberação. A liberação lenta é característica de complexos multidentados, formados por cátions fortemente complexados, onde uma grande energia de ativação pode ser necessária para quebrar a ligação metal-ligante desses complexos. O comportamento dos complexos metal-superfície é um fator determinante de quão móvel e disponível o metal estará. A complexidade da superfície-metal pode ser descrita pela taxa a qual os íons metálicos ligados trocam com os íons metálicos do mesmo elemento presente em solução, de acordo com a reação de auto-troca, como mostra a reação 1:



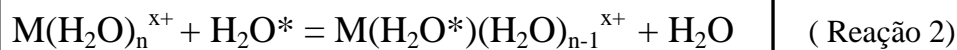
Onde:

$M^*$  = indicam os íons metálicos presentes em solução;

$M$  = indicam os íons metálicos complexados;

$L$  = indicam a superfície adsorvente.

O real processo de troca, envolve o deslocamento do metal ligado a água presente em solução com o metal ligado a superfície adsorvente. Uma estimativa do tempo necessário para que essa troca seja feita, é a partir da taxa de troca água-água conhecida para o cátion metálico de interesse, como mostra a reação 2:



Onde:

$H_2O^*$  = água de coordenação.

Este princípio se aplica a qualquer cátion metálico, o que determina essa capacidade de troca, mais do que o tipo de superfície adsorvente, é o raio, a carga e as propriedades eletrônicas do cátion metálico. O íon  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  apresenta um taxa de troca relativamente rápida para um pequeno cátion divalente, o que pode estar atribuído à distorção na sua geometria. Complexos hexacoordenados de  $Cu^{2+}$ , costumam desviar-se da geometria octaédrica e também da geometria tetraédrica, apresentando assim distorções tetragonais, conhecida por distorção Jahn-Teller, portanto as águas de coordenação nas posições axiais

podem sair mais facilmente. Este fato pode explicar o alto grau de instabilidade dos complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  com as frações húmicas. Existem dois tipos de locais de coordenação nos complexos hexacoordenados distorcidos tetragonalmente, que são o axial e o equatorial. As águas de coordenação na posição axial são ligadas fracamente ao cátion  $\text{Cu}^{2+}$  através de uma ligação bastante longa e, portanto, possuem maior facilidade em serem substituídas. Já as águas localizadas nas posições equatoriais, são fortemente ligadas e a troca ocorre mais lentamente com outros ligantes. Geralmente, qualquer complexo metálico que é distorcido por efeitos d-orbital pode exibir esse comportamento complicado [83].

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e de acordo com a literatura foi possível concluir que o Ácido Fúlvico foi à fração húmica que apresentou um maior caráter ácido, consequente maior quantidade de grupos oxigenados em sua estrutura, como o carboxílico e fenólico, estes que são os principais responsáveis pela capacidade de complexação com os íons metálicos. Estes resultados obtidos estão de acordo com a literatura, em que afirma que a fração húmica que é realmente mais ácida, mais aromática é o Ácido Fúlvico, e por mais sutil que a diferença entre os resultados obtidos para as duas frações e seus respectivos complexos seja, a diferença existe e não pode ser ignorada. Contudo, foi possível concluir que as Substâncias Húmicas possuem realmente uma capacidade de interagir com os íons metálicos para formar complexos organominerais de diferentes estabilidades e características estruturais, sendo capazes de até mesmo controlar a disponibilidade de nutrientes para as plantas, realizando uma liberação controlada ao longo do tempo, atendendo os requisitos necessários para o enquadramento como fertilizantes de liberação lenta/controlada.

## REFERÊNCIAS

- [1] MELO, C. A. **Desenvolvimento de sistema polimérico a base de turfas e Substâncias Húmicas para a liberação lenta de nutrientes para plantas**. 2014. [116f]. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, 2014.
- [2] BRASIL. **Instrução normativa nº 23 de 31 de agosto de 2005**. Aprovar as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura, conforme anexos a esta instrução normativa. Brasília, Brasil, 2005.
- [3] PICCOLO, A. Humus and soil conservation. In: PICCOLO, A. **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**. Elsevier Science, Amsterdam, 1996, p. 225–264.
- [4] BRUN, G., **Pouvoir complexant des matières humiques effect sur l' alimentation minerale des vegetaux**. Thèse (doctorat), Institut National Polytechnique de Toulouse, Specialite: Traitement des matieres premieres vegetales, Toulouse, France, 1993.
- [5] XUDAN, X. The effect of foliar application of fulvic acid on water use, nutrient uptake and yield in wheat. **Australian Journal of Agricultural Research**, v. 37, 1986, p. 343-350.
- [6] CLEMENS, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. **Biochimie**, v. 88, 2006, p. 1707–1719.
- [7] EI-RAMADY, H. R. H. **A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil/plant environmental**. Dissertation (Doktor der Naturwissenschaften), Julius Kühn-Institut, Technische Universität Carolo-Wilhelminazü Braunschweig, 2008.
- [8] BOURLEGAT, F. M. L. **Disponibilidade de metais em amostras de fofogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2010.
- [9] TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, v. 267, 2004, p. 191-206.

