

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**USO DA TURFA COMO MATERIAL ALTERNATIVO NA
FORMAÇÃO DE COMPONENTES ELETRÔNICOS
DE BAIXO CUSTO**

NILTON CÉSAR RIBEIRO

ORIENTADORA: ARTEMIS MARTI CESCHIN

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

PUBLICAÇÃO: PPGENE – DM – 495/2012

BRASÍLIA/ DF: AGOSTO - 2012

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**USO DA TURFA COMO MATERIAL ALTERNATIVO NA
FORMAÇÃO DE COMPONENTES ELETRÔNICOS
DE BAIXO CUSTO**

NILTON CÉSAR RIBEIRO

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA ELÉTRICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ...**

APROVADO POR:

**Orientadora
Artemis Marti Ceschin**

**Prof.
Maria José Araújo Sales**

**Prof.
Stefan Michael Blawid**

BRASÍLIA/DF, 28 DE AGOSTO DE 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

RIBEIRO, N.C.

Uso da turfa como material alternativo na formação de componentes eletrônicos de baixo custo.

Xi, 88p., 210 x 297 mm (ENE/FT/UnB, Mestre, Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Elétrica

1-Turfa

2 - Humina

3-Baixo Custo

4- Alternativo

I.ENE/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

RIBEIRO, N. C. (2012). Uso da turfa como material alternativo na formação de componentes eletrônicos de baixo custo. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica, Publicação, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 88p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Nilton César Ribeiro.

TÍTULO: Uso da turfa como material alternativo na formação de componentes eletrônicos de baixo custo.

GRAU: Mestre

ANO: 2012

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Nilton César Ribeiro
Rua A12B n° 80, Rondonópolis.
78735-306 Rondonópolis – MT – Brasil.

*“Este trabalho é inteiramente dedicado
a minha família, meu filho Pedro César
e minha esposa Nathália.”
“Meu maior feito.”*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade da vida, possibilitando, assim, conhecer pessoas que me ajudaram ao longo dessa jornada.

Agradeço à Professora Dr^a Artemis Marti Ceschin pela enorme paciência e por, principalmente, acreditar que era possível. Meu muito obrigado por tornar isso possível.

Agradeço à ilustre colega Nizamara Simenremis Pereira pela amizade, dedicação, esforço e ensinamentos no decorrer desta pesquisa.

A toda minha família pela compreensão de minha ausência (Pitocos e Lindinha), aos meus irmãos por acreditarem e meus pais por se orgulharem.

À Professora Dr^a Maria José Araújo Sales, do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Aos colegas do IFMT.

Aos colegas e amigos do Minter – IFMT/UnB.

Aos técnicos do laboratório de Geotecnia da UnB.

A todos do LDCI.

A todos que indiretamente puderam me ajudar na busca por mais conhecimento.

RESUMO

USO DA TURFA COMO MATERIAL ALTERNATIVO NA FORMAÇÃO DE COMPONENTES ELETRÔNICOS DE BAIXO CUSTO.

A turfa é um material oriundo de regiões litorâneas com elevado nível de umidade. A variação na sua composição ocorre dependendo do local de onde foi extraída. No Brasil, existem unidades de extração para fins comerciais no Norte do Rio de Janeiro, no Sul de Santa Catarina e no Mato Grosso de Sul. A turfa basicamente é composta de ácido húmico, ácido fúlvico e a humina. O ácido fúlvico consiste basicamente em anéis aromáticos com hidroxilas e carbonilas, o que forma ligações entre o hidrogênio e as hidroxilas, estabelecendo cadeias devido às repetições formadas pelas ligações. Devido a sua estrutura química, possui boa solubilidade em água. O ácido húmico possui um elevado número de carbono em sua formação, tendo ainda os grupos funcionais carbonilas, hidroxilas, ester e éteres. Dessa forma, o ácido húmico também é um composto solúvel em água devido a sua estrutura molecular e os grupos funcionais serem semelhantes aos do ácido fúlvico. A humina é um composto basicamente formado por carbono tendo uma semelhança física com carvão, e, devido a sua característica altamente apolar, ela apresenta baixa solubilidade em água. Neste trabalho, foram realizadas caracterizações física e química, tais como: grupos carboxílicos, hidrogênio trocável, matéria orgânica, pH e teor de umidade. O talco de turfa foi caracterizado por Difração de Difração de Raio X e por medida do número e tamanho dos poros através de um porosímetro. Os filmes finos de talco de turfa e huminas foram caracterizados por AFM. As amostras com deposição feita por casting, sobre substrato de poliéster, foram avaliadas através de medidas de $I \times V$ quanto à sua mudança de resistência quando submetidas ao vapor de amônia. Com o uso da difração de Raio X foi possível verificar a eficiência do número de extrações. Foi possível construir um sensor de vapor de amônia a partir da humina, devido à capacidade de adsorção oriunda de sua característica porosa e sua superfície específica.

ABSTRACT

USE OF PEAT AS ALTERNATIVE MATERIAL IN TRAINING ELECTRONIC COMPONENT LOW COST.

Peat is a material from coastal areas with high humidity. The variation in composition occurs depending on the location from which it was extracted. In Brazil, there are units for commercial extraction in northern Rio de Janeiro, in southern Santa Catarina and Mato Grosso do Sul of Peat basically consists of humic acid, fulvic acid and humin. The fulvic acid consists primarily of aromatic rings with hydroxyl and carbonyl, forming bonds between hydrogen and hydroxyl, establishing chains due to repetitions formed by connections. Due to its chemical structure has good solubility in water. Humic acid has a high number of carbon formation, yet having functional groups carbonyl, hydroxyl, ester and ethers. Thus, the humic acid is also a compound soluble in water due to their molecular structure and functional groups are similar to those of fulvic acid. The coposto humin is basically formed by carbon having a resemblance to coal, and, due to its characteristic highly apolar, it has low solubility in water. This work was performed physical and chemical characterizations, such as carboxylic groups, hydrogen exchangeable, organic matter, pH and moisture content. Talc peat was characterized by Diffraction X-Ray Diffraction and measure the number and size of pores through a porosimeter. Thin films of talc and peat humin were characterized by AFM. Samples with deposition made by casting on polyester substrate, were evaluated using measures of $I \times V$ regarding its change of resistance when exposed to ammonia vapor. With the use of X-Ray diffraction efficiency was possible to verify the number of extractions. It was possible to construct a sensor ammonia vapor from the humin due to adsorption capacity deriving from its characteristic and its specific surface porous.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Extração de turfa no Brasil	13
Figura 2 - Proposta da estrutura dos ácidos fúlvicos [4,5].	13
Figura 3 - Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos [4,5]	14
Figura 4 - Extração de turfa na Indonésia.....	19
Figura 5 - Moinho de Bancada Modelo- 350.1 Fabricante Marconi.....	21
Figura 6 - Forno Mufla Digital Microprocessado - Modelo SP-1200D	22
Figura 7 - Titulação de Hidrogênios Ionizáveis.	23
Figura 8 - Experimento de separação da huminas dos ácidos húmicos.	26
Figura 9 - Centrífuga - Modelo-Rotofix 32 A, Fabricante- Hettich	28
Figura 10 - Porosímetro - Porta amostra - Quantachrome Nova 1200.....	30
Figura 11 - Equipamento de Medida de Superfície Específica - Quantachrome Nova 1200.	31
Figura 12 - Modelos de Histereses de acordo com a IUPAC [30]......	32
Figura 13 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da Turfa Pura, com referência da histerese IUPAC.....	32
Figura 14 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 1ª Extração KOH.....	33
Figura 15 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 2ª Extração KOH.....	33
Figura 16 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 3ª Extração KOH.....	34
Figura 17 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 1ª Extração NaOH.	34
Figura 18 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 2ª Extração NaOH.	35
Figura 19 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 3ª Extração NaOH.	35
Figura 20 - AFM, VEECO Innova.....	38
Figura 21 - Spincoater Laurell modelo WS-400B-6NPP/LITE	38
Figura 22 - Filmes de Humina	39
Figura 23 - Topografia da superfície do poliéster (substrato), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10 x10 µm, a) imagem em 3D, b) imagem 2D.....	39
Figura 24 - Topografia da superfície da Humina (KOH 1º Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 µm, a) imagem em 3D, b) imagem 2D.	40

Figura 25 - Topografia da superfície da Humina (KOH 2° Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 µm, a) imagem em 3D , b) imagem 2D.	40
Figura 26 - Topografia da superfície da Humina (KOH 3ª Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10 x10 µm, a) imagem em 3D, b) imagem 2D.	41
Figura 27 - Topografia da superfície da Humina (NaOH 1ª Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 µm, a) imagem em 3D , b) imagem 2D.	41
Figura 28 - Topografia da superfície da Humina (NaOH 2ª Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 µm, a) imagem em 3D , b) imagem 2D.	42
Figura 29 - Topografia da superfície da Humina (NaOH 3ª Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 µm, a) imagem em 3D , b) imagem 2D.	42
Figura 30 - Resultado da análise de Difração Raios X das amostras de humina e de turfa.	45
Figura 31 - Resultado da análise da Difração de Raios X com sobreposição das linhas de todas as amostras.	46
Figura 32 - Deposição de humina sobre o poliéster.	48
Figura 33 - Sistema de Caracterização de semicondutores Keithley 2400 laboratório LDCI.	48
Figura 34 - Balão tritubulado com solução de amônia 15% p/p.....	49
Figura 35 - Medidas do sensor de amônia.	49
Figura 36 - Resistência (M Ω) versus Pressão de Vapor da Amônia (Bar).....	50
Figura 37 - Resultados das medidas de corrente com as extrações KOH.	50
Figura 38 - Resistência da Humina extraída com NaOH em função da pressão de vapor da amônia.....	51
Figura 39 - Resistência da Humina extraída com KOH em função da pressão	

de vapor da amônia	51
Figura 40 - Variação da corrente para vapores de água e vapores de amônia.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros Físico – Químicos da Turfa.	24
Tabela 2 - Resultado para as três extrações realizadas com NaOH e KOH e com turfa.	36
Tabela 3 – Resultados da Medida de Superfície Específica e densidade.	37

LISTA DE ABREVIACÕES

SH – Substâncias Húmicas

IPS- Internacional Peat Spciety

AFM – Microscopia de Força Atômica

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

IV- Infra Vermelho

I-V- Corrente e Tensão

SA- Sociedade Anônima

BET – Brunauer Emmet Teller

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	OBJETIVO GERAL	15
1.1.1	Objetivo específico	15
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	15
2	REVISÃO TEÓRICA	16
3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DA TURFA E ÁCIDOS HÚMICOS.....	21
3.1	DESCRIÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO.....	21
3.2	FORMAÇÃO DO TALCO DE TURFA	21
3.3	MATÉRIA ORGÂNICA	22
3.4	TEOR DE UMIDADE.....	22
3.5	HIDROGÊNIO TROCÁVEL.....	23
3.6	GRUPOS CARBOXÍLICOS	23
3.7	PH.....	24
3.8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS	24
3.9	TALCO DE TURFA	25
3.10	SEPARAÇÃO DA HUMINA E DOS ÁCIDOS HÚMICOS	25
4	PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA HUMINA	27
4.1	METODOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DA HUMINA	27
4.2	MEDIDA DE POROSIDADE	28
4.2.1	Discussão de Resultados	35
4.3	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	37
5	DIFRAÇÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	Erro! Indicador não definido.
5.1	PROCEDIMENTO	44
5.2	RESULTADOS DO DIFRAÇÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	45
6	USO DA HUMINA COMO SENSOR DE AMÔNIA	47
6.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
6.1.1	Formação do Filme de Humina.....	48
6.2	DISCUSSÃO DE RESULTADOS SENSOR	52
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
	ANEXOS 63	
	ANEXO A - ARTIGO PUBLICADO	64
	ANEXO B - APRESENTAÇÃO EM CONGRESSO	71

1 INTRODUÇÃO

Há milhões de anos, fenômenos naturais formaram depósitos no subsolo de materiais de origem orgânica, dando início à criação dos combustíveis fósseis. As condições de umidade, temperatura e um longo tempo de acúmulos possibilitaram o desencadear de reações das mais diversas. Assim, hoje, encontramos nessa contextualização o petróleo, o carvão, o gás natural, o carvão, a turfa e o xisto betuminoso [1].

A turfa tem sua formação entre 6.000 e 10.000 anos, sendo a pré-formação do carvão mineral, consequência de uma formação incompleta de resto de vegetação em contato com musgos e líquens em completo excesso de umidade. Condições essas que levam a encontrar jazidas de turfas normalmente em regiões litorâneas, zonas de pântanos, em sua maioria com cerca de 90% de água. Nos séculos XVI a XVIII, foi reconhecida como fonte de energia, por isso, tem largo uso em países como Irlanda, China e Rússia como fonte de aquecimento no inverno [2]. A turfa na Irlanda chegou a corresponder cerca de 18% da matriz energética, sendo utilizada na Alemanha por 144 anos como combustível em ferrovias, fabricação de cerâmica e vidro [2].

No Brasil, os depósitos de turfa são encontrados em regiões próximas aos mangues com influência marinha e regiões de baixo relevo próximas aos rios. Têm-se registros de depósitos nas regiões: Amazônia, Nordeste oriental, Sudeste, Sul, Centro Oeste, Minas Gerais (Alto do Rio São Francisco), Bahia, Sergipe e Nordeste Setentrional, chegando a um total de aproximadamente $20 \times 10^9 \text{ m}^3$. Estudos revelam que as turfeiras brasileiras apontam para um alto teor de enxofre, cerca de 1,5%. Na década de 30, foi descoberto, ao acaso, o uso da turfa em substituição à lenha. No ano de 1936 surgiram publicações brasileiras sobre a qualidade e uso da turfa como combustível, sendo nessa época o método de extração de baixa qualidade [3].

Pesquisas recentes apontam o uso da turfa como alternativa de adubação para agricultura de pequeno e grande porte no Brasil. Têm-se realizado extrações, principalmente na região Sul do país com essa finalidade específica, conforme mostra a figura 1 [3]. A turfa apresenta uma alta capacidade de retenção de água o que ajuda em períodos de baixo volume de chuva na agricultura. Apresenta-se basicamente formada pelos ácidos húmicos e fúlvicos e a parte sólida humina que tem uma proposta de composição com Nitrogênio-3,0%, Carbono-38%, Hidrogênio-3,0%, Oxigênio-7,0% [1]. Existe também uma proposta de estrutura molecular para

os ácidos presentes na turfa, cujas estruturas têm um alto grau de complexidade conforme mostram as figuras 1 e 2 dos ácidos húmicos e fúlvicos respectivamente [2].



Figura 1 - Extração de turfa no Brasil

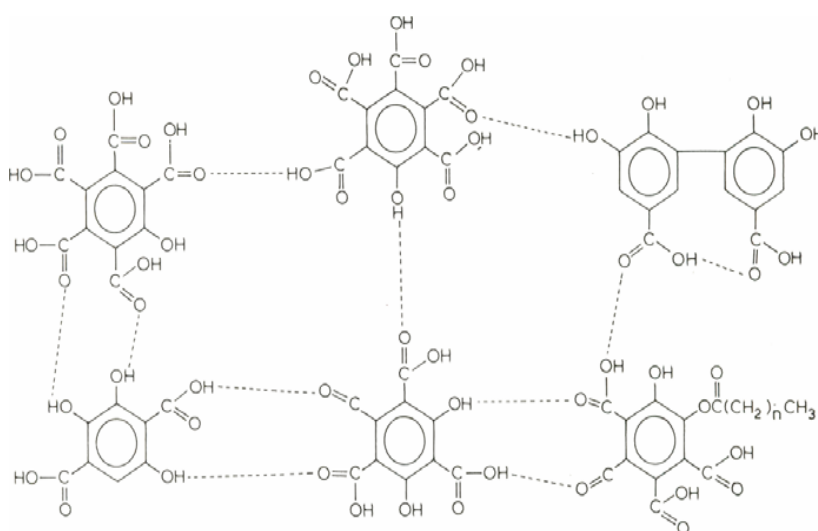


Figura 2 - Proposta da estrutura dos ácidos fúlvicos [4,5].

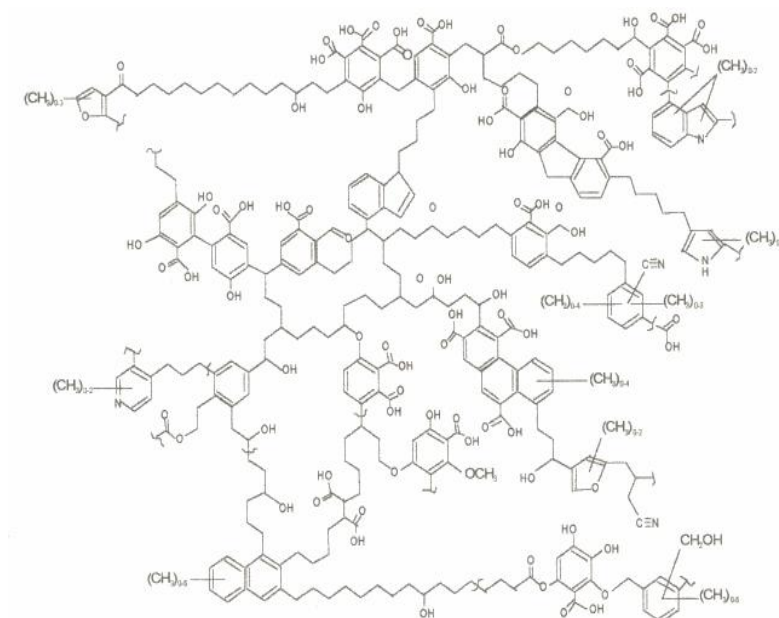


Figura 3 - Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos [4,5]

Por um aspecto físico-químico em condições de extração e ou separação dos componentes da turfa, podemos classificá-los da seguinte forma:

Huminas – trata-se de uma fração insolúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído, apresenta uma baixa capacidade de reação;

Ácido Húmico – precipita-se em meio ácido formando uma fração escura em meio alcalino. Possui estrutura de alta complexidade, constituído basicamente por compostos aromáticos e alifáticos com elevado peso molecular. Por ter uma grande capacidade de troca iônica, combina-se facilmente com elementos metálicos, formando os humatos, que podem precipitar quando formam humato de cálcio ou magnésio;

Ácido Fúlvico- solúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído, constituído basicamente por polissacarídeos, aminoácidos, compostos fenólicos. Possui um bom número de grupamentos carboxílicos, tendo peso molecular relativamente baixo.

Tendo em vista essa composição que a turfa apresenta (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) é que se objetivou a realização das caracterizações e estudos de aplicações da turfa e suas frações, como fonte alternativa e de baixo custo para produzir um sensor de identificação de amônia.