- [10] SERRA, O.A. Rare earths: Brazil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, 2011, p. 811-812.
- [11] SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F. et al. Fertilidade do solo. Viçosa, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2007.
- [12] SOUSA, D. M. G.; MIRANDA, L.N.; OLIVEIRA, S.A. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R. f. et al. Fertilidade do solo. Viçosa, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p.205-274, 2007.
- [13] ABATE, G. **Isolamento, purificação e estudos de complexação de Substâncias Húmicas**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1998.
- [14] STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2 ed., New York: John Wiley, 1994.
- [15] INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY – IHSS. Este site fornece informações sobre a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, seus produtos e serviços. Disponível em: <<http://www.humicsubstances.org>>. Acesso em: 30 maio. 2015.
- [16] PICCOLO, A.; CAMPANELLA, L.; TETRONIO, B, M. Carbon-13 nuclear magnetic resonanc spectra of soil humic substances extracted by different mechanisms. **Soil Sci. Am. J**, v. 54, 1990, p. 750-756.
- [17] MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. Química e mineralogia do solo. Viçosa, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2009.
- [18] CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Seropédica e Campo dos Goytacazes, ed. UENF e UFRRJ, 2005.
- [19] KONONOVA, M. M. **Matéria orgânica del suelo; su naturaleza, propiedades y métodos de invertigación**. Barcelona, ed. Oikos-Tau, 1982.
- [20] VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. Effect of humic acid on invertase synthesis in roots of higher plants. **Soil Biology Biochemistry**, v.11, 1979, p.247-252.

- [21] CHEN, Y.; AVIAD, T. Effects of humic substances on plant growth. In: MaCCARTHY, P. et al. Humic substances in soil and crop sciences: selected readings. Madison, **American Society of America**, 1990.
- [22] BROWNELL, J. R. et al. Crop responses from two new leonardite extracts. **Science Total Environmental**, v. 62, 1987, p.492-499.
- [23] SHAVIV, A. Advances in controlled-released fertilizers. **Advances in Agronomy**, v. 71, 2000, p. 1-49.
- [24] CARLETTI, P. et al. Structural characterization of humic-like substances with conventional and surface-enhanced spectroscopic techniques. **Journal of Molecular Structure**, v. 982, 2010, p. 169-175.
- [25] FERRARI, E. et al. DRIFT and HR MAS NMR characterization of humic substances from a soil treated with different organic and mineral fertilizers. **Journal of Molecular Structure**, v. 998, 2011, p. 216-224.
- [26] MAO, J.; CHEN, N.; CAO, X. Characterization of humic substances by advanced solid state NMR spectroscopy: demonstration of a systematic approach. **Organic Geochemistry**, v. 42, 2011, p. 891- 902.
- [27] SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, 1993, p. 29-30.
- [28] HAYES, M. H. B. et al. The search for structure: setting the scene. In: HAYES, M. H. B. MaCCARTHY, P., MALCOLM, R. L. **Ed. Humic substances II: In search of structure**. Chichester: John Wiley, 1989.
- [29] FRUND, R. et al. Recent advances in the spectroscopic characterization of soil humic substance and their ecological relevance. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v.157, 1994, p.175- 186.
- [30] SCHNITZER, M.; SCHULTEN, H. R. The analysis of soil organic matter by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Soil Science Society American Journal**, v.56, 1992, p.1811-1817.
- [31] CANELLAS, L. P.; FAÇANHA, A. R. Chemical nature of soil humified fractions and their bioactivity. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, 2004, p. 233-240.



- [32] PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 75, 2002, p. 57-134.
- [33] GHABBOUR, E. A.; DAVIES, G.; CHEMISTRY, R. S. O. **Humic substances: structures, models and functions**. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2001.
- [34] KULIKOVA, N.; PERMINOVA, I. Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure. **Environmental Science & Technology**, v. 36, 2002, p. 3720-3724.
- [35] SEGNINI, A. et al. Characterization of peatland soils from the High Andes through C-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, 2013, p. 673- 679.
- [36] SEGNINI, A. et al. Spectroscopic assessment of soil organic matter in wetlands from the High Andes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 74, 2010, p. 2246-2253.
- [37] GARCIA-MINA, J.; ANTOLIN, M.; SANCHEZ-DIAZ, M. Metal-humic complexes and plant micronutrient uptake: a study based on different plant species cultivated in diverse soil types. **Plant and Soil**, v. 258, 2004, p. 57-68.
- [38] CURIE, C.; BRIAT J. F. Iron transport and signaling in plants. **Annu. Rev. Plant Biol**, v. 54, 2003, p.183-206.
- [39] AIVA, A. K.; OBREZA, T. A. By-product iron-humate increases tree growth and fruit production of orange and grapefruit. **Hortscience**, v. 33,1998, p. 71-74.
- [40] LOPEZ-RAVO, S. et al. A.Synthesis and Chemical Characterization of the Novel Agronomically Relevant Pentadentate Chelate 2-(2-((2-Hydroxybenzyl)amino)ethylamino)-2-(2-hydroxyphenyl)acetic Acid (DCHA). **J. Agric. Food Chem**, v. 58, 2010, p. 7908-7914.
- [41] YLIVAINIO, K. Effects of iron(III)chelates on the solubility of heavy metals in calcareous soils. **Environm. Pollut**, v. 158, 2010, p. 3194-3200.
- [42] ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C. W. A. Phytoextraction of Lead from Soil from a Battery Recycling Site: The Use of Citric Acid and NTA.Water. **Air. Soil Pollut**, v. 211, 2010, p. 113–120.