1.1 OBJETIVO GERAL

A presente dissertação tem como objetivo identificar aplicações para a humina como material alternativo e de baixo custo na fabricação de um dispositivo eletrônico.

1.1.1 Objetivo específico

- Realizar as caracterizações físicas e químicas da turfa e suas frações.
- Caracterização da humina.
- Construção de um sensor de amônia com a humina.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi organizado da seguinte forma: Capítulo 1 - Introdução, Capítulo 2 – Revisão Teórica, Capítulo 03 – Caracterização Química e Física da turfa e ácidos húmicos, Capítulo 4 – Purificação e Caracterização da Humina, Capítulo 5 – Difração de Raio X. Capítulo 6 – Uso da Humina como sensor de amônia. Capítulo 7 – Conclusões e Recomendações. Referências bibliográficas e os anexos com artigos publicados e trabalhos apresentados em congressos.

2 REVISÃO TEÓRICA

Pesquisas realizadas mostram que, devido ao alto número de grupos carboxílicos, a turfa pode ser utilizada como adsorvente de metais pesados em caso de contaminações ou para tratamento de água para consumo humano. Esses grupos carboxílicos são em referência à estrutura química dos ácidos fúlvico e húmico. Destacam-se ainda outros grupos funcionais, hidroxilas, fenóis e alcoóis também com essa capacidade de adsorção metálica, porém em menor efeito e quantidade de presença [4].

As substâncias húmicas (SH) em solo são originadas de degradações químicas e biológicas de materiais orgânicos. O resultado dessa degradação produz um material de estrutura complexa e com uma estabilidade maior que a do material que sofreu degradação [6]. De forma tradicional, as substâncias húmicas têm sido divididas em três grupos principais: ácidos húmicos, ácido fúlvico e humina.

As SH, as quais são constituídas pelos ácidos fúlvico e húmico, são estruturas de coloração escura, formadas pela associação de macromoléculas heterogêneas com grupos de funções variadas e com alto peso molecular [7]. Devido ao seu grau de complexidade molecular, apresentam uma composição variável, pois dependem da sua origem (animal, vegetal, microbiológica ou idade). Assim as estruturas das SH são apenas propostas, não possuindo uma estrutura definitiva. A estrutura isolada do ácido húmico ainda não é bem aceita e isso é tema frequente de debates [8]. O grau de ionização das SH está diretamente ligado à quantidade de grupos fenóis e carboxílicos ionizáveis tendo como função o pH [1,3,5,9].

Os grupos funcionais: ácido carboxílico (-COOH), hidroxila (-OH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂) e tióis (-SH) são grupos que estão presentes nas estruturas dos ácidos fúlvico e húmico [10]. Essa configuração química, juntamente com os espaços na geometria da molécula, tem sido amplamente estudada para uso como complexante na retirada de metais pesados de ambientes marinhos e solos contaminados [11].

As substâncias húmicas dividem-se em três classes, tendo em vista sua solubilidade em uma base forte: a) resíduo sólido, chamado humina; b) um precipitado escuro chamado ácido húmico; c) material orgânico que permanece em solução ácida, chamado ácido fúlvico [10,11,12].

A Humina é a fração insolúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído.

Possui baixa capacidade de reação [13].

Ácidos Húmicos - fração escura solúvel em meio alcalino, precipitando-se em forma de produto escuro e amorfo em meio ácido. Quimicamente são muito complexos, formados por polímeros, compostos aromáticos e alifáticos com elevado peso molecular, e grande capacidade de troca catiônica. Combina-se com elementos metálicos formando humatos, que podem precipitar (humatos de cálcio e magnésio) ou permanecer em dispersão coloidal (humatos de sódio, potássio, amônio) [12,13].

Ácido Fúlvico - fração amarela que se mantém solúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. Quimicamente são constituídos, sobretudo, por polissacarídeos, aminoácidos, compostos fenólicos. Apresentam um alto conteúdo de grupos carboxílicos e seu peso molecular é relativamente baixo. Combinam-se com óxidos de Fe, Al, argilas e outros compostos orgânicos. Possuem propriedades redutoras e formam complexos estáveis com $\text{Fe}^{+2/+3}$, Cu^{+2} , Ca^{+2} e Mg^{+2} [13].

As substâncias húmicas possuem tamanho que permitem que elas sejam incluídas na faixa de coloides, ou seja, maior que 250 μm [10,13].

A solubilidade das substâncias húmicas em solo dependem de pH da associação dos materiais minerais, como argila, silte, areia e também com sais solúveis. Dessa maneira é formada uma estrutura tridimensional que pode ser insolúvel ou solúvel em água [13].

Os ácidos fúlvico e húmico são fortes complexantes metálicos. A ação complexante do ácido fúlvico permite que íons metálicos essenciais não sejam lixiviados e que íons tóxicos tenham sua ação nociva diminuída. Essa função determina, em parte, a disponibilidade de metais no solo, influenciando em sua capacidade de nutrir plantas. No caso de metais tóxicos, como chumbo que é, principalmente, liberado na fabricação de combustíveis, tintas à base de chumbo. Pesticidas e o níquel, necessário em pequenas quantidades, mas altamente tóxico quando em grandes concentrações que são liberadas principalmente pelas indústrias de produção de baterias e produtos industriais. Estes metais podem ter sua ação tóxica remediada na presença de ácido fúlvico, deixando assim de inibir o crescimento da flora local [1, 4, 5].

A humina representa quase a totalidade de uma amostra de turfa, podendo chegar a cerca de 80% do peso da amostra. A humina basicamente é composta de carbono e algumas frações minerais tais como quartzo; possui uma estrutura amorfa de baixa solubilidade em água e de cor negra devido à alta concentração de carbono,

com média resistência mecânica podendo ter uma variação em função do local de extração da turfa; apresenta um aspecto físico poroso. Tem sido utilizada como uma fonte de carbono para uso na agricultura brasileira com grande sucesso devido ao incremento de produção [14,15].

Os estudos sobre a turfa têm sido, principalmente, para uso na agricultura. Países como Canadá, Alemanha e Estados Unidos têm um elevado número de publicações científicas na linha de agricultura. Inicialmente, os estudos da turfa somente indicavam seu uso como fonte energética para aquecimento, uso industrial ou para fornalhas de trens. [3]

No Brasil, a turfa tem sido utilizada como condicionador de solo, biofertilizantes e para uso como substrato de mudas [5].

Relatos científicos citam que, de acordo com as características da turfa, é possível, com os tratamentos adequados, transformar a turfa em diversos outros produtos, tais como: gases combustíveis, coque, alcatrão, ceras industriais, carvão ativado, asfalto, álcool, parafinas, óleos, gasolina, lubrificantes, fertilizantes organo - minerais [2]. Tamanha capacidade de transformação fez com que a turfa passasse a ser objeto de estudos dos mais variados ramos da ciência (engenharia civil, química, medicina, biologia, arqueologia, agricultura, entre outros) [5].

No ano de 1997, a IPS (*IPS- Internacional Peat Society*) publicou que 90% das turfeiras mundiais estavam localizadas em cinturões frios e temperados no Hemisfério Norte, sendo uma pequena parte presente em latitudes tropicais e subtropicais, próximos a florestas e regiões pantanosas.

Estima-se que cerca de 422 milhões de hectares sejam áreas turfeiras em todo planeta, sendo 4% desse total imersa. Cerca de 30% da área total da Finlândia é coberta por turfa. Na Irlanda e Suécia isso corresponde a 17% e no Canadá 15% e na Escócia cerca de 10%. Possuindo a Rússia um total de 60% das reservas mundiais. [6]. As regiões de chamadas turfeiras conforme ilustra a figura 4 (local onde se retira a turfa) representa de 50 a 70% dos pântanos mundiais, cobrindo cerca de um total de 4 milhões de Km², representando cerca de 3% do total da superfície terrestre. Esse ecossistema contém aproximadamente um terço do carbono encontrado no solo e ainda 10% de todo recurso de água doce mundial [6].



Figura 4 - Extração de turfa na Indonésia.
Fonte: Jack Rieley & Susan

O processo de obtenção da turfa segue, de maneira geral, as seguintes etapas: extração, mineração, lavra e colheita. A parte inicial de obtenção da turfa requer uma grande remoção de água do material. De maneira geral, $1,0 \text{ m}^3$ de turfa com teor de 95,0% de água, com peso específico de $1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, contém 950 kg de água e 50 kg de massa seca (turfa + cinzas), ou 19 partes de água e 1 de massa seca [2,3]

A área de turfa no Brasil ainda não é estabelecida com precisão, mas acredita-se ser pelo menos 15.000 km^2 , o que torna o maior em todos os países da América do Sul. Existem extensos depósitos no Médio Amazonas e no Pantanal, próximos à fronteira com a Bolívia. Áreas menores de turfa existem em algumas localidades costeiras, nos estados do Espírito Santo, Rio de Janeiro e São Paulo, e mais ao norte no Estado da Bahia. Existe uma estimativa de que o Brasil tenha uma reserva de turfa num total de 25 bilhões de toneladas [6].

Diversos trabalhos relacionados à turfa e suas frações têm sido publicados nos mais diferentes campos de estudo. Alguns ilustram a turfa e suas frações para uso na agricultura, como agentes complexantes de metais pesados. Outros demonstram interesses em elucidação da estrutura macromolecular dos ácidos fúlvicos e húmicos tendo uma grande variação de técnicas, tais como: Microscopia de Força Atômica (AFM), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Difração de Raios X, Infra Vermelho (IV), Medidas de Poros, Análise Elementar (C, H, N, S), determinação de grupos funcionais, teor de umidade, teor de cinzas, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, sendo muitos desses trabalhos realizados no Brasil [16,17].

O ácido húmico foi utilizado para formar filmes finos por meio do método camada por camada, como uma possível aplicação em dispositivos ópticos e eletrônicos [18].

Devido à grande capacidade que a fração sólida da turfa (humina) tem de realizar adsorção em consequência à presença de poros são realizadas pesquisas explorando essa característica. Muitos trabalhos de descontaminação de áreas atingidas por derrames de petróleo e outros combustíveis, ou ainda na remoção de defensivos no solo já foram realizados com a turfa [19]. Mundialmente, a turfa vem sendo utilizada para absorver e encapsular hidrocarbonetos. Em alguns estudos, aplica-se somente a fração sólida para este fim, de acordo com as características do poluente [19].

A fração sólida da turfa (humina) é bastante porosa, o que possibilita o processo de adsorção de algumas substâncias. A utilização da humina na descontaminação de áreas atingidas por derrames de petróleo, ou remoção de defensivos no solo tem mostrado bons resultados [19].

Neste trabalho estamos interessados em obter a humina a partir de substâncias húmicas da turfa e usá-la para fabricação de dispositivos eletrônicos.

3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DA TURFA E ÁCIDOS HÚMICOS

3.1 DESCRIÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO

A turfa utilizada é da empresa Florestal – SA, com origem da turfeira da região sul do Brasil no estado de Santa Catarina no município Balneário Arroio do Silva. Foram adquiridos cinquenta quilos de turfa junto a um representante na cidade de Cuiabá-MT, com nome comercial de Turfa Fértil no valor de vinte reais o saco de 50 Kg. A turfa adquirida se apresenta na forma de grânulos com baixo teor de umidade e com granulométrica de 3 a 5 mm.

3.2 FORMAÇÃO DO TALCO DE TURFA

Processo de secagem da turfa foi realizado numa estufa durante 24 horas, sendo retirada da estufa (Estufa de Secagem e Esterilização - Analógica - Modelo SP-100/A) e esfriada após um intervalo de 30 minutos. O material foi pulverizado em moinho de bola (Figura 5- Moinho de Bancada Modelo- 350.1 – Fabricante Marconi) até atingir a granulométrica desejada. O processo de redução do tamanho da partícula de turfa, para a formação do talco de turfa, está diretamente ligado ao fato de se conseguir uma melhor eficiência no processo de extração [3].



Figura 5 - Moinho de Bancada Modelo- 350.1 Fabricante Marconi

3.3 MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica, formada pela decomposição de resto de animais e plantas, cuja decomposição tem como agente principal microrganismos com essa característica, é um dos principais componentes do solo como referência de fertilidade.

Devido ao processo de queima realizada no teste, o material que ainda resta ao final do ensaio é somente de característica inorgânica.

Foram retiradas três amostras da turfa sólida, cada uma com 20,0 gramas, depositadas dentro de cadinhos e levadas à Mufla (Figura 6 – Forno Mufla Digital Microprocessado - Modelo SP 1200 D) num período de 24 horas.

Assim, o teor de matéria orgânica é a média do resultado da diferença de massa no início com o final do teste [2].

O teor de matéria orgânica foi determinado por combustão de amostras em Mufla, a 550°C, durante 24 horas, sendo realizado em triplicata.



Figura 6 - Forno Mufla Digital Microprocessado - Modelo SP-1200D

3.4 TEOR DE UMIDADE

Conforme referência [3], o procedimento para determinação do teor de umidade da turfa deve ser realizado em temperatura de até 180 °C para evitar uma possível calcinação.

Foram coletadas duas amostras de 20 gramas de turfa e colocadas em

cadinhos. As amostras foram levadas para a estufa (Estufa de Secagem e Esterilização - Analógica - Modelo SP-100/A- Laboratório de Solos- IFMT) para o processo de desumidificação à temperatura de 180°C. O valor do teor de umidade é feito através da média obtida pela diferença de massas inicial e final da turfa.

3.5 HIDROGÊNIO TROCÁVEL

O número de hidrogênios ionizáveis está diretamente relacionado com a medida de pH, tendo em vista que o pH é uma medida de concentração de hidrogênio [03].

Foram utilizados cerca de 100 mg de amostra num erlenmeyer com uma solução de HCl 0,1M. Filtrou-se a amostra, em seguida, foram adicionados 50 mL de KCl 1,0 M sobre o resíduo. Após nova filtração, foi utilizada uma solução de NaOH 0,01 M para titulação em triplicata, conforme ilustra a Figura 7.



Figura 7 - Titulação de Hidrogênios Ionizáveis.

3.6 GRUPOS CARBOXÍLICOS

O termo carboxílico tem origem na função orgânica “ácidos carboxílicos”, cuja estrutura de caracterização tem ligado a um carbono do tipo sp^3 uma hidroxila (-OH) e uma carbonila (C=O). A formação dessa estrutura influencia na medida de pH e na formação de ligações hidrogênio [3,4].

Foram utilizados 50 mg de turfa com 10 mL de solução de acetato de cálcio

0,05 M. Após filtração, foi titulada com uso do potenciômetro até pH 9,8, com solução 0,1 M de NaOH padrão.

3.7 pH

A medida de pH é de grande importância para o ramo da química, sendo medida quase que obrigatória na maioria das pesquisas nesse ramo da ciência. A medida de pH é obtida pelo inverso do logaritmo de base dez, ou seja: $pH = \log \left[\frac{1}{H} \right]$ [3].

A medida de pH (pHmetro de Bancada de mV- modelo HI 2211) foi feita com a suspensão de 10 g de turfa em 25 mL de água deionizada, após repouso de 1 hora.

3.8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os testes realizados puderam confirmar as informações obtidas nas literaturas consultadas e ainda fornecer informações preliminares e de necessidades mínimas a respeito do material em estudo. A turfa apresenta um alto teor de matéria orgânica, sendo cerca de 75% peso/peso. É possível observar que toda essa matéria orgânica apresenta grande quantidade de grupos carboxílicos e hidrogênios trocáveis. Toda essa estrutura rica em grupos carboxílicos nos aponta que o fator retenção de água está diretamente relacionado com sua estrutura geométrica, tendo por via o princípio da formação de ligações hidrogênio e outras atrações moleculares. O pH com características ácidas e claramente evidenciado devido ao número de hidrogênios ionizáveis conforme resultado obtido anteriormente. A tabela 1 ilustra os resultados obtidos para uma caracterização inicial.

Tabela 1 – Parâmetros Físico – Químicos da Turfa.

Teste	Resultado
Grupos Carboxílicos (cmol/dm ³)	4,6
Hidrogênios Ionizáveis (cmol/dm ³)	13,86
Matéria Orgânica (% , p/p)	75,1
pH	4,51
Teor de Umidade (% , p/p)	35,0

3.9 TALCO DE TURFA

Como já foi visto, a turfa é composta por humina e pelos ácidos húmicos. Neste trabalho, o interesse é o uso da humina. Assim sendo, deve-se separá-la dos outros componentes. A extração da humina é facilitada quando a granulometria da turfa é reduzida. Dessa forma, foi realizado um processo para transformar a turfa sólida em uma espécie de talco de turfa.

O processo para transformar a turfa em talco foi iniciado a partir da secagem de mais ou menos 400 gramas de turfa sólida em uma estufa a 80°C durante 24 horas. Depois de esfriada, a turfa sólida foi dividida em amostras de 100 gramas cada, pois o volume máximo para pulverização no moinho de bolas (Figura 5- Moinho de Bancada Modelo- 350.1 – Fabricante Marconi) é de 100 gramas por batelada. As porções foram impactadas no moinho de bolas por cerca de 15 minutos cada. Depois formaram, juntas, uma mesma amostra homogênea.

3.10 SEPARAÇÃO DA HUMINA E DOS ÁCIDOS HÚMICOS

Não existe ainda uma metodologia oficial para realizar a extração de substâncias húmicas. É comum o uso de diversos extratores, tais como: pirofosfato de sódio, agentes complexantes, ácido fórmico, misturas ácidas e solventes orgânicos. O uso mais comum e que tem encontrado grande eficiência são as soluções diluídas de bases fortes como KOH e NaOH. Considerando a extração dos ácidos fúlvico e húmico da parte sólida, a humina tem como forte relevância os fatores, tempo de extração, concentração da solução alcalina, granulometria da amostra, relação turfa/extrator e agitação [20].

Para realizar a separação da humina e dos ácidos húmicos, foi feita diluição do talco de turfa em dois solventes diferentes, a solução de KOH e NaOH [3]. A relação soluto/solvente foi de 1:20 para ambos os solventes. A concentração de KOH e de NaOH foi de 0,5N. O procedimento realizado pode ser visto na Figura 8. A mistura ficou sob agitação em rotação de 2,5 a 4 rpm durante 4 horas. Depois disso, foi centrifugada a 2.000 rpm durante 10 minutos e filtrada com papel de filtro.