- [43] KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3 ed., Boca Raton, CRC, 1985.
- [44] SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. 1 ed., United States of American, Academic Press, 1999.
- [45] LITVIN, V. A.; MINAEV, B. F. The size-controllable, one-step synthesis and characterization of gold nanoparticles protected by synthetic humic substances. **Materials Chemistry and Physics**, v. 144, 2014, p. 168-178.
- [46] LITVIN, V. A.; GALAGAN, R. L.; MINAEV, B. F. Kinetic and mechanism formation of silver nanoparticles coated by synthetic humic substances. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 414, 2014, p. 234– 243.
- [47] PICCOLO, A.; STEVENSON, F. J. Infrared spectra of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  complexes of soil humic substances. **Geoderma**, v. 27, 1982, p. 195-208.
- [48] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5 ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 1994.
- [49] CANELLAS, L. P. **Avaliação de características físico-químicas de ácidos húmicos**. Tese (Doutorado em Ciências do Solo), Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 1999.
- [50] PRADO, A. G. S. et al. Studies on copper (II) – and zinc (II)- mixed ligand complexes of humic acid. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, 2006, p. 585–588.
- [51] KLUCAKOVA, M.; NOVACKOVA, K. Comparison of Thermal and Chemical Stability of Cu-Humic Complexes. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, 2014, p. 360–367.
- [52] MELIS, P.; CASTALDI, P. Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. **Thermochimica Acta**, v. 413, 2004, p. 209–214.

- [53] GARCIA-MINA, J.; ANTOLIN, M.; SANCHEZ-DIAZ, M. Metal-humic complexes and plant micronutrient uptake: a study based on different plant species cultivated in diverse soil types. **Plant and Soil**, v. 258, 2004, p. 57-68.
- [54] ABAT, M. et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia. **Geoderma**, v. 175, 2012, p. 58-63.
- [55] EVANGELOU, V. P. **Environmental soil and water chemistry: principles and applications**. New York, Wiley, 1998.
- [56] ROCHA, J. C. et al. Characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal species by means of competing ligand and metal exchange - an on-site approach. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, 2002, p. 799-802.
- [57] SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F et al. Fertilidade do solo. Viçosa, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2007.
- [58] ASSOCIATION OF AMERICAN PLANT FOOD CONTROL OFFICIALS. Official documents 57. West Lafayette: AAPFCO, 1997.
- [59] SCHNITZER, M. Humic Substances: Chemistry and Reactions. In: Soil Organic Matter. **Soil Science**, v. 8, 1978, p. 1-64.
- [60] SCHNITZER, M.; KODAMA, H.; RIPMEESTER, J.A. Determination of the aromaticity of humic substances by X-ray diffraction analysis. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 55, 1991, p. 745- 750.
- [61] XING, B.; CHEN, Z. Spectroscopic Evidence for condensed domains in soil organic matter. **Soil Science**, v. 164, 1999, p. 40-47.
- [62] CHEN, Z.; PAWLUK, S. Structural variation of humic acids in two sola of Alberta Mollisols. **Geoderma**, v. 65, 1995, p.173-193.
- [63] TOMAZONI, J. C.; GUIMARÃES, E. Características espectrais das frações humina e ácido húmico da matéria orgânica total dos solos da bacia do rio Passo da Pedra. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.8, 2015, p. 721-735.