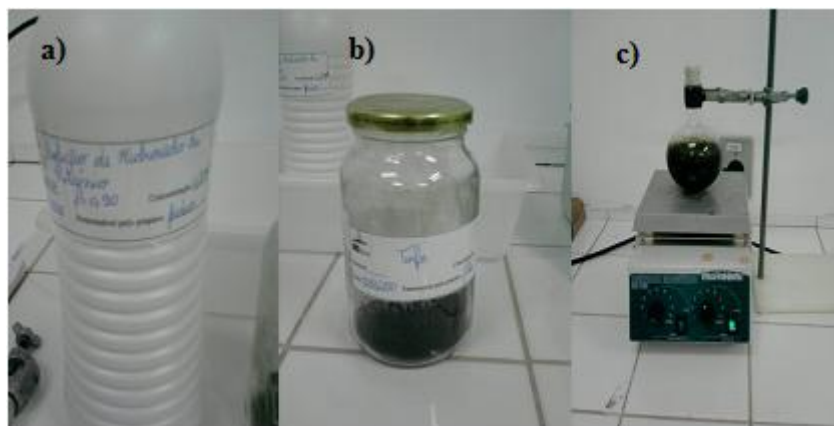


Figura 8 - Experimento de separação da huminas dos ácidos húmicos.

Para realizar a separação da humina e dos ácidos húmicos, foi feita uma diluição do talco de turfa em dois solventes diferentes, a solução de KOH e NaOH [03]. A relação de soluto/solvente foi de 1:20 para ambos os solventes. A concentração de KOH e de NaOH foi de 0,5N. O Procedimento realizado pode ser visto na figura 8.

As extrações realizadas puderam separar as três importantes partes da turfa. Inicialmente o uso de soluções alcalinas e auxílio da centrífuga deixaram separados os ácidos da humina.

4 PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA HUMINA

4.1 METODOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DA HUMINA

O objetivo da purificação do talco de turfa é diminuir a concentração dos ácidos húmico e fúlvico da amostra. Dessa forma, a concentração de humina quase pura pode ser obtida conforme observada nos espectros de Difração de Raios X da figura 30. A metodologia de purificação da humina é com base na etapa de extração dos ácidos húmico e fúlvico da turfa utilizando a técnica de centrifugação conforme ilustra a figura 9. Foram feitas extrações consecutivas à adição de solução alcalina de NaOH 0,5N e KOH 0,5N, conforme já descrito no item 3.8 do talco de turfa.

1ª Extração (KOH) - Foi medida uma massa de humina previamente moída de 25,0 g numa balança analítica (Balança Analítica Unibloc - PSC, Clock-CAL, Modelos AUX220 – marca- *Shimadzu*), e adicionaram-se 500 mL de KOH 0,5 M (padronizada) e feita uma agitação durante 4 horas. Depois foi realizada uma centrifugação com 2000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, a amostra de humina foi lavada com água destilada e colocada em estufa à temperatura de 180°C durante 3 horas para secar.

2ª Extração (KOH)- Foi retirada uma massa de humina já seca de 10,0 g obtida na 1ª extração e adicionados 200 mL de KOH 0,5 M (padronizada) e feita uma agitação durante 4 horas. Novamente foi realizada uma centrifugação com 2000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, a amostra de humina foi lavada com água destilada e colocada em estufa à temperatura de 180 °C durante 3 horas para secar.

3ª Extração (KOH) - Foi retirada uma massa de humina já seca de cerca 5,0 g obtida na 2ª extração e adicionados 100 mL de KOH 0,5 M (padronizada) e feita uma agitação durante 4 horas. Novamente foi realizada uma centrifugação com 2000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, a amostra de humina foi lavada com água destilada e colocada em estufa à temperatura de 180 °C durante 3 horas para secar.

1ª Extração (NaOH) - Foi medida uma massa de humina previamente moída de 25,0 g numa balança analítica (Balança Analítica Unibloc - PSC, Clock-CAL, Modelos AUX220 – marca- *Shimadzu*), e adicionaram-se 500 mL de NaOH 0,5 M (padronizada) e feita uma agitação durante 4 horas. Depois foi realizada uma

centrifugação com 2000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, a amostra de humina foi lavada com água destilada e colocada em estufa à temperatura de 180°C durante 3 horas para secar.

2ª Extração (NaOH)- Foi retirada uma massa de humina já seca de 10,0 g obtida na 1ª extração e adicionados 200 mL de NaOH 0,5 M (padronizada) e feita uma agitação durante 4 horas. Novamente foi realizada uma centrifugação com 2000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, a amostra de humina foi lavada com água destilada e colocada em estufa à temperatura de 180 °C durante 3 horas para secar.

3ª Extração (NaOH) - Foi retirada uma massa de humina já seca de cerca 5,0 g obtida na 2ª extração e adicionados 100 mL de NaOH 0,5 M (padronizada) e feita uma agitação durante 4 horas. Novamente foi realizada uma centrifugação com 2000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, a amostra de humina foi lavada com água destilada e colocada em estufa à temperatura de 180 °C durante 3 horas para secar.



Figura 9 - Centrífuga - Modelo-Rotofix 32 A, Fabricante- Hettich

4.2 MEDIDA DE POROSIDADE

As análises de porosidade das seis amostras de humina e da turfa foram feitas por adsorção de nitrogênio (N₂). A área superficial específica, o volume e o diâmetro de poros foram determinados em um analisador de área superficial Quantachrome Nova 1200 (Quantachrome Corp.) (Figuras 10 e 11), por meio do método de adsorção

de nitrogênio.

Para um sólido de composição e textura definida com sua superfície limpa, o volume (V) que é adsorvido a uma temperatura constante (T) terá dependência somente da pressão de equilíbrio (P), conforme mostra a equação (1): $V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)T$, sendo P_0 a pressão de saturação do gás. Ainda foi adicionado o termo 'E' que representa a energia potencial de interação entre o vapor adsorvido e a superfície do material, conseqüentemente será em função de cada tipo de material analisado. Portanto, tem-se a equação incluindo o 'E': Equação (2) $V = f(P/P_0, E)_T$. Assim a equação 2 representa uma isoterma de adsorção que pode ser obtida experimentalmente medindo a quantidade de gás adsorvido com valores crescentes de pressão até atingir uma saturação ($P/P_0 = 1$), usando o caminho inverso, tendo como partida de P_0 , pode ser obtida a isoterma de dessorção. Em muitos casos, as curvas não são coincidentes, resultando em uma histerese. Caso as interações sólido-gás sejam somente de natureza física, as isotermas de adsorção ou dessorção e a histerese será determinada pela morfologia do sólido [42].

$$\text{Equação (1)} \quad V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)T$$

A adsorção gasosa é um fenômeno resultante das interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície de um sólido.

A adsorção química acontece quando se tem interações de natureza química entre o gás e o sólido, sendo caracterizadas pelo alto potencial de interações. Como consequência, ocorrem elevadas taxas calores de adsorção. Na adsorção física, a natureza das interações apresenta características reversíveis, e é possível verificar que essas interações sejam apenas de natureza física entre o gás e o sólido [21,22].

A análise consiste em determinar a isoterma de adsorção, Por meio da quantificação de nitrogênio adsorvido na superfície das amostras, sob diferentes pressões, no ponto de ebulição do nitrogênio, usando a equação de BET (Brunauer, Emmet, Teller). Os parâmetros foram calculados pelo software do equipamento [23].

Langmuir deu início aos trabalhos por volta de 1930 seguido por Brunauer, Emmett e Teller (ficando conhecido como modelo BET). Nessa época, foi de fundamental importância para iniciar os estudos de adsorção física por N_2 . Assim, os estudos realizados para denominação da área superficial de um sólido poroso tornaram-se normatizados, deixando o método BET bastante conhecido no meio

científico [24].

A utilização da adsorção física para caracterizar a porosidade e área superficial de sólidos tem sido bastante utilizada nos últimos anos como uma técnica para controle de qualidade e uma forma de caracterizar novos materiais. É amplamente utilizado o gás N₂ (nitrogênio), funcionando como agente a ser adsorvido [41].

O modelo BET tem sido o mais utilizado para determinar uma área superficial de amostras sólidas, utilizando a equação de BET [25].

$$\text{Equação (3)} \quad \frac{1}{W \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{WmC} + C - \frac{1}{WmC} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Nesta equação, W é o peso do gás adsorvido na pressão relativa $\frac{P}{P_0}$; Wm é o peso da monocamada de adsorbato que cobre a superfície; C é a constante de BET sendo relacionada com a energia de adsorção na primeira camada adsorvida e, conseqüentemente, seu valor é uma indicação da grandeza das interações adsorvente/adsorbato, ou seja, o parâmetro C é uma medida da reatividade da relação adsorvente/adsorbato [26].



Figura 10 - Porosímetro - Porta amostra - Quantachrome Nova 1200.

O método de análise de superfície específica foi determinado através do equipamento Nova Win modelo Quantachrome do Departamento de Geotécnica da

Unb conforme ilustra a figura 11, utilizando o sistema BET. Foi adicionado ao porta amostra uma massa de cada amostra a ser analisada (amostra 01 - turfa, amostra 02 - KOH 1^a extração, amostra 03 - KOH 2^a extração, amostra 04 - NaOH 1^a extração, amostra 05 - NaOH 2^a extração). As amostras passaram por um período de retirada de umidade no equipamento seguidas da adsorção e dessorção de nitrogênio, durante um período médio de 150 minutos para cada amostra.



Figura 11 - Equipamento de Medida de Superfície Específica - Quantachrome Nova 1200.

Os gráficos das figuras 13 a 19 ilustram a adsorção e a dessorção levando em consideração o volume de nitrogênio para cada uma das amostras listadas nas tabelas 2 e 3 adicionado ou removido (eixo y) com a variação da pressão relativa $\left(\frac{P}{P_0}\right)$. No momento em que se aproxima de $\left(\frac{P}{P_0}\right) = 1$ tem início a dessorção [27].

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) existem quatro tipos principais de isotermas para testes com nitrogênio em medidas de poros de sólidos porosos.

Na formação da isoterma pode aparecer um efeito chamado histerese, a qual nada mais é que um fenômeno resultante da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. De modo geral, as histereses de adsorção de gases em sólidos poros são classificadas

em quatro tipos, segundo a IUPAC, conforme mostra a figura 12 [28,29].

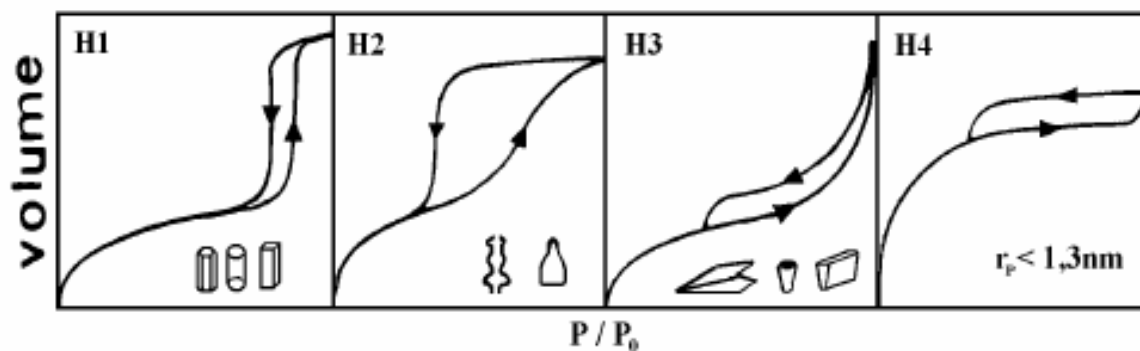


Figura 12 - Modelos de Histereses de acordo com a IUPAC [30].

As histereses do tipo H1 são formadas por materiais cujos poros são regulares, com formato cilíndrico ou poliédrico com as extremidades abertas. A do tipo H2 ocorre em materiais com poros cilíndricos abertos e também fechados, de forma que pode ocorrer o estrangulamento, delineando um formato semelhante ao de uma garrafa. Na histerese H3, os poros têm formatos de cunhas, cones ou placas paralelas. A histerese do tipo H4 é formada em sólidos com poros cujos raios são inferiores a 13,0 Å e não possuem uma geometria pré-definidas [30].

4.2.1 Resultados de Medidas de Poros

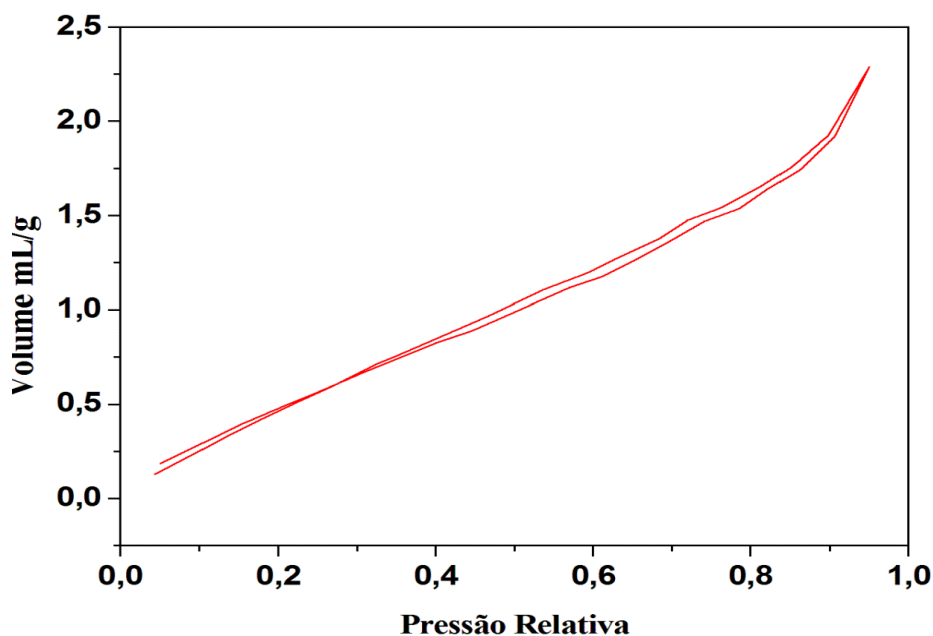


Figura 13 - Gráfico da Isotherma de medida de poros da Turfa Pura, com referência da histerese IUPAC.

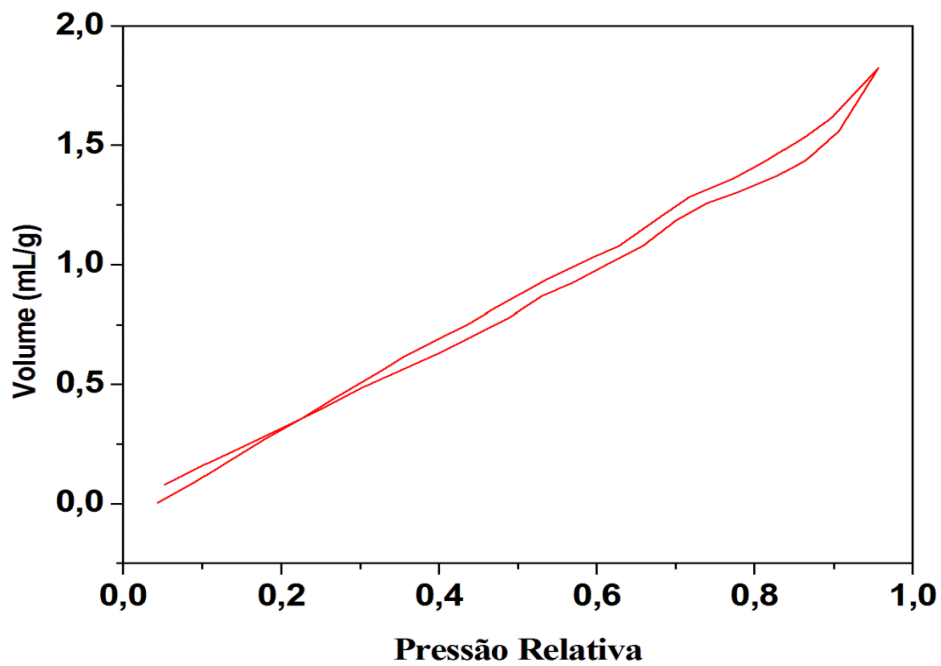


Figura 14 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 1ª Extração KOH.

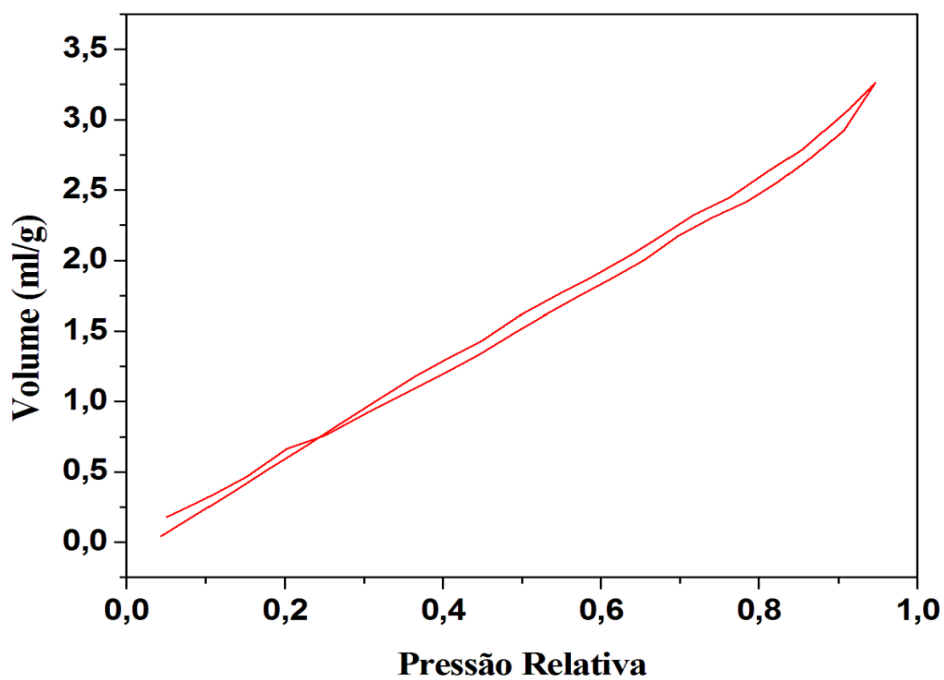


Figura 15 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 2ª Extração KOH.