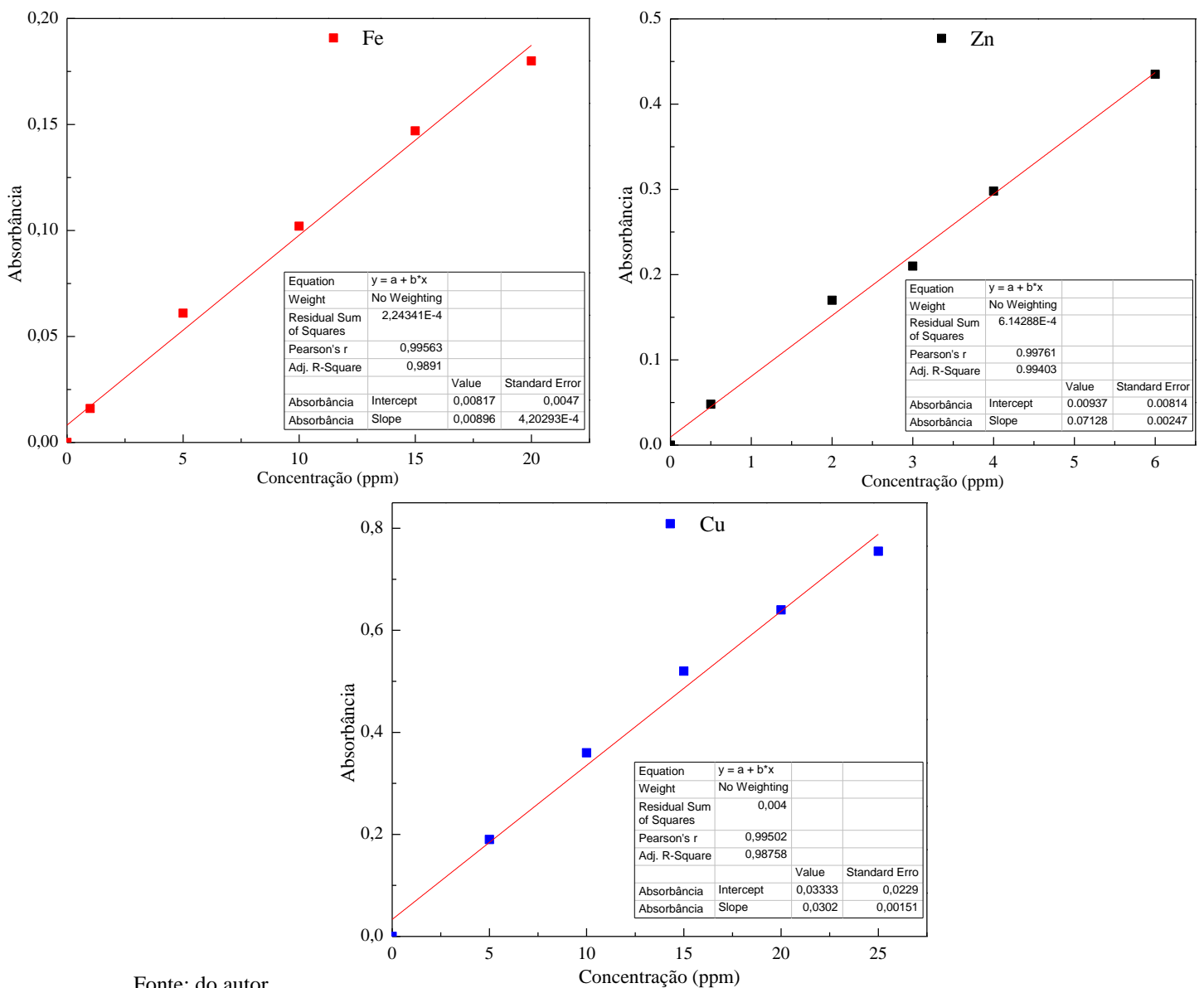
- [64] BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. **Crystal Structures Of Clay Minerals And Their XRay Identification**. Mineralogical Society, 1980.
- [65] WU, J. et al. **Long-Term Fertilization Modifies the Structures of Soil Fulvic Acids and Their Binding Capability with Al**. Plos One, v. 9, 2014.
- [66] RUPIASIH, N. N; VIDYASAGAR, P. B. Analytical study of humic acid from various sources commonly used as fertilizer: emphasis on heavy metal content. **International Journal of Design & Nature and Ecodynamics**, v. 4, 2009, p. 32–46.
- [67] XAVIER, D. M. **Caracterização físico-química dos ácidos húmicos extraídos do carvão da jazida de Candiota/RS**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Pelotas, 2010.
- [68] BUDZIAK, C.R. **Grupos ácidos e capacidade de oxidação de ácidos húmicos como método de avaliação de processos de compostagem**. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2002.
- [69] BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Quim. Nova**, v. 27, 2004, p. 399-403.
- [70] CHIEN, S. C.; HUANG, C.; WANG, M. Analytical and spectroscopic characteristics of refuse compost-derived humic substances. **International Journal of Applied Science and Engineering**, v. 1, 2003, p. 62-71.
- [71] DEIANA, S.; GESSA, C.; MANUNZA, B. Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure, and worm compost. **Soil Science**, v. 150, 1990, p. 419-424.
- [72] PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the american chemical society**, v. 85, 1963, p. 3533-3539.
- [73] WANG, N. et al. Humic acid-assisted synthesis of stable copper nanoparticles as a peroxidase mimetic and their application in glucose detection. **Journal of materials chemistry B**, v. 3, 2015, p. 7718-7723.
- [74] BRIGHENTI, C. R. G.; REIS, E. L. ; REIS, C. Características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem. **Eclet. Quím.**, v.35, 2010, p. 69-82.

- [75] SCHLADT, T. D. et al. Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment. **Dalton Trans**, v. 40, 2011, p. 6315-6343.
- [76] CHEN, K. et al. A green synthesis route for the phase and size tunability of copper antimony sulfide nanocrystals with high yield. **Nanoscale**, v. 8, 2016, p. 5146-5152.
- [77] LI, X.; ZHANG, F.; ZHAO, D. Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, 2015, p. 1346-1378.
- [78] DUNNE, P. W. et al. Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials. **The Royal Society**, v. 373, 2015.
- [79] LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, vol. 41, 2005, n. 2, abr./jun.
- [80] KORSMEYER, R. W. et al. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of pharmaceutics**, v. 15, 1983, p. 25-35.
- [81] SIEPMANN, J.; PEPPAS, N. A. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 48, 2001, p. 139–157.
- [82] GRILLO, R. et al. Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquatherbicide: An environmentally safer alternative for weed control. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, 2014, p 163–171.
- [83] McBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soil**. New York, Oxford University Press, 1994.
- [84] RODRIGUES, M. N. B. **Paulo Coelho em suma**. Brasília, Ed. Thesaurus, 1998.