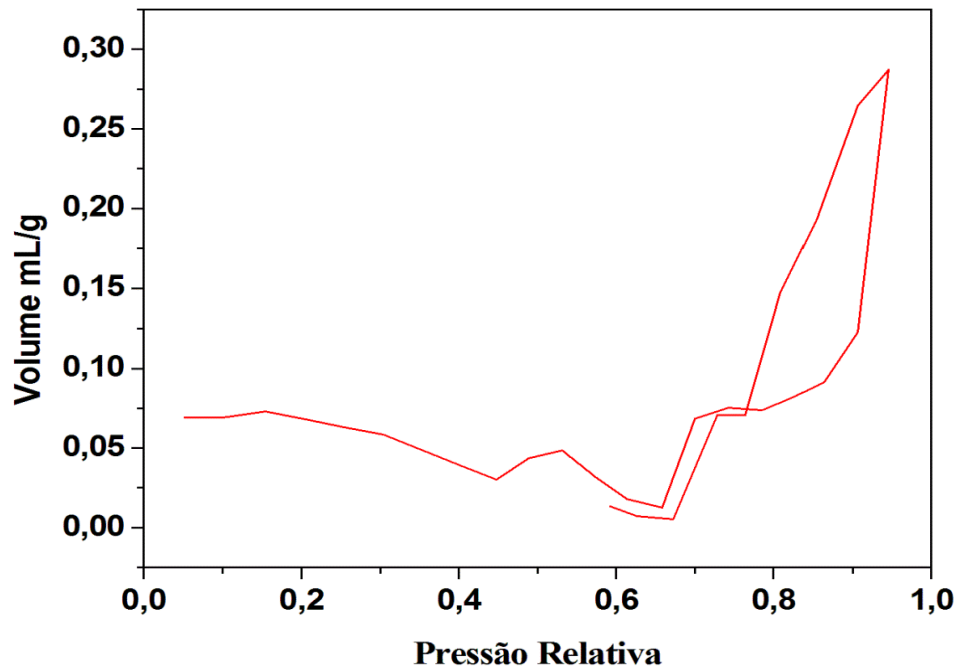


Figura 16 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 3ª Extração KOH.

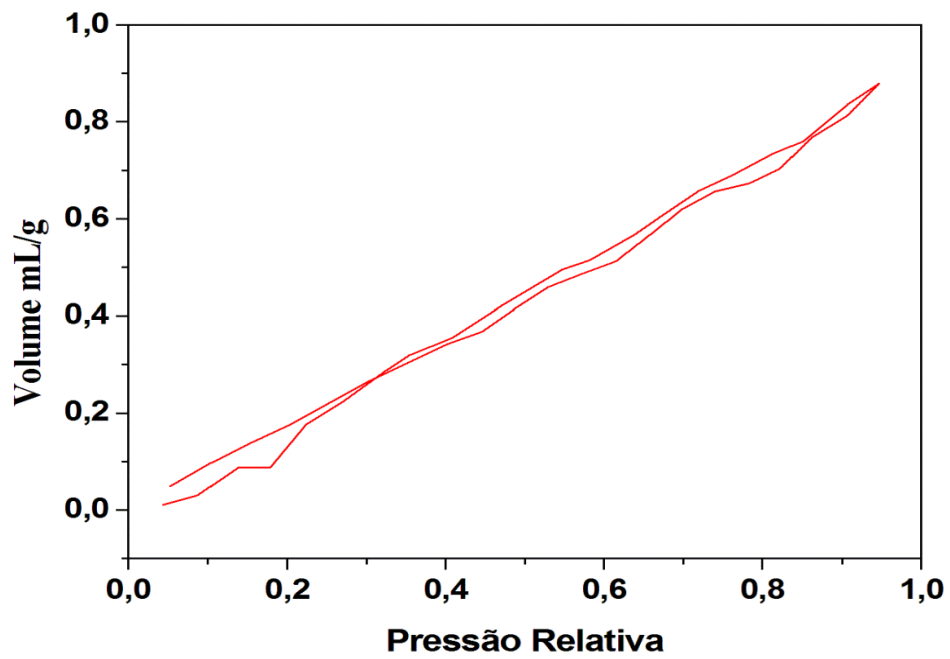


Figura 17 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 1ª Extração NaOH.

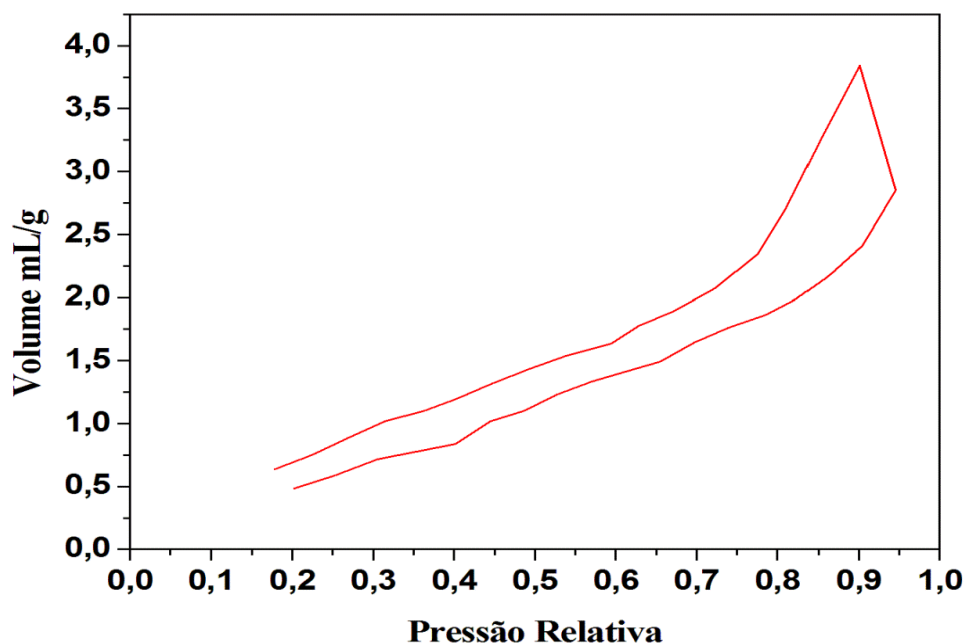


Figura 18 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 2ª Extração NaOH.

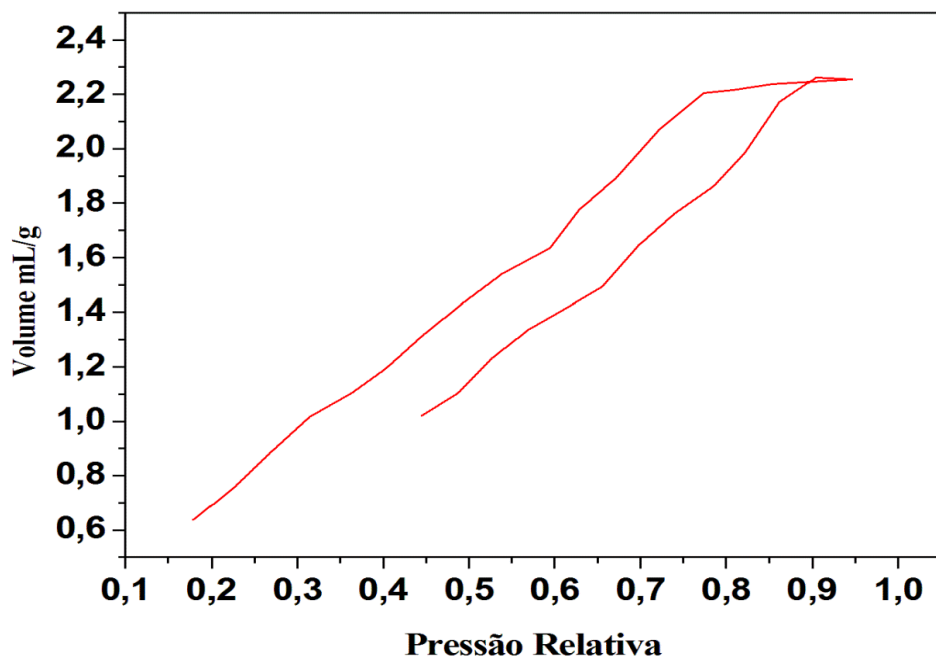


Figura 19 - Gráfico da Isoterma de medida de poros da 3ª Extração NaOH.

4.2.1 Discussão de Resultados

Considerando os modelos de histereses já estabelecidos pela IUPAC e com auxílio das tabelas que compilam os resultados obtidos pelo porosímetro é possível realizar uma interpretação dos gráficos gerados pelo volume de Nitrogênio com a pressão relativa. A isoterma produzida pela amostra de turfa, 1º e 2º extrações KOH,

1° e 3° extrações NaOH, possuem semelhança com a histerese formada por H3 em que apresenta poros no formato de cunha e folhas abertas, sendo as amostras da 3° extração com KOH e 2° extrações com NaOH são semelhantes ao modelo de histerese IUPAC H1, com formatos de poros cilíndricos com aberturas [30,31].

O gráfico ilustrado na figura 16 possui um volume adicionado na amostra bastante inferior ao volume adicionado nas demais amostras; a tabela 2 mostra que o volume do poro referente à construção desse gráfico é dez vezes inferior ao demais. Assim necessariamente suportaria um volume menor de gás. Com relação aos parâmetros de histereses da IUPAC, assemelha-se ao H2 [30]. O gráfico ilustrado na figura 17 possui semelhança com H1 possuindo poros regulares de formatos cilíndricos, poliédricos de extremidades abertas [48].

Os gráficos conforme as figuras 18 e 19 possuem isotermas distintas das demais histereses formadas, o que torna difícil estabelecer uma relação com as histereses IUPAC.

Tabela 2. Resultado para as três extrações realizadas com NaOH e KOH e com turfa.

Amostras	Volume total do poro (mL.g⁻¹)	Raio médio de poro (Å)
Turfa	3,538 x 10 ⁻⁰³	200,5
NaOH 1ª Extração	1,359 x 10 ⁻⁰³	187,6
NaOH 2ª Extração	5,941 x 10 ⁻⁰³	185,1
NaOH 3ª Extração	2,049 x 10 ⁻⁰³	189,1
KOH 1ª Extração	2,820 x 10 ⁻⁰³	229,1
KOH 2ª Extração	5,046 x 10 ⁻⁰³	188,2
KOH 3ª Extração	4,442 x 10 ⁻⁰⁴	185,0

A tabela 2 ilustra os resultados de volumes de poros e raio médio dos poros da amostra de turfa e das amostras de huminas em diferentes extrações e com as soluções de NaOH e KOH. Em análise aos dados constantes na tabela, é possível observar que não existe nenhuma influência do número de repetições nas extrações e também não ocorre nenhuma diferença nos resultados por influência dos solventes utilizados. Nota-se, contudo, que o talco de turfa sem extrações possui poros maiores de que as amostras que passaram pelo processo de extração. Para a primeira extração com KOH, os resultados obtidos estão destoantes dos demais. Até o momento não é possível saber o motivo dessa diferença.

Tabela 3 – Resultados da Medida de Superfície Específica e densidade.

Amostras	Massa (grama)	Densidades g.mL⁻¹	Superfície Específica m².g⁻¹	Volume (mL)
Turfa	0,2641	2,13	2,610	0,16761
NaOH 1 ^a Extração	0,3767	2,13	1,405	0,16761
NaOH 2 ^a Extração	0,2264	2,13	3,174	0,09843
NaOH 3 ^a Extração	0,2260	2,30	1,28	0,09840
KOH 1 ^a Extração	0,2580	2,13	3,003	0,16761
KOH 2 ^a Extração	0,1693	2,30	6,191	0,09843
KOH 3 ^a Extração	0,3072	2,30	1,740	0,09840

A tabela 3 traz a massa das amostras utilizada nos testes, cujos valores de quantidade de massa foram obtidos pelo próprio equipamento, bem como o resultado da superfície específica e o volume de gás injetado na amostra. Os resultados das densidades são quase todos idênticos. Ocorre apenas uma variação nas amostras: NaOH 1^a extração, e KOH 2^a e 3^a extrações. Essa variação é de apenas 7,39%. Pode-se ainda identificar uma redução no volume da amostra à medida em que ocorrem as extrações.

4.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A caracterização morfológica da humina foi observada pela construção de filmes finos de humina sobre um substrato. As medidas de Microscopia de Força Atômica, (AFM-VEECO Innova – figura 20) com ponteira de nitrato de silício (forma em V), com constante de mola de 0,58 N/m, as imagens foram obtidas pelo modo tapping. Foram feitas imagens de todas as fases de extrações tanto do KOH e NaOH, quanto imagem do substrato. As amostras com cerca de 1,5 gramas cada foram previamente diluídas em 10 mL água e aquecidas. Em seguida foram depositadas sobre um filme com o uso do Spin Coater (Figura 21 Spincoater Laurell modelo WS-400B-6NPP/LITE), sendo assim submetidas a obtenção de imagens no AFM.



Figura 20 - AFM, VEECO Innova

As soluções foram feitas com uma diluição da turfa e da humina em água, seguidas de um aquecimento até a formação de um líquido com aspecto bastante viscoso. A partir disso, as amostras foram depositadas sobre um filme de poliéster usando o Spincoater (Spincoater Laurell modelo WS-400B-6NPP/LITE – figura 21). Foi utilizada a programação do software (30 segundos rotação 200 rpm seguida de 3 minutos com rotação de 3.000 rpm) para encontrar a melhor forma possível para formação do filme. A amostra contendo talco de turfa não apresentou viscosidade semelhante a da humina. Isso ocorreu devido às ligações existente nos ácidos húmico e fúlvico promoverem uma geometria irregular, enquanto que as ligações de carbono presentes na humina favorecem tal fenômeno [3,4,33].



Figura 21 - Spincoater Laurell modelo WS-400B-6NPP/LITE

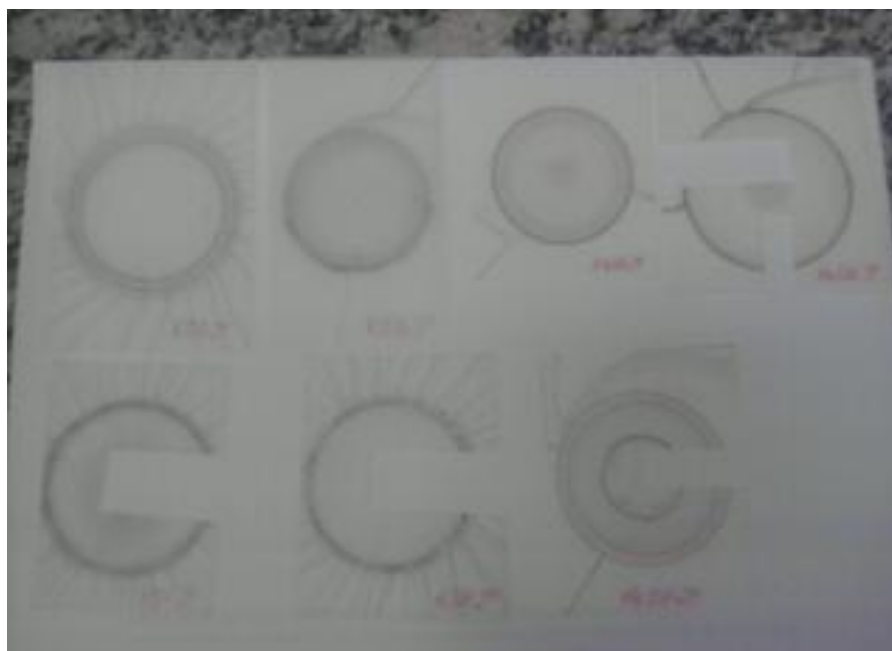


Figura 22 - Filmes de Humina

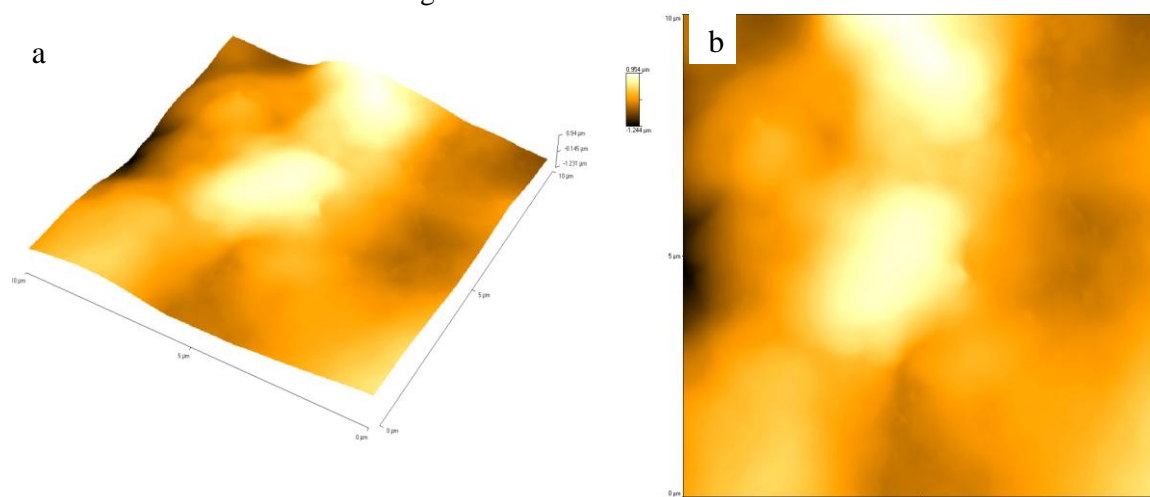


Figura 23 - Topografia da superfície do poliéster (substrato), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10 x10 μm , a) imagem em 3D, b) imagem 2D.

As imagens obtidas pelo AFM em comparação com as imagens do poliéster puro trazem informações importantes a respeito da superfície formada pela deposição da turfa e da humina.

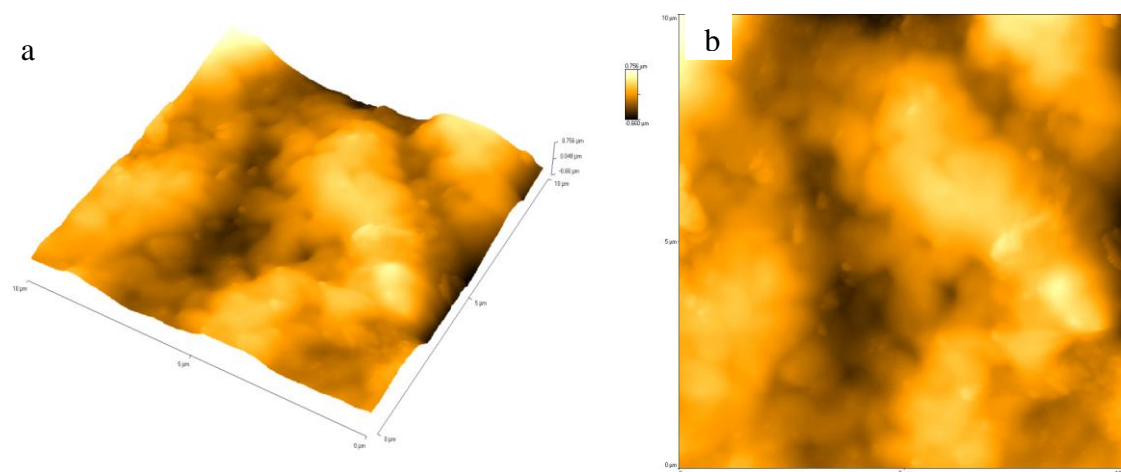


Figura 24 - Topografia da superfície da Humina (KOH 1^o Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 μm, a) imagem em 3D, b) imagem 2D.