## APÊNDICE

### CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS) PARA ANÁLISE DOS COMPLEXOS DE ÁCIDO HÚMICO

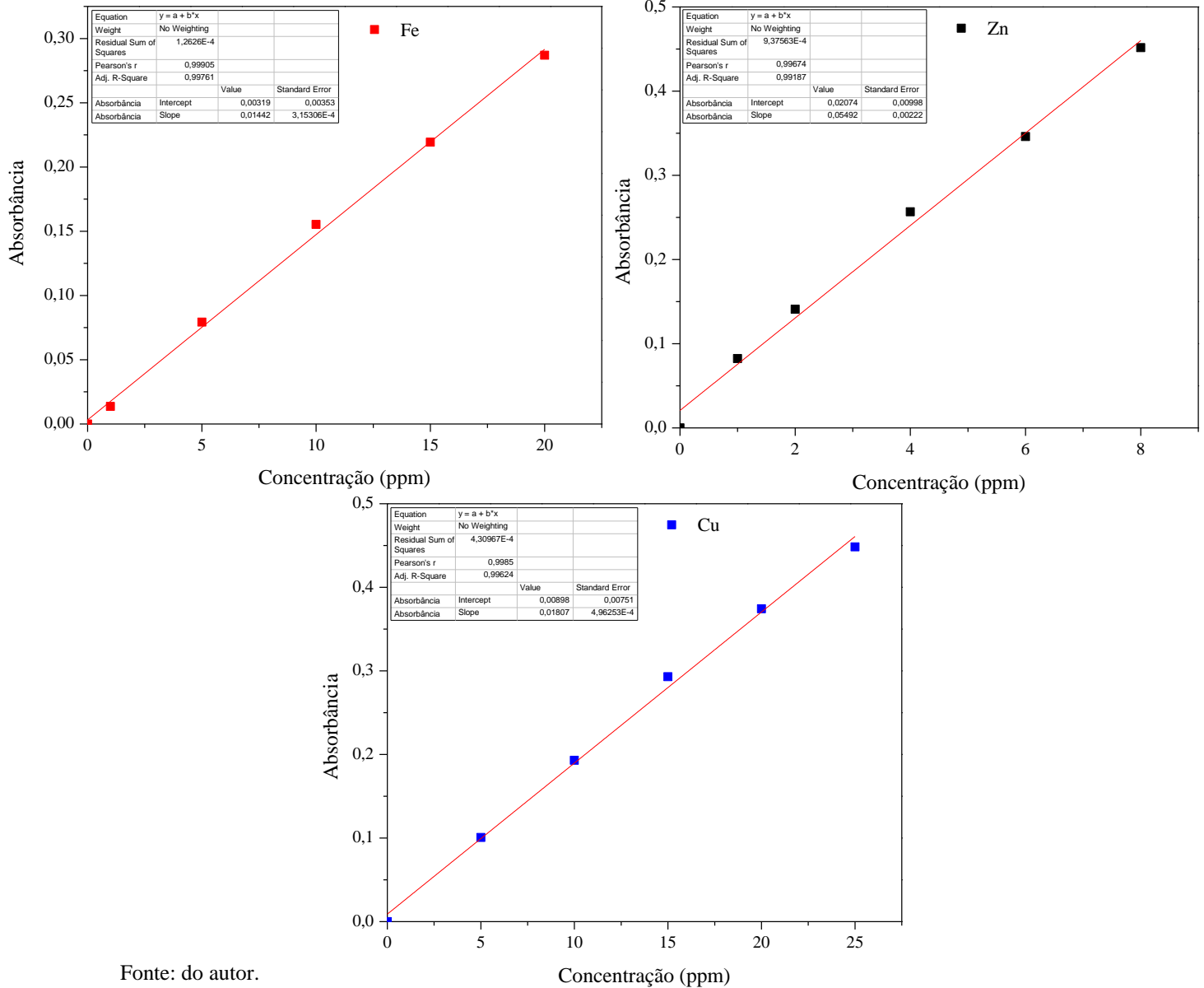
Figura 17: Curvas de calibração: (a) solução padrão de ferro; (b) solução padrão de zinco; (c) solução padrão de cobre.



Fonte: do autor.

CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS) PARA ANÁLISE DOS COMPLEXOS DE ÁCIDO FÚLVICO

Figura 18: Curvas de calibração: (a) solução padrão de ferro; (b) solução padrão de zinco; (c) solução padrão de cobre.



Fonte: do autor.

## LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Os limites de detecção e quantificação obtidos foram determinados a partir das dez leituras realizadas do branco, desvio padrão e coeficiente angular de cada amostra de complexo analisada por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS). Os resultados estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Valores obtidos para os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) a partir das curvas de calibração de cada complexo organomineral analisado.

| <b>Amostra</b> | <b>Limite de detecção (LD)</b> | <b>Limite de quantificação (LQ)</b> |
|----------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| AH-Fe          | 0,2340                         | 0,7803                              |
| AH-Zn          | 0,0266                         | 0,0887                              |
| AH-Cu          | 0,0628                         | 0,2094                              |
| AF-Fe          | 0,1911                         | 0,6371                              |
| AF-Zn          | 0,0502                         | 0,1673                              |
| AF-Cu          | 0,1106                         | 0,3688                              |

Fonte: do autor.

## CÁLCULOS PARA DETERMINAR A CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DE CADA METAL COM AS FRAÇÕES HÚMICAS

Em relação ao rendimento da complexação dos cátions metálicos com as frações húmicas, uma diferença massa/massa foi estabelecida, onde o sobrenadante do preparo dos complexos foi analisado e depois a massa de metal detectada neste foi subtraída pela massa de metal presente na solução total, encontrando assim a massa de metal presente no sobrenadante e no precipitado e posteriormente o rendimento em porcentagem da complexação do metal foi calculado. Os dados estão apresentados na tabela 8 e 9.