As figura 24 mostra a formação de glóbulos com variados tamanhos e de diferentes geometrias. Apresentam regiões com variações de contração do material depositado sobre o filme.

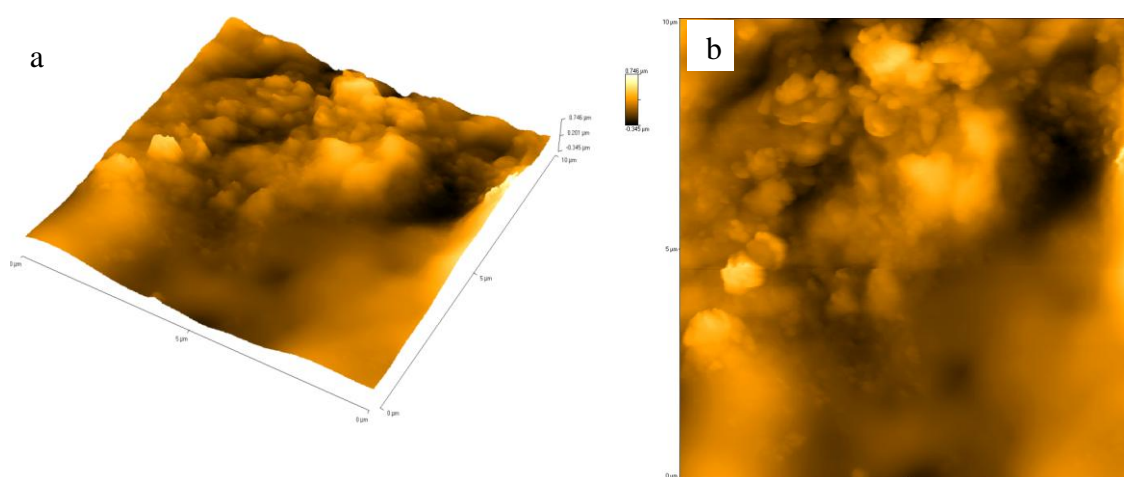


Figura 25 - Topografia da superfície da Humina (KOH 2^o Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 μm, a) imagem em 3D , b) imagem 2D.

Na figura 25 (KOH 2^a extração) é possível observar a formação de picos com características globular e de uma formação mais plana no alto da elevação. É possível também identificar a formação de alguns glóbulos dispersos em toda imagem. Ainda conforme apresentou a figura 25, verificam-se regiões de maior concentração da amostra (humina).

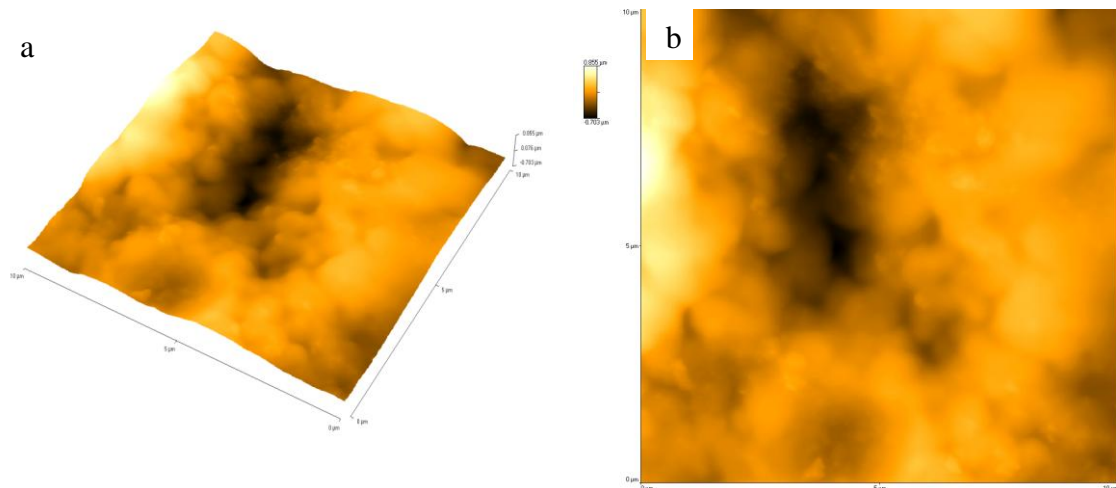


Figura 26 - Topografia da superfície da Humina (KOH 3^a Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10 x10 μm, a) imagem em 3D, b) imagem 2D.

Na figura 26 (KOH 3^a extração) é comum também a concentração da humina em determinadas regiões da imagem. Ao centro é visível a formação de algumas imagens na forma esférica e outras com uma aproximação de esferas. Nas laterais, é vista a formação de grandes massas com tamanhos e geometria da mais variada, quase sempre no formato esférico.

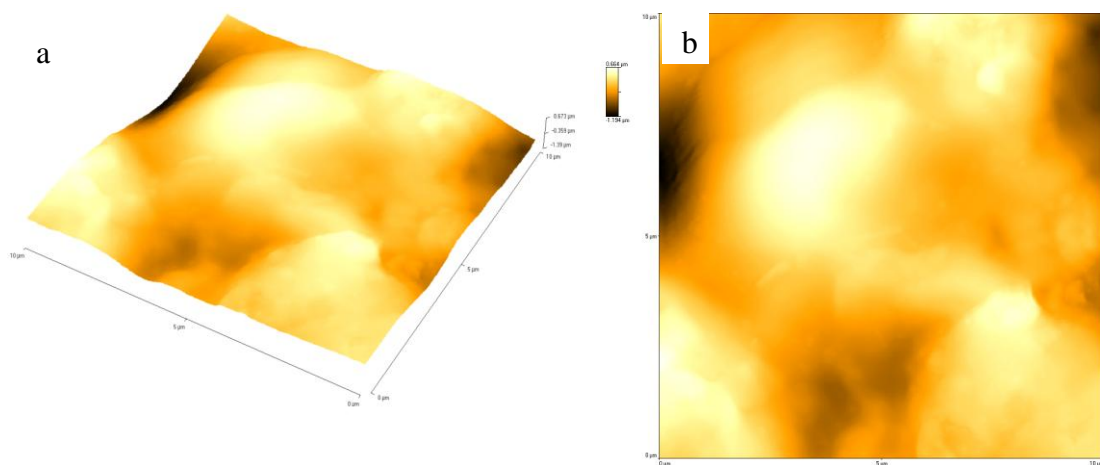


Figura 27 - Topografia da superfície da Humina (NaOH 1^a Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 μm, a) imagem em 3D , b) imagem 2D.

A figura 27 mostra uma superfície de difícil caracterização geométrica, em que somente é possível verificar a formação de grandes glóbulos quase sempre no formato próximo ao de esferas.

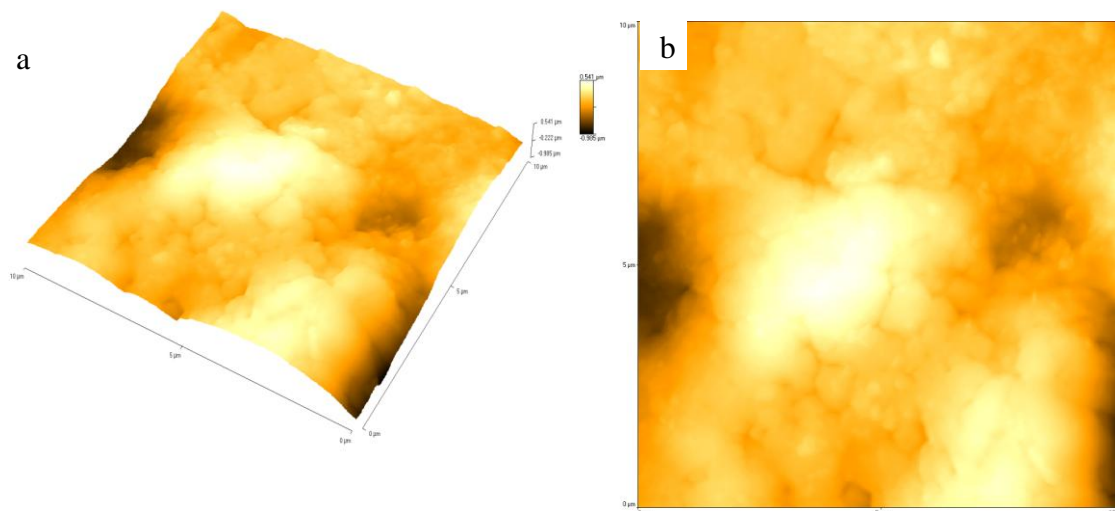


Figura 28 - Topografia da superfície da Humina (NaOH 2^a Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 μm, a) imagem em 3D , b) imagem 2D.

Na visualização da figura 28 (NaOH 2^a extração) existe uma riqueza de detalhes e uma boa definição da imagem, em que podemos encontrar esferas ao centro e na parte superior nos mais variados tamanhos. É possível verificar ainda alguns bastonetes. Existe ainda uma variação na altura das formações, e, onde se obtém um sinal mais claro, indica uma região de maior elevação, sendo o contrário na região mais escura.

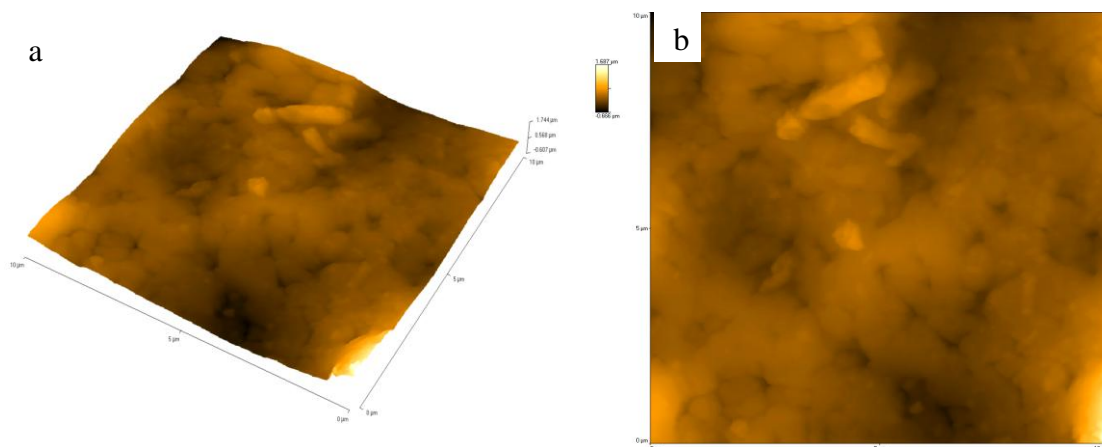


Figura 29 - Topografia da superfície da Humina (NaOH 3^a Extração), obtida através do AFM pelo modo tapping numa representação tridimensional de área com 10x10 μm, a) imagem em 3D , b) imagem 2D.

A figura 29 (NaOH 3^a extração) é a que possui o maior número de formação de bastonetes, principalmente na parte superior da imagem. São também encontrados alguns glóbulos. Essa amostra apresenta uma boa uniformidade na distribuição da humina, possui uma morfologia distinta das demais imagens formadas pelo AFM.

Considerando os números de extrações e os solventes utilizados não é possível traçar um paralelo que permita visualizar uma diferença nas imagens formadas pelo AFM, nem se poderia indicar a escolha de uma melhor imagem tendo em vista essas duas variáveis. Permitem-nos dizer que as imagens do AFM são claras na formação de uma superfície irregular na formação de filmes [23,24,34].

5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de Raios X é uma forma bastante comum para se obter informações a respeito da estrutura cristalina de um sólido. Arranjos ordenados em sólidos tais como: simetria cristalina, parâmetros de rede, defeitos estruturais, distâncias interplanares são objetos de estudo da difração de Raios X. A técnica de difração Raios X é fundamentada na organização espacial periódica dos cristais, em que as distâncias entre átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.

A lei de Bragg relaciona o ângulo de difração, o comprimento de onda da radiação X (λ) e as distâncias interplanares da estrutura d_{hkl} , logo, tem-se : $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, em que n é a ordem de interferência [26].

5.1 PROCEDIMENTO

As medidas Difração de Raios-X foram realizadas pelo Professor Doutor Rômulo Simões Angélica da UFPA (Universidade Federal do Pará) como o equipamento modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,5406 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator. A aquisição de dados foi feita com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o *software X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da PANalytical.

Foram utilizadas as seguintes condições de análise: Voltage (kV): 40; Current (mA): 30; Scan range ($^{\circ}2\theta$): 5-70; Step size ($^{\circ}2\theta$): 0,02; Scan mode: Continuous; Counting time (s): 10; Divergence slit: Slit Fixed $1/32^{\circ}$; Mask Fixed 10 mm; Anti-scatter slit Name: Slit Fixed $1/16^{\circ}$. Uma pequena quantidade da amostra foi pulverizada em gral de ágata e depositada sobre um substrato de Si (porta amostra) zero-brackground. Com o auxílio de uma gota de álcool, a amostra é espalhada sobre a superfície do porta-amostra, formando uma fina película. As amostras de 1 a 5 são respectivamente 01- turfa pura, 02- KOH 1^a Extração, 03- KOH 2^a, 04- NaOH 1^a Extração e 05- NaOH 2^a Extração.

5.2 RESULTADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As características físicas e químicas da turfa têm dependência de muitos fatores, dentre os quais podemos citar: a origem da amostra, as condições climáticas da região turfeira, a acidez e o teor de umidade do solo. Esses fatores promovem a variação na composição elementar [16,36,37]

Os resultados obtidos pelos difratogramas revelam a presença de cristais de quartzo, o que é comum em se tratando de um material de origem mineral. A amostra 01 (turfa pura) tem seus picos diferentes das demais. Isso se deve ao fato de ser uma combinação de ácido húmico, ácido fúlvico, humina e detritos minerais, conseqüentemente acarretando na formação de picos diferentes. As extrações realizadas não mudaram a estrutura de formação do material, sendo perceptíveis nos resultados as amostras com aspectos amorfos.

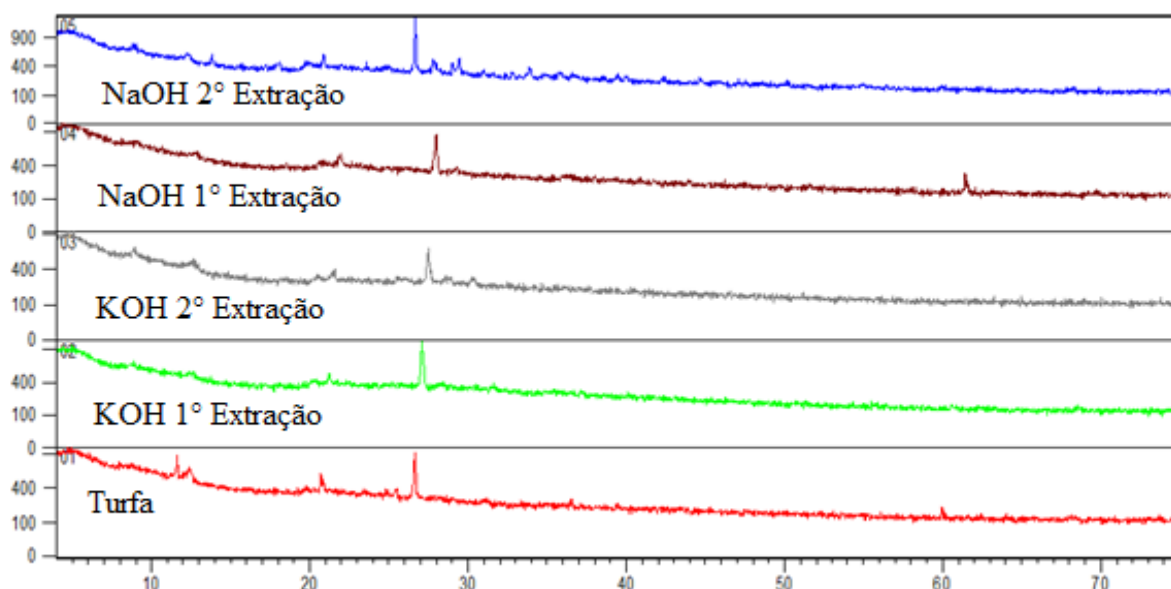


Figura 30 - Resultado da análise de Difração Raios X das amostras de humina e de turfa.

A figura 31 ilustra os resultados de cada amostra na difração de raios x. No início da formação da linha da amostra 01, aparece a presença de picos de fases cristalinas, superpostos a material amorfo com a possibilidade de serem as substâncias húmicas da turfa. Os picos mais finos indicam a presença de substâncias com uma boa organização cristalina, indicam a possível presença de quartzo, gipso, caulinita e traços de anidrita. Alguns picos próximos a 18 A° sugerem a presença de substâncias argilo minerais [31,38].

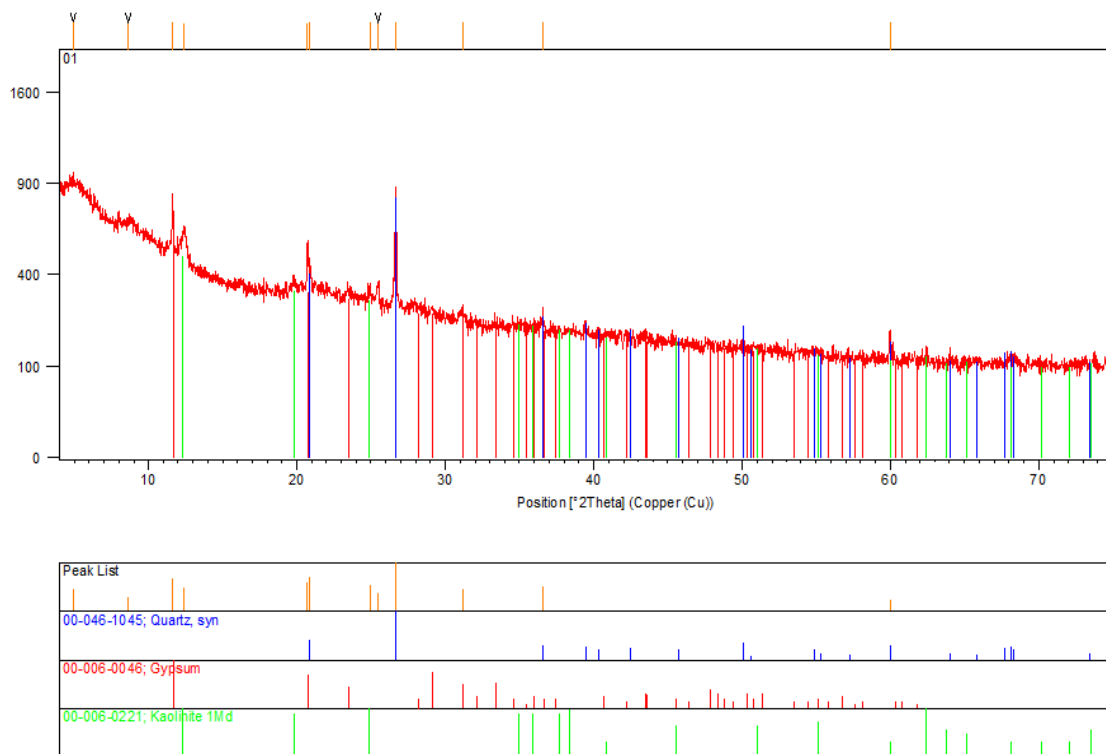


Figura 31 - Resultado da análise da Difração de Raios X com sobreposição das linhas de todas as amostras.

De acordo com resultados obtidos em outros trabalhos, é possível identificar nos espectros presentes à presença de diversos minerais tais como: caulinita, gipsita, anatase, quartzo e hermatita [32,39].

6 USO DA HUMINA COMO SENSOR DE AMÔNIA

A amônia é um composto químico de classificação inorgânica composta por três átomos de hidrogênio e um de nitrogênio (NH_3). É comum o uso comercial da amônia em solução aquosa com várias concentrações (15%, 30%,40%). Quando em água, a amônia estabelece um equilíbrio com grande influência da temperatura sobre o sistema. O equilíbrio $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \leftrightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ tem seu deslocamento para direita com o aumento da temperatura, sendo movido à esquerda quando ocorre o decréscimo da temperatura.

O uso da amônia é muito comum dentro do meio industrial, tendo como função principal o da refrigeração, principalmente em indústrias de bebidas. Devido ao número de indústrias e de outras situações adversas, ocorrem com frequência os acidentes envolvendo vazamento de amônia.

É cada vez mais comum em nosso cotidiano estarmos cercados por sensores com as mais variadas funções e utilidades para que possamos executar nossas tarefas com mais facilidades, precisão e segurança. Desde em alarmes residenciais em tênis de atletas em competição, em veículos, no uso médico e nas mais diversas situações, são de grande importância o uso desses componentes e quase que de forma inevitável nas mais diversas tarefas rotineiras.

Tendo em vista algumas propriedades já identificadas na caracterização da humina, foi possível observar que esta apresenta em sua estrutura morfológica capacidade de adsorção, sendo possível realização de medidas elétricas para a confirmação. Como já proposto inicialmente, forma-se um dispositivo eletrônico alternativo e de baixo custo.

6.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na proporção de 1:10 humina e água foi realizado um aquecimento a formação de um líquido viscoso e posteriormente depositado sobre um filme de poliéster de aproximadamente 1,5 x 40 cm formando uma camada uniforme, a figura 32 ilustra o modelo de formação do filme de humina. O filme foi submetido durante cerca de 20 minutos a uma temperatura de 40°.

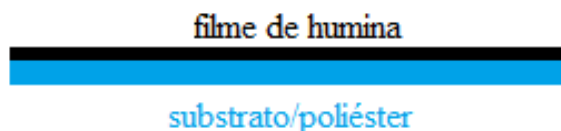


Figura 32 - Deposição de humina sobre o poliéster.

6.1.1 Formação do Filme de Humina

As determinações com testes de tensão e voltagem (I-V) foram realizadas com um sistema de semicondutores Keithley modelo 2400, conforme figura 33, onde foram aplicadas tensões -5 a 5 volts.



Figura 33 - Sistema de Caracterização de semicondutores Keithley 2400 laboratório LDCI.

As medidas foram controladas por um microcomputador conectado aos equipamentos de uma interface paralela (General Purpose Interface Bus- GPIB), onde são controlados e armazenados os dados com auxílio do software LABVIEW 6.1

Foi depositado sobre um substrato de poliéster humina parcialmente solubilizada em água e formado um filme, sendo o excesso de água retirado numa estufa a 40°C durante 10 minutos. As amostras foram feitas de acordo com as extrações realizadas, ou seja, KOH 1ª extração, KOH 2ª extração, KOH 3ª extração, NaOH 1ª extração, NaOH 2ª extração, NaOH 3ª extração. Foi recortada uma parte da

amostra já seca de medida de 1,5 x 4,0 cm, sendo ligada nas extremidades do eletrodo (IV) e aplicada uma tensão variando de -5 a 5 volts. As medidas foram realizadas numa variação de temperatura de 2 a 42°C. As medidas foram realizadas a cada incremento de 2°C na temperatura. O sistema utilizado é baseado nas medidas de temperatura do vapor e da solução de amônia 15% p/p, conforme figuras 34 e 35.

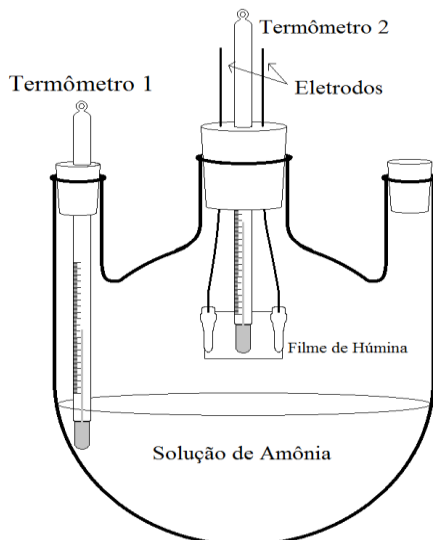


Figura 34 - Balão tritubulado com solução de amônia 15% p/p.



Figura 35 - Medidas do sensor de amônia.

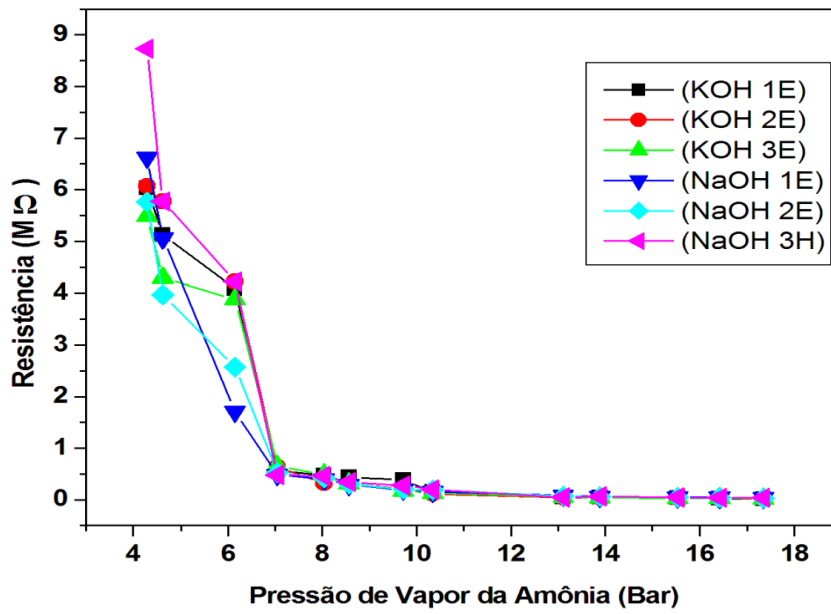


Figura 36 - Resistência ($M \Omega$) versus Pressão de Vapor da Amônia (Bar)

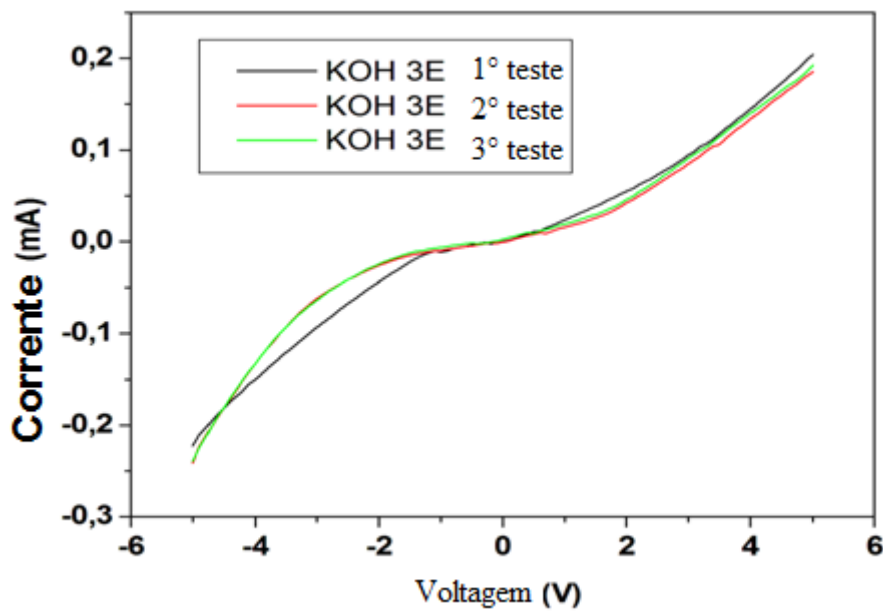


Figura 37 - Resultados das medidas de corrente com as extrações KOH.

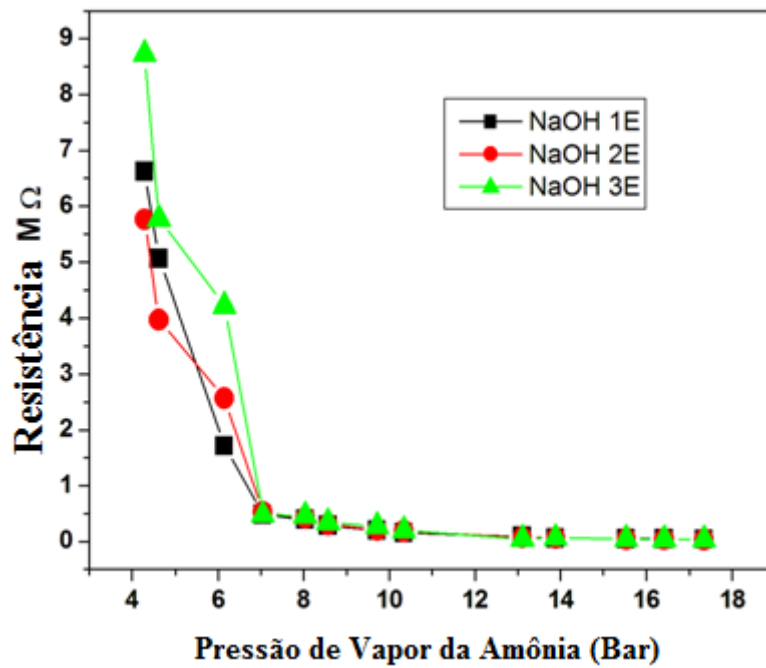


Figura 38 - Resistência da Humina extraída com NaOH em função da pressão de vapor da amônia.

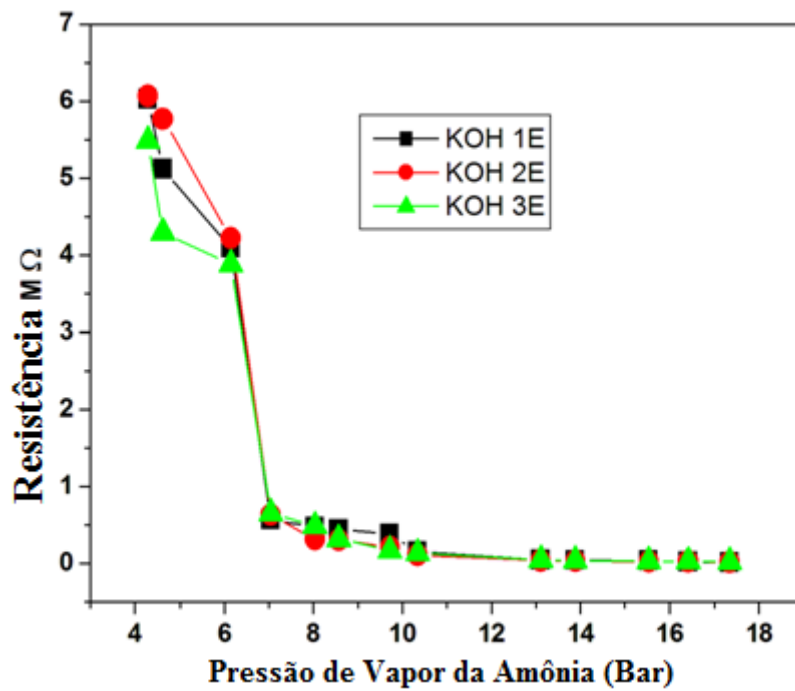


Figura 39 - Resistência da Humina extraída com KOH em função da pressão de vapor da amônia.

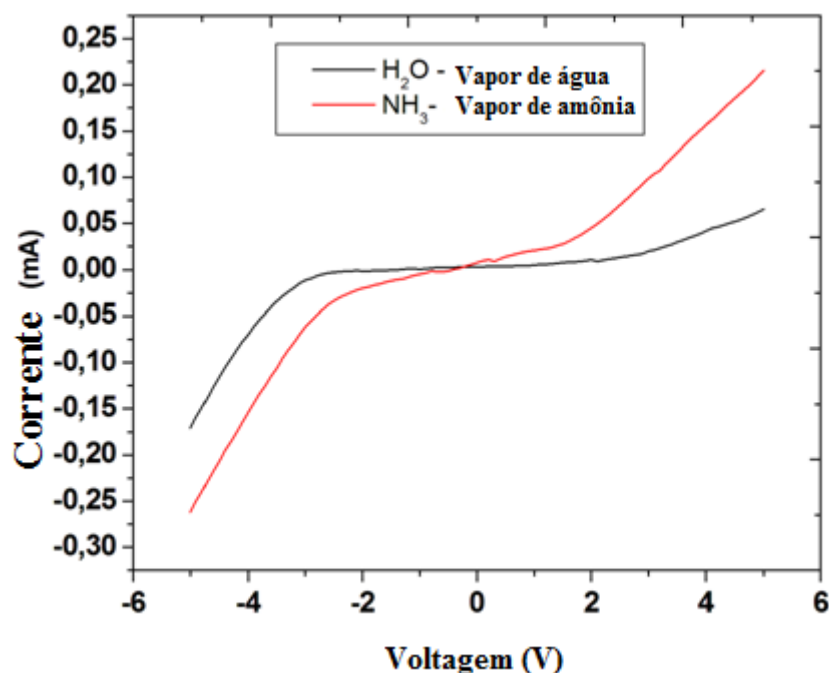


Figura 40 - Variação da corrente para vapores de água e vapores de amônia.

6.2 DISCUSSÃO DE RESULTADOS SENSOR

A discussão da montagem do sensor de amônia nos remete inicialmente aos resultados obtidos na estrutura morfológica da humina. Os resultados de área superficial e os do AFM nos apontam para uma estrutura com capacidade de promover adsorção. Isso devido ao número de poros e formação da superfície da humina, em que é possível estabelecer uma interação chamada de fenômenos de superfícies [25,43,44,45].

Entre os fenômenos de superfície, estão a molhabilidade, a tensão superficial e a adsorção. Esta pode ser citada como um processo no qual uma substância líquida, sólida ou gasosa fica presa à superfície de um sólido [26]. Numa explicação técnica poderíamos citar que a adsorção é uma variação da concentração de uma substância numa determinada interface. Quando a concentração de uma determinada substância aumenta na interface, chamamos de adsorção positiva; quando diminui, chamamos de adsorção negativa [27,28].

A adsorção ocorre do ponto de vista químico e do ponto de vista físico. Esta é também conhecida como fisiossorção ou adsorção de van der Waals, ocorrendo por forças eletrostáticas do tipo dipolo induzido, sendo um tipo de adsorção facilmente reversível, não promovendo a alteração dos materiais envolvidos. A adsorção

química, ou quimissorção, envolve interações químicas, pouco fracas em relação a uma ligação química propriamente dita, mas leva à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção, promovendo uma alteração na estrutura dos compostos envolvidos. De maneira geral, a adsorção ocorre na camada externa da substância que funciona como adsorvente [28,48,49].

Os resultados obtidos indicam que, de acordo com o aumento de temperatura, ocorre a formação de vapores de solução de amônia, promovendo uma queda perceptível na resistência do material. Por uma análise teórica do ponto de vista químico na composição do vapor da solução de amônia é possível verificar a formação de ligações de hidrogênio tanto na contribuição da própria amônia quanto da água que também faz parte do vapor formado. Tais ligações de hidrogênio favorecem ao aumento da passagem de corrente elétrica por meio da amostra. Quanto maior a temperatura, maior o deslocamento do equilíbrio da solução de amônia tende à direita formando vapores responsáveis pelo incremento da passagem da corrente.

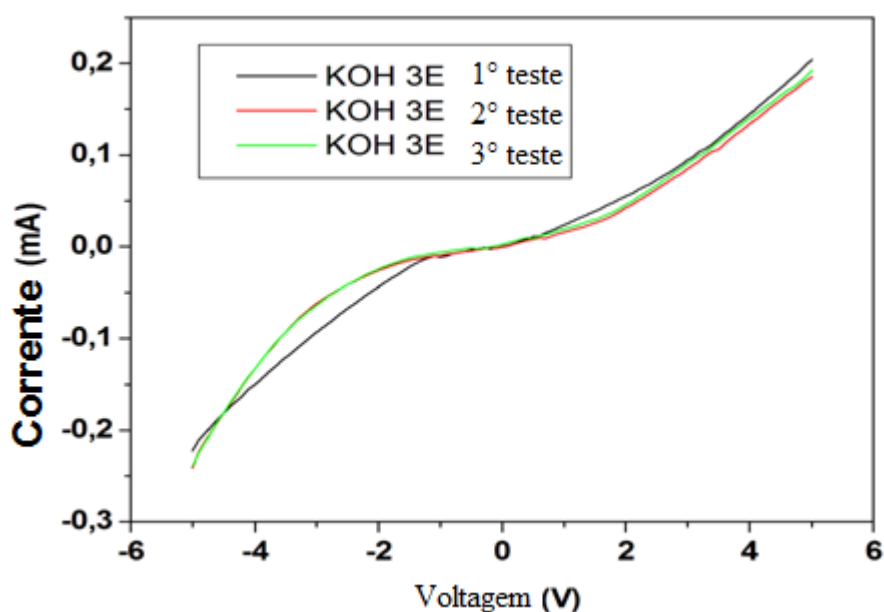


Figura 41 - Resultados das medidas de corrente com as extrações KOH.

Todas as considerações a respeito da formação morfológica da humina, constatadas pelos resultados obtidos por meio do AFM e medidas de poros, contribuem para a elucidação de uma superfície capaz de reter os vapores da amônia, criando uma condição de fenômeno de superfície.

O gráfico conforme a figura 36 foi obtido por experimento com filmes de humina com os extratores NaOH e KOH, nas três repetições de extrações, numa

variação da resistência em função do aumento da pressão de vapor.

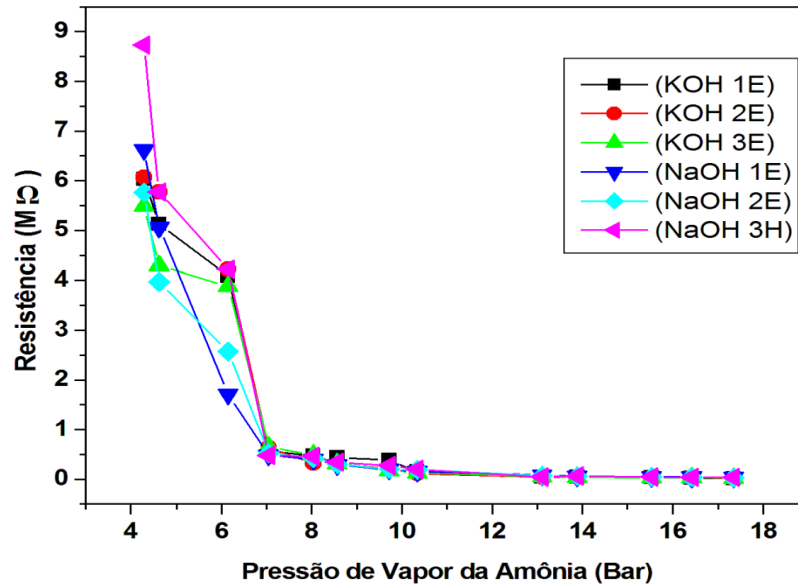


Figura 42 - Resistência (M Ω) versus Pressão de Vapor da Amônia (Bar)

Verifica-se que ambos os filmes possuem comportamentos muito próximos, permitindo demonstrar que tanto o extrator quanto o número de repetições nas extrações não promovem alterações significativas nos resultados. Essa aproximação de resultados é verificada na montagem separada dos gráficos nas figuras 36,38 e 39.

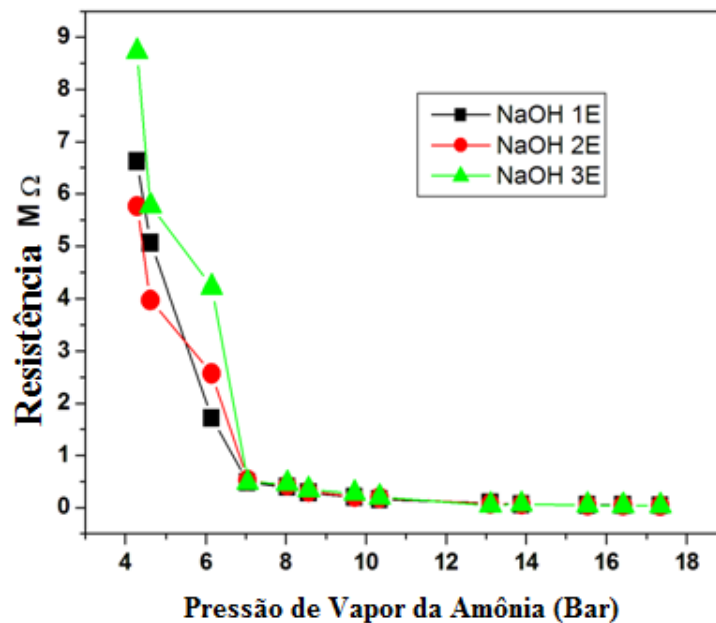


Figura 43 - Resistência da Humina extraída com NaOH em função da pressão de vapor da amônia.

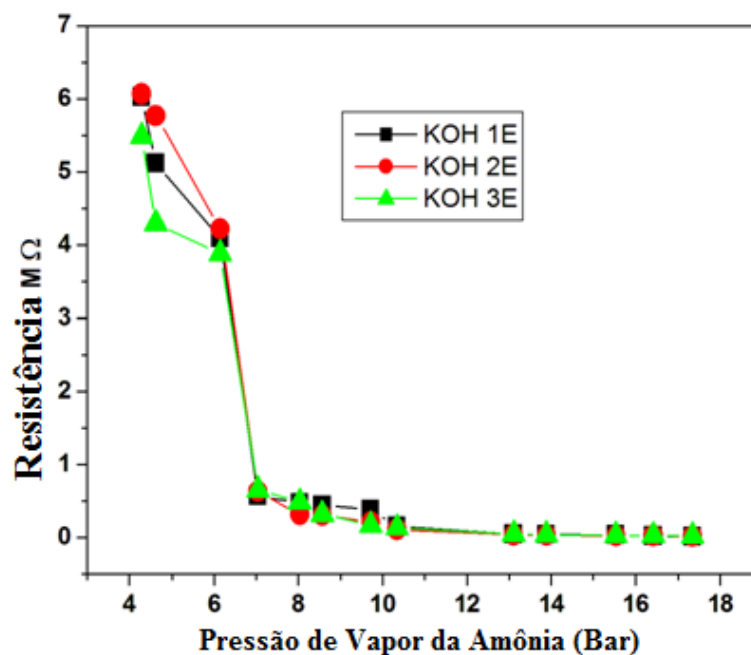


Figura 44 - Resistência da Humina extraída com KOH em função da pressão de vapor da amônia.

É importante ressaltar que o fenômeno de superfície ocorre na camada mais externa do adsorvente, nesse caso a humina [28,49].

É possível verificar que o sensor produzido com humina tem sensibilidade ao vapor de água e ao vapor de amônia, ainda é possível repetir o teste de sensibilidade utilizando um mesmo sensor de humina que passou por uma dessorção.

O gráfico ilustrado na figura 40 foi obtido com a realização dos dois experimentos, sendo que no primeiro foi promovida a variação de corrente numa variação de temperatura com água, em que é possível verificar que ocorre uma mudança de passagem de corrente à medida que aumenta a temperatura em consequência à formação de vapor.

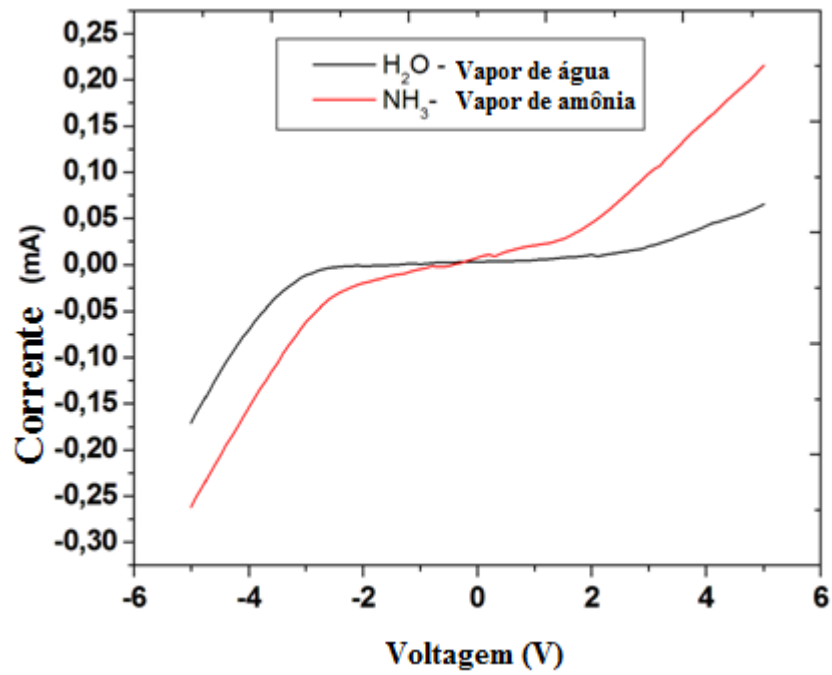


Figura 45 - Variação da corrente para vapores de água e vapores de amônia.

O mesmo ocorre quando usamos uma solução aquosa de amônia. É evidente que existe uma contribuição do vapor de água na passagem da corrente elétrica à medida que ocorre a formação de vapor e com isso aumenta a adsorção. É importante notar que, a partir de uma determinada fase, a passagem de corrente é maior para a solução de amônia. Isso ocorre devido ao fato de melhor contribuição para formação de ligações van der Waals [29, 30,31].

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os parâmetros físico-químicos da turfa obtidos neste trabalho estão em bom acordo com os descritos na literatura (grupos carboxílicos, pH, teor de umidade, hidrogênios ionizáveis, matéria orgânica).

Foi possível fabricar talco de turfa, com aparência semelhante ao pó de grafite. A separação de humina dos ácidos foi realizada com sucesso conforme mostram os resultados obtidos pelo Raio – X.

A partir das medidas dos poros foi possível determinar a superfície específica das amostras. Esta medida influencia diretamente no processo de adsorção. O que torna este material interessante para fabricação de sensores de amônia. As medidas feitas por AFM mostraram que a superfície das amostras é bastante rugosas, o que também facilita a adsorção da amônia. O sensor foi capaz de diferenciar o vapor de água do vapor de amônia.

Todo esse conjunto de informações mostrou caminhos a serem seguidos a fim de encontrar aplicações práticas e resoluções de problemas com materiais alternativos e de baixíssimo custo para sua aplicação. É possível formar sensores de amônia ou qualquer outra substância que possa interagir de acordo com as condições estabelecidas para fisiossorção [28].

Trata-se de um material de fácil acesso com características que permitem aplicações de fenômenos de superfície e ainda poderá ser estudado em separado a humina para uso como nanotubo de carbono, devido ao alto teor de carbono em sua composição [30,31,33].

Novas possibilidades de trabalhos podem ser realizadas nas áreas de: realizar filmes de humina pela técnica de layer-by-layer de modo a obter-se uma sensibilidade maior. Com base na estrutura dos ácidos húmico e fúlvico pode ser possível complexar metais pesados, dessa forma possibilitando a fabricação de um sensor para metais pesados. Utilizar a humina e os ácidos visando à fabricação de dispositivos eletrônicos de baixo custo (diodo, transistor etc).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] MACCARTHY, P. The principles of humic substances. Soil Science, Baltimore, v. 166, n. 11, p.738-751, 2001.
- [02] AGUIAR, S. C. Fontes energéticas brasileiras: inventário/tecnologia. Rio de Janeiro: Chesf, 1987. 2001.
- [03] MACHADO, P. L. O. A. Método para a extração de substâncias húmicas do solo: ácido húmico e ácido fúlvico. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. (Comunicado Técnico, 1).
- [04] PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. Química Nova, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 477-481, 2000.
- [05] SCHNITZER, M.; KODAMA, H.; RIPMEESTER, J. A. Determination of the aromaticity of humic substances by x ray diffraction analysis. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 55, n. 3, p. 745-750, May-Jun. 1991.
- [6] STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. New York: John Wiley, 1994.
- [07] TOLEDO, A. P. P.; NEPTUNE, A. M. L.; RIBEIRO, I. S. Characterization of humic and fulvic acid extracted from a red-yellow podzolic soil and from a peat in Brazil. Tropical Ecology, Varanasi, Índia, v. 25, n. 2, p.248-254, 1994.
- [08] PICCOLO, A.; CONTE, P. Molecular size of humic substances: supramolecular associations versus macromolecular polymers. Advances in Environmental Research, New york, v.3, p. 508–521, 2000.
- [09] SILVA, W.T.L.; THOBIE-GAUTIER, C.; REZENDE, M.O.O.; El Murr, N. Electrochemical behaviour of Cu (II) on carbon paste electrode modified by humic acid, cyclic voltammetry study Electroanalysis. Electroanalysis, New York, v. 14, p. 71-77, 2002.
- [10] LESSA, R. N. T. Grupos funcionais das substâncias húmicas extraídas da turfa e do carvão. Pelotas, RS: UFPEL-IQG, 1994.
- [11] SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. Humic substances in the environment. New York: Marcel Dekker, 1982.
- [12] SCHNITZER, M. Characterization of humic constituents by spectroscopy. In: MCLAREN, D.; SKUJINS, J. (Ed.). Soil biochemistry. New York: Marcel Decker, 1971. p. 60-95.

- [13] SHOTYK, W. Reviews of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth Science Reviews*, Amsterdam, v. 25, n. 2, p. 95-176, 1988
- [14] YAFA C.; FARMER, J. G. A comparative study of acid-extractable and total digestion methods for the determination of inorganic elements in peat material by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 557, n. 1-2, p. 296-303, Jan.2006.
- [15] MENDONÇA, E. S.; ROWELL, D. L. Mineral and organic fractions of two oxisols and their influence on effective cation – exchange capacity. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.60, p.1888-1892, 1996.
- [16] MALCOLM, R. L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 232, p. 19-30, 1990.
- [17] ATKINS, P. W. *Físico química*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [18] SILVA FILHO, A. V.; SILVA, M. I. V. Importância das substâncias húmicas para a agricultura. 2003. Disponível em: <<http://www.emepa.org.br/anais/volume2/av209.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2012.
- [19] CHEN, Z.; PAWLUK, S. Structural variation of humic acid in two sola of Alberta mollisols. *Geoderma*, Amsterdam, v. 65, n. 3-4, p.173-193, Mar. 1995.
- [20] XING, B.; CHEN, Z. Spectroscopic evidence for condensed domains in soil organic matter. *Soil Science*, Baltimore, v. 164, n. 1, p. 40-47, 1999.
- [21] TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J. *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*. São Paulo: EDUSP, 2001.
- [22] ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Characterization of the porous structure of soils: Adsorption of nitrogen (77 K) and carbon dioxide (273 K), and mercury porosimetry. *European Journal of Soil Science*, Oxford, v. 50, n. 3, p. 497-503, Sep. 1999.
- [23] SHEVCHENKO, S. M.; SERGEY, M.; YU, Y. S.; AKIN, L. G.; BAILEY, G. W. Comparing Surface Morphology of Lignin-Carbohydrate Complex and Humic substances: AFM/VR Approach. *Holzforschung*, Berlin, v. 52, n.2, p. 149-156, 1998.
- [24] CHENG, S.; BRYANT, R.; DOERR, S. H.; RHODRI, W. P.; WRIGHT, C. J. Application of atomic force microscopy to the study of natural and model soil particles. *Journal de Microscopie*, Paris, v. 231, n. 3, p. 384-394, 2008.
- [25] PENA, E. Q. Caracterização dos parâmetros intrínsecos de porosidade e de

- superfície específica de pellet feed de minérios de ferro do quadrilátero ferrífero empregando o método de adsorção de nitrogênio. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais, Rede Temática em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2002.
- [26] ROCHA, W. D. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. 2001. Dissertação (Mestrado Engenharia Mineral) - 2001. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2001.
- [28] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2004.
- [29] VILKMAN, M.; LEHTINEN, K.; M, MÄKELÄ, T.; RANNOU, P.; IKKALA, O. Poly (aniline) doped whit 5-formyl-2-furansulfonic acid: a humidity memory. *Organic Electronics*, Amsterdam, v. 11, p. 472- 478, 2010.
- [30] WOO S. K.; MOON, S. Y.; BANG, S. Y.; CHOI, B. G.; HAM, H.; SEKINO, T.; SHIM, K. B. Fabrication of grapheme layers from multiwalled carbon nanotubes using high dc pulse. *Applied Physics Letters*, New York, v. 95, n.8, 2009.
- [31] MERTING, M.; KLEMM, D.; ZANKER, H.; POMPE, W. Scanning force microscopy of two – dimensional structure formation in thin humic aci films. *SIA: Surface and Interface Analysis*, London, v. 33, n.2, p. 113-117, Fev. 2002.
- [32] FRANCIOSO, O.; SANCHEZ-CORTES, S.; TUGNOLI, V.; CIAVATTA, C.; SITTI, L. Infrared Raman, and Nuclear Magnetic Resonance (1H, 13C and 31P). Spectroscopy in the study of fractions of peat humic acids. *Applied Spectroscopy*, Baltimore, v. 50, n.9, p.1165-1174, 1996.
- [33] YU- HUI, Y., TING, W. Fourier transform raman spetroscopic characterization of humic substances. *Vibrational Scpectroscopy*, New York, v. 14, n. 1, p. 105 – 112,
- [34] ZHENGXIA, X.; CHENYANG, H.; HU, G. Layer-by-layer self-assembly of multilayer films based on humic. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 519, n. 13, p. 4324 -4328, Apr. 2011.
- [35] LAMIM, A.; JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J.; BELLATO, C. R. Caracterização química e física da turfa Litorânea e avaliação da adsorção competitiva por Zn e Cu. *Química Nova*, São Paulo v. 24, n. 1, p.a 18 -23, 2001.
- [36] CUNHA, G. C. Avaliação da potencialidade da humina na adsorção/dessorção

- dos trihalometanos. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2010.
- [37] FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 6, nov./dez. 2004.
- [38] ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: Estudos dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p.472-476, 2000.
- [39] MALEKANI, K.; RICE, J. A.; LIN, J. S. The effect of Sequential Removal of organic matter on the surface morphologic of humin. *Soil Science*, Madison, v. 162, n. 5, p. 333-342, 1997.
- [40] PORTE, L. H. M.; LEÃO, M. H. M. R.; PORTE, A. Avaliação da porosidade de microcapsulas contendo proteína bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. *Química Nova*, São Paulo, v. 34, n. 9, Sep. 2011.
- [41] PENA, E. Q. Caracterização dos parâmetros intrínsecos de porosidade e de superfície específica de pellet feed de minérios de ferro do quadrilátero ferrífero empregando o método de adsorção de nitrogênio. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais – Rede Temática em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2002.
- [42] LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. Powder surface area and porosity. 2nd ed. New York: Chapman & Hall, 1984.
- [43] PETRONI, S. L. G. Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa: potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- [44] RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley, 1984.
- [45] BÉGIN, D.; GÉRARD, I.; ALBINIAK, A.; BRONIEK, E.; SIEMIENIEWSKA, T.; FURDIN, G.; MARÊCHÉ, J. F. Pore structure and reactivity of chars obtained by pyrolysis of coking coals. *Fuel*, London, v. 78, n.10, p. 1195-1202, Aug. 1999.
- [46] FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M.; Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, Elmsford, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, 1999.

- [47] MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S.; SIMONELLI, F. Spectroscopic characterization of organic and organic-inorganic interactions in paper mill sludge. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, New York, v. 28, n. 7, p. 372-377, 2001.
- [48] IGNÁCIO, A. C.; OLENDZKI, R. N.; MANGRICH, A. S. Caracterização de interações de grupos ligantes de ácidos húmicos com os íons Fe^{3+} e Cu^{2+} em solos de cultivo de arroz irrigado. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., Águas de Lindóia. Anais... Águas de Lindóia: Instituto de Química da USP, 2006.
- [49] GUIMARÃES, E. Caracterização química, espectroscópica e por análise térmica de ácidos húmicos e vermicompostos obtidos de esterco de diferentes animais. 1997. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciência Exatas, Curitiba. 1997.

ANEXOS

ANEXO A - ARTIGO PUBLICADO- SBMICRO 2010 - ELECTRICAL AND HUMIDITY CHARACTERIZATION OF HUMIC SUBSTANCES (HS) FROM PEAT FOR A POSSIBLE USE IN HUMIDITY SENSING.

ANEXO B – PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO - PEAT AS AN ALTERNATIVE MATERIAL FOR USE IN AMMONIA SENSORS IMCS 2012 – THE 14TH INTERNATIONAL MEETING ON CHEMICAL SENSORS.

ANEXO C – ARTIGO SUBMETIDO - PEAT AS AN ALTERNATIVE MATERIAL FOR USE IN AMMONIA SENSORS- SENSORS & ACTUATORS: B. CHEMICAL 2012.

ELECTRICAL AND HUMIDITY CHARACTERIZATION OF HUMIC SUBSTANCES (HS) FROM PEAT FOR A POSSIBLE USE IN HUMIDITY SENSING

G.L.Sandri^a, N.C.Ribeiro^b, A.R.S.Romariz^a and A.M.Ceschin^a

^aDepartamento de Engenharia Elétrica – Laboratório de Dispositivos e Circuito Integrado – Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, CEP:70904-970 Brasília DF Brazil

*^bInstituto Federal de Mato Grosso - Campus Cuiabá – Bela Vista
Rua Juliano Costa Marques, s/n, Bela Vista, Cuiabá, MT, Brazil*

Thick films of humic substances (HS) from peat are evaluated for their electrical and humidity properties for use in humidity sensing. The thickness (10-50 μm) of the films is varied by different quantities of solution deposited on the polyester substrate. The samples exhibit typically two regions in their sensitivity curve when tested in the relative humidity (RH) range of 50-95%. The sensitivity ($k\Delta R/\Delta RH$) ranges from 1.12 %RH to 5.00%RH for lower to higher thickness. The sensors show good repeatability and low hysteresis effect.

INTRODUCTION

Measurement of humidity is required in numerous applications including the meteorological services, chemical and food industry, civil engineering, air

conditioning and electronic processing. The advancement in science and technology led greater emphasis on the measurements and control of humidity. Therefore the advanced research on humidity sensitive materials is going on by using various polymers, including polymer electrolytes, conjugated polymers, etc. [1, 2]. Based on the changes in electrical or optical properties, different humidity sensors are popularly studied. The sensors based on the electrical properties such as impedance, resistance or capacitances are best suited to modern automatic control systems. Electrical detection is the most commonly used and is based on the change in resistance or capacitance of the sensor on exposure to water vapor or gases [3].

Nowadays different types of polymers play an important role in optical sensors categorized as inorganic and organic [4] e.g. poly(vinyl chloride) (PVC), poly(tetrafluoro ethylene) (PTFE), naflon, nylon, sol-gels, etc. Various polymers have been used to prepare humidity sensors. From their basic principles, they are classified into two categories: 1) based on the change in the electrical properties of the material due to the absorption of water vapor; 2) based on the gravimetric change in the material such as the quartz crystal oscillator. The first category is divided into two types, the electric resistance type and the capacitor type. Hydrophilic polymers are used for resistance type humidity sensors while the hydrophobic polymers are preferred for capacitance type sensors. This paper reports an evaluation of a different organic material (humic substances) as a simple humidity sensor for a range of relative humidity ranging from 50%RH to 95%RH. The type of this material is hydrophilic, so the sensors that will be study here is based in the modification of the electrical resistance. In this work the plastic substrate (polyester sheet) is used to guarantee the flexibility to sensor.

EXPERIMENTAL

7.1 MATERIALS AND SAMPLE PREPARATION

The powder of peat was obtained of 200g of peat in natura sample that is maintained in oven by four hours to dry. After that the peat sample is finamente moído em um moinho de bolas até atingir a granulometria próxima ao talco, i.e., very thin powder with the grain minor than 20 μ m. The humic substance was extract of this peat follow the procedure related at reference [5]. To extract the humic

substance of the peat it was used extract solution of KOH (0.5 mol/L) with the ratio peat/extractor of 1:20. The reaction mixture was stirred at room temperature during four hours. After that the solution was centrifuged at 10,000 rpm and the liquid part (humic substance –HS) was used to form a film used in the sample.

The humic substances consist basically of fulmic acid and humic acid whose the principal components are carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen. The principle substance obtained after centrifugation is the humic acids. It is a mixture of not-well-defined macromolecules with polymeric phenolic and heterocyclic structures containing carboxyl groups and nitrogen functionalities (figure 1). It is soluble in water and bases, but insoluble in mineral acids and alcohols. Humic acids may interfere with the analysis of bioactive in natural product research or in pesticide analysis. The aqueous environment changes their conductivity due to positive charge migrates through the materials and adsorbed water molecules dissociate at imines nitrogen centers.

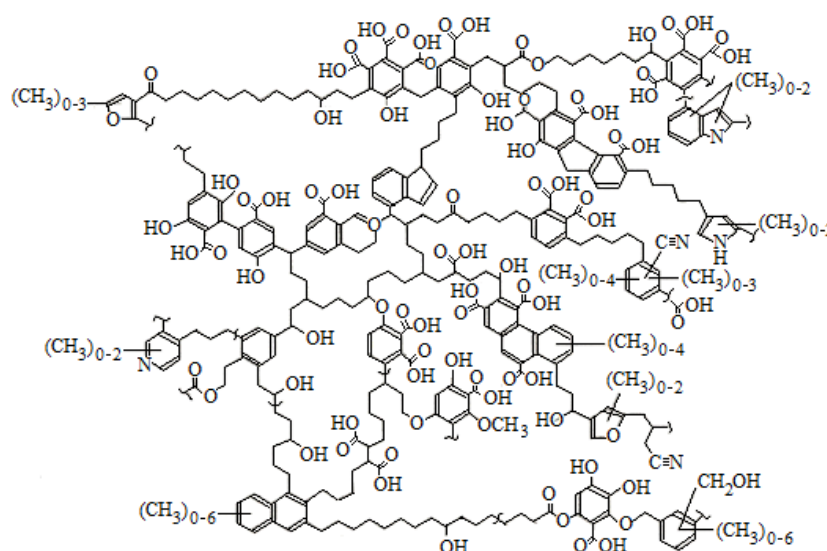


Figure 1: Humic acid structures as proposed by Schulten e Schinitzer [6].

In the same size area (2.0cm x 1.7cm) of polyester substrate were deposited different quantities of the humic substance, e.g., 0.2 ml to 0.5 ml by casting. This permitted to obtain samples with different thickness. The thicknesses (30, 25, 4 and 3 μm) of the films were measured by Instrutherm Thickness Measuring ME 240. After deposition the samples were dry in oven by 2 hours in 50°C. The spin coater technique did not used because the thickness for the sensor may be thicker than the film deposited by spin coating.

After those layers were deposited on the substrate, the contacts were made

using aluminum paper as shown the figure 2.

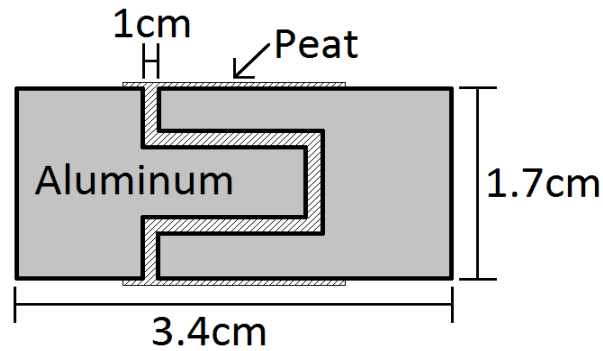


Figure 2: Schematic of the sensor.

7.2 CHARACTERIZATION

The samples were examined for their sensitivity towards humidity as measured by the standard two-temperature method. For testing the humidity response of the films, a closed humidity system similar to that of Ansari et al [7] was used (figure 3). It consists of a close flask, with two necks for inserting thermometers (range -10 to 200° C with an accuracy of 1.0°C), half –filled with water (total volume 500 ml). The flask is kept in a container filled with ice to the equal level of water in the flask. The temperature of the system is adjusted by mixing ice and water as required. Thus, the water inside the flask can be kept at the required temperature (T_2). The sample is mounted inside the flask at a height of 3 cm from the level of water and the temperature of the sample (T_1) is measured with thermometer placed at the height of the sample under study. It is to be noted that the temperature of the sample changes by 3-6°C during the experiment.

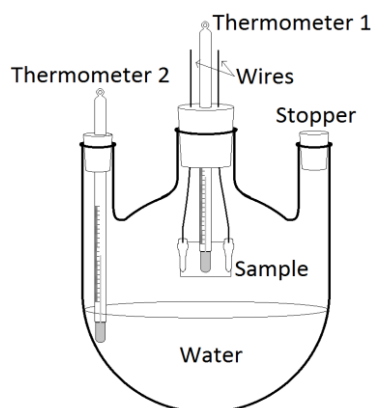


Figure 3: Experimental set-up for the measurement of relative humidity (two temperature method).

The relative humidity inside the chamber is calculated by the equation given below. The RH of the air in the system is given by equation (1):

$$\%RH = E_w(T_2)/E_w(T_1) \times 100 \text{ equation (1)}$$

Where, $E_w(T_2)$ is the saturated vapor pressure at the temperature of the water bath (T_2) and $E_w(T_1)$ is the saturated vapor pressure at the temperature of the sample element (T_1). The values of the saturated vapor pressure were obtained from manual of chemistry. The ranges of RH values are obtained by adjusting the temperature of the water inside the flask, with ice and water mixture from room temperature to 0°C . The change in relative humidity is related to the change in the resistance of the sample.

The electrical characterization of the samples describe above, while the relative humidity was vary inside the chamber, was performed with the programmable measure system Keitley 2400 connected to the wires shows in the figure 2. A direct bias was applied with voltage swept from -5V to 5V . Both voltage and current were registered into a table to calculate the resistance.

7.3 RESULTS AND DISCUSSION

Humidity sensing mechanism is explained on the basis of protonic conduction. Water is highly polar as it has lone-pair of electrons and thus, it is a good donor of H^+ and electrons, which is useful in proton conduction mechanism. Proton is the dominant carrier responsible for the electrical conductivity in bulk water. For ionic sensing materials, if the humidity increases, the conductivity increases. When water molecule is adsorbed on the film surface, it splits to produce protons as shown by the

equation $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$. In figure 1 the carboxyl group are numerous and they became protonated when the water is present, by the other hand, the nitrile groups are also numerous and can adsorbed water molecules dissociate at imines nitrogen centers.

To enhance the humidity sensing range thickness of the film is very important. The figure 4 shows a plot between relative humidity and resistance of the sensor for variable thicknesses (3 μm , 4 μm , 25 μm and 30 μm) of the films of humic substances from peat. Increase in thicknesses of the films increases the adsorption of the water molecules which increases the humidity sensing range and sensitivity. The 25 and 30 μm thickness films shows maximum range, i.e., 50-95 %RH. For the thicker films a saturation of the adsorption of the water is observed and the curves for the 25 or 30 μm is almost equal.

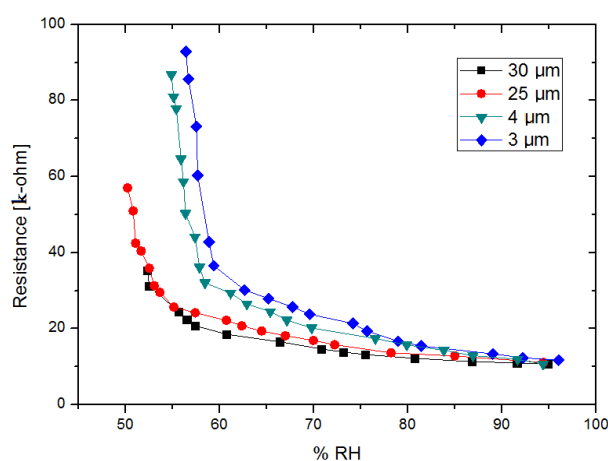


Figure 4: Variation of resistance with respect to %RH for different thicknesses of the films of humic substances from peat.

The curves in the figure 4 shows two regions well defined: a) region I with almost constant resistance values for high %RH and b) region II where the effect in the resistance measuring is more evident for low %RH. The sensitivity ($\text{k}\Omega/\% \text{RH}$) for the various thicknesses is show in table 1 for the two regions.

The repeatability of humidity sensor using humic substances was found to be reasonable for all thickness. Figure 5 shows the repeatability results for the sample with 25 μm thickness. About 5% uncertainties from cycle to cycle were observed at low %RH. This could be due a difficulty at realized with precision the measure of temperature for determinate %RH by the two-temperature method. Also, if the response time is not fast enough this can induce a mistake in the measurement. Unfortunately the response time is not measured in this work.

CONCLUSION

In this work has been used a different material (humic substances) deposited on the flexible polyester substrate to fabricate a humidity sensor. The humic substances of peat were effective as a humidity sensor since according to the amount of the water uptake the resistance decreases. The humidity range covered is 50-95% using two-temperature method.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully for the financial support received from National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq), National Institute of Science and Technology of Micro and Nanoelectronics Systems (INCT-NAMITEC) and CT-INFO. This paper was partially supported from a scholarship of CNPq (PIC), granted by for the first author that also wishes to thank for this.

REFERENCES

1. B.R.Mayer, *Mater.Sci.Eng. C*6, **155** (1998).
2. R.Jin, Y.W.Cao, A.Mirkin, K.L.Kelly, G.C.Schatz, J.G.Zhang, *Science*, **294** (2001).
3. L.da Silva, Fernando E. da Silva, C.V.Franco,R.B.Nuernberg,T. Gomes, R.Miranda and M.M.da Silva Paula, *Mater.Sci.and Eng. C*, **599** (2009).
4. T.E.Brook, R.Narayanaswamy, *Sens. Actuators B*, 51, **77**, (1998).
5. A.H.Rosa,J.C.Rocha and M.Furlan, *Quimica Nova*, 23(4), **472** (2000).
6. H.R.Schulten, M.Schinitzer, *Chemical model structure for soil organic matter and soils*. Soil Science, Baltimore, j.162, **115** (1997).
7. S.G.Ansari, Z.A.Ansari,M.R.Kadam,R.N.Karekar, R.C.Aiyer, *Sens. Actuators B*, 21, **159** (1994).

ANEXO B - APRESENTAÇÃO EM CONGRESSO

PEAT AS AN ALTERNATIVE MATERIAL FOR USE IN AMMONIA SENSORS

N.C.Ribeiro¹, N.S.Pereira², H.H. Guimarães³, G.L.Sandri³, and A.M.Ceschin³

¹Instituto Federal de Mato Grosso - Campus Rondonópolis - MT - Brazil

²Instituto de Química da Universidade de Brasília – Campus Darcy Ribeiro –
DF – Brazil

³Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade de Brasília – Campus
Darcy Ribeiro – DF – Brazil – CEP:70904-970 artemis@ene.unb.br

ABSTRACT

This work consists in a study of an alternative material to be use for the development of *ammonia sensors*. The *humín* is extracted from peat with centrifugation of KOH or NaOH solutions. The humin consists basically of carbon. The powder of humin is a *porous material*, similar to zeolita, and it is partly solubilized in water. The solubilized humin is deposited on a flexible polyester substrate and dried in an oven at 80°C for 20 minutes. The samples' sensitivity to ammonia vapor was measured using the standard two-temperature method.

Key words: humin, porous, ammonia, sensors.

INTRODUCTION

Measurement of ammonia vapor is required in numerous applications including the chemical and beverages industries and cooling systems [1].

Recent advances in ammonia-sensitive materials explored the use of zeolita [2] and conjugated polymers.[3]. Based on the changes in electrical or optical properties, different ammonia sensors have been proposed. The sensors based on electrical properties, such as impedance, resistance or capacitance, are best suited for modern automatic control systems. Electrical detection is the most commonly used sensing method, which is based on the change of sensor's resistance or capacitance when exposed to ammonia vapor or gases [4].From their basic principles, they are classified into two categories: 1) based on the change in the electrical properties of

the material due to the absorption of ammonia vapor; 2) based on the gravimetric change in the material such as the quartz crystal oscillator. The first category is divided into two types, the electric resistance type and the capacitor type. Hydrophilic materials are used for resistance-type humidity, ammonia vapor or gases sensors while the hydrophobic materials are preferred for capacitance type sensors.

This paper reports an evaluation of a different organic material (humin) as a simple ammonia sensor for a range of ammonia vapor pressures. The humin is hydrophilic, so the sensors that will be studied here are based on the variation of electrical resistance. In this work, a plastic substrate (polyester sheet) is used to guarantee the flexibility of the sensor.

MATERIALS AND SAMPLE PREPARATION

The powder of peat was obtained from 200 g of an *in natura* peat sample, maintained in an oven for 4 hours for drying. Then, the peat sample was finely grounded in a ball mill, until a very thin powder, with grains smaller than 20 μm , was obtained. The samples to be analyzed are those obtained with the first, second and third extraction, using KOH and NaOH (i.e., a total of six samples). The humin contain nanoporous, whose surface area was measured by ITS and pore volume was measured using a BET isotherm (Brunauer, Emmett, Teller), with liquid and gaseous nitrogen. The diameter of the nanoporous ranged from 20 to 30 nm in average. The humin was deposited over the 1.5 cm \times 4.0 cm polyester substrate, by casting. After those films were deposited on the substrate, the samples were placed in an oven at 40°C for approximately 20 minutes.

EXPERIMENTAL SETUP

The samples' sensitivity to ammonia vapor