Tabela 8: Rendimento final de cátion metálico complexado com Ácido Húmico.

| Massa do metal presente no sobrenadante   |                         |                         |                         | Massa do metal presente no precipitado |          |         |         |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|----------|---------|---------|
| Cu  | Zn                      | Fe                      | Ce                      | Cu                                     | Zn       | Fe      | Ce      |
| 0 g   | $4,72 \times 10^{-3}$ g | $6,43 \times 10^{-4}$ g | $9,19 \times 10^{-3}$ g | 0,1271g                                | 0,1260 g | 0,1392g | 0,2710g |
| <b>Rendimento de metal complexado %: Cu = 100; Zn = 96,4; Fe = 99,5 Ce = 96,7</b> |                         |                         |                         |  |          |         |         |

Fonte: do autor.

Tabela 10: Rendimento final de cátion metálico complexado com Ácido Fúlvico.

| Massa do metal presente no sobrenadante   |                         |                         |                         | Massa do metal presente no precipitado |         |         |         |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|---------|---------|---------|
| Cu  | Zn                      | Fe                      | Ce                      | Cu                                     | Zn      | Fe      | Ce      |
| 0 g   | $1,37 \times 10^{-4}$ g | $3,22 \times 10^{-4}$ g | $7,24 \times 10^{-3}$ g | 0,1271g                                | 0,1305g | 0,1396g | 0,2729g |
| <b>Rendimento de metal complexado %: Cu = 100; Zn = 99,8; Fe = 99,7 Ce = 97,4</b> |                         |                         |                         |  |         |         |         |

Fonte: do autor.

Ao realizar o preparo dos complexos organominerais, obteve-se para cada solução de complexo preparada a formação de sobrenadante e precipitado, sendo que estes foram utilizados para a realização dos cálculos que deram origem aos dados apresentados nas tabelas 8 e 9. A seguir é demonstrado como os cálculos foram realizados, utilizando como exemplo o complexo de Ácido Húmico com o metal zinco. O mesmo procedimento também foi adotado para os cálculos de obtenção das massas dos complexos de cobre e ferro e cério com ácido húmico e fúlvico.

A massa do reagente foi calculada de modo a preparar 10 ml de solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  como mostra a seguir:

$$\begin{array}{l}
 1^\circ) 0,2 \text{ mol} \text{ ----- } 1 \text{ L} \\
 x \text{ mol} \text{ ----- } 0,01 \text{ L} \\
 x = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 2^\circ) 1 \text{ mol} \text{ ----- } 297,49 \text{ g mol}^{-1} \\
 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ ----- } x \text{ g mol}^{-1} \\
 x = \underline{0,5949 \text{ g de Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}
 \end{array}$$

Observa-se que a massa 0,59498 g calculada não corresponde a massa atômica do metal zinco somente, sendo necessário descontar as massas atômicas dos demais elementos químicos presentes no reagente utilizado:

$$- \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 297,49 \text{ g mol}^{-1}$$

$$- \text{Zn} = 65,38 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\begin{array}{r} 0,59498 \text{ g} \text{ ----- } 297,49 \text{ g mol}^{-1} \\ x \text{ g} \text{ ----- } 65,38 \text{ g mol}^{-1} \\ x = \underline{0,1307 \text{ g de zinco presente na solução}} \end{array}$$

Cálculo da massa do metal zinco presente no sobrenadante e precipitado:

A concentração do metal liberada em solução foi obtida em ppm, então foi feita a conversão para a unidade de  $\text{g L}^{-1}$ :

$$472,806 \text{ mg L}^{-1} / 1000 = 0,472806 \text{ g L}^{-1}$$

A concentração de  $0,472806 \text{ g L}^{-1}$  obtida anteriormente está para 1 litro de solução, precisa-se saber qual o valor da concentração em 0,01 L de solução, que é referente ao volume de solução metálica de zinco preparada para a formação do complexo AH-Zn.

$$\begin{array}{r} 0,472806 \text{ g L}^{-1} \text{ ----- } 1 \text{ L} \\ x \text{ g L}^{-1} \text{ ----- } 0,01 \text{ L} \\ x = \underline{0,0047 \text{ g de zinco presente no sobrenadante}} \end{array}$$

$$0,1307 \text{ g} - 0,0047 = \underline{0,1260 \text{ g de zinco presente no precipitado}}$$

Rendimento de metal complexado:

0,1307g ----- 100 %

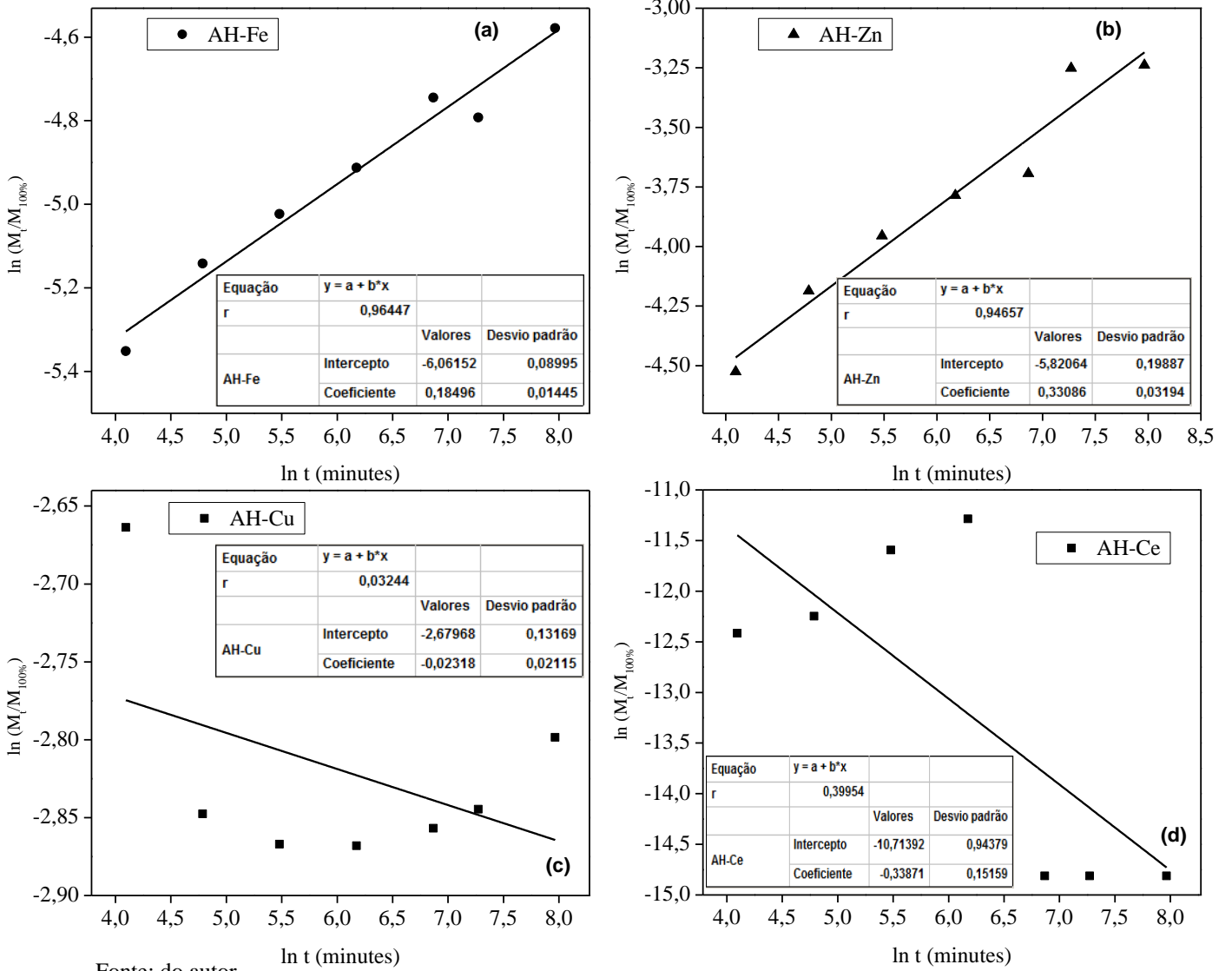
0,1260 g ----- x %

$$\underline{x = 96,4 \%}$$

É possível observar através dos dados apresentados nas tabelas 9 e 10, que ambos os complexos obtiveram um alto valor de rendimento, o que prova a eficiência da complexação de Substâncias Húmicas com os metais.

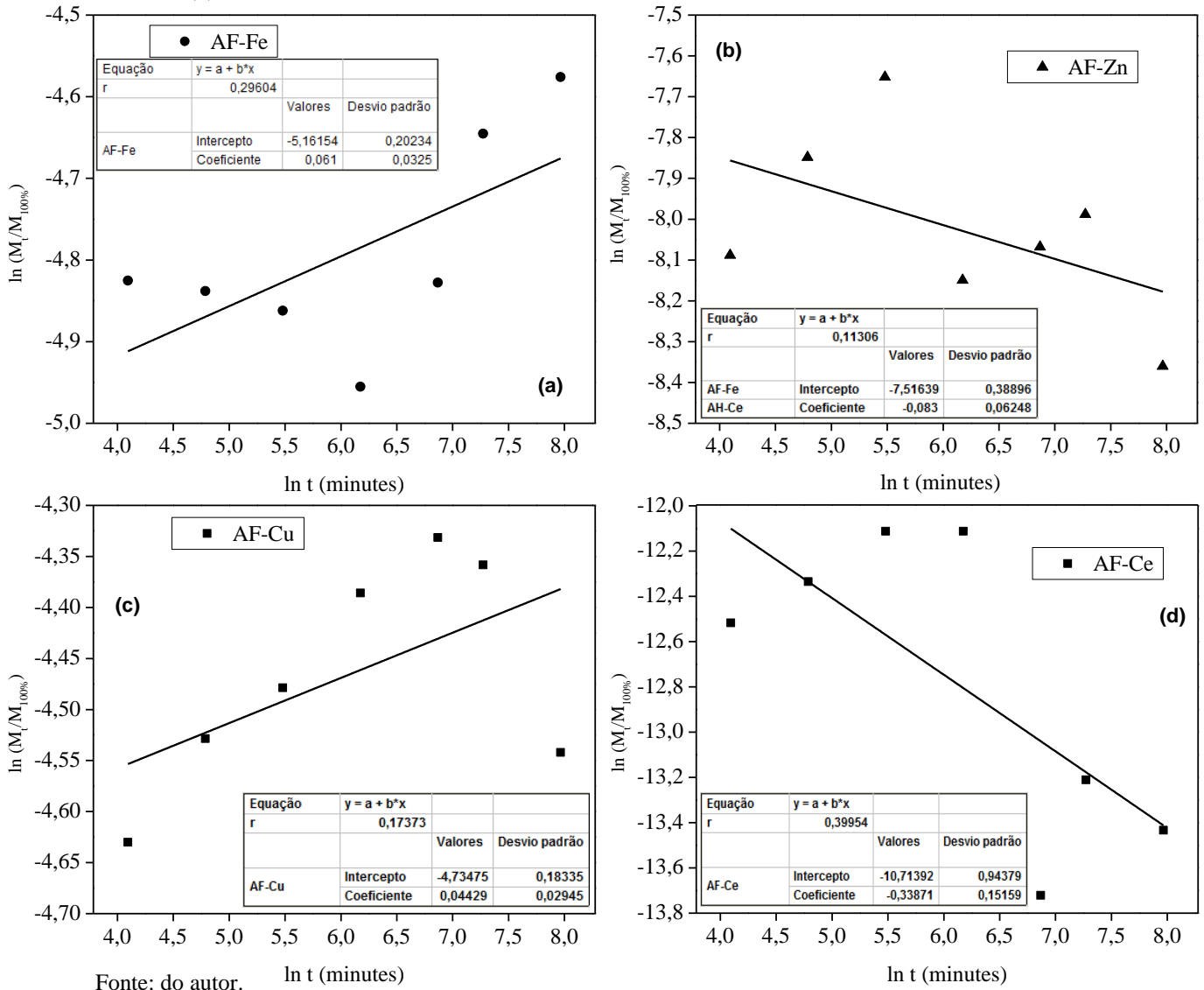
GRÁFICOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA AOS ENSAIOS DE LIBERAÇÃO

Figura 19: Resultados obtidos da análise do modelo matemático Korsmeyer-Peppas: (a) AH-Fe<sup>2+</sup>; (b) AH-Zn<sup>2+</sup>; (c) AH-Cu<sup>2+</sup>; (d) AH-Ce<sup>3+</sup>.



Fonte: do autor.

Figura 20: Resultados obtidos da análise do modelo matemático Korsmeyer-Peppas: (a) AF-Fe<sup>2+</sup>; (b) AF-Zn<sup>2+</sup>; (c) AF-Cu<sup>2+</sup>; (d) AF-Ce<sup>3+</sup>.



CÁLCULOS PARA DETERMINAR OS VALORES DAS CONSTANTES DE LIBERAÇÃO (K), EXPOENTE DE LIBERAÇÃO (N) E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R<sup>2</sup>), APRESENTADOS NA TABELA 6

Como já foi mencionado no item 6, o modelo semi-empírico de Korsmeyer Peppas foi aplicado às curvas de liberação dos complexos das frações húmicas com os metais, visando elucidar que tipo de mecanismo que rege o sistema de liberação destes nutrientes.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n$$

Onde:

K: constante de liberação que incorpora características estruturais e geométricas do mecanismo;

n: expoente de liberação que de acordo com o valor numérico que assume, caracteriza o mecanismo de liberação dos nutrientes;

M<sub>t</sub>: quantidade de metal liberado no tempo x;

M<sub>∞</sub>: quantidade de metal inicial.

1º passo) Calcular o ln:

$$\ln \frac{M_t}{M_\infty} = \ln K + n \ln t$$



Regressão linear:

$$y = a + bx$$

$$\ln y = \ln k + n \ln t$$

Para a demonstração dos cálculos tomou-se como exemplo os dados do complexo de Ácido Húmico com o metal ferro. Os mesmo cálculos também foram realizados para os demais complexos.

2º passo) Encontrar os valores de  $M_t$  para todos os tempos de liberação de metais analisados, que foram os seguintes: 0,1,2,4,8,16,24 e 48 horas.

Exemplo: Para o tempo de 1 hora.

Em 1 hora o  $M_t = 52,63 \text{ mg L}^{-1}$  (concentração do metal liberado em solução no período de 1 hora)

Transformando essa concentração em  $\text{mg L}^{-1}$  para  $\text{g. L}^{-1}$  temos:

$$52,63/1000 = 0,05263 \text{ g. L}^{-1}$$

O valor de 0,05263 g está presente em 1 L de solução, precisa-se saber a quantidade presente em 0,01 L, que é o volume total de complexo que foi preparado.

$$0,05263 \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ L}$$

$$x \text{ g} \text{ ----- } 0,01 \text{ L}$$

$$x = 5,263 \times 10^{-4} = M_t \text{ para o tempo de 1 hora}$$

3º passo) Encontrando-se todos os valores de  $M_t$  e sabendo o valor de  $M_\infty$  ( quantidade inicial de metal), calcula-se então o  $\ln M_t/M_\infty$ .

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{5,263 \times 10^{-4} \text{ g (valor de metal liberado em solução no período de 1 hora)}}{0,11168 \text{ g (valor total de metal presente em solução)}} = 0,004712 \text{ g}$$

$$\ln \text{ de } 0,004712 = -5,3576$$

4º passo) O modelo matemático linearizado gerará a equação da reta:  $x (\ln t)$  e  $y (\ln M_t/M_\infty)$   
Por fim os valores das constantes de liberação (k), expoente de liberação (n) e coeficiente de correlação ( $R^2$ ), são retirados da equação gerada:

$$\text{- Coeficiente linear} = -6,06152$$

$$\text{- Coeficiente angular} = 0,18496$$

$$\text{- Coeficiente de correlação} = 0,96447$$



$$\ln y = \ln K + n \ln t$$

$$\ln y = a + bx$$

$$\ln y = -6,06152 + 0,18496$$

$$\ln k = -6,06152$$

$$k = e^{-6,06152}$$

$$k = 2,33 \times 10^{-3}$$

$$n = 0,18496$$

$$R^2 = 0,96447$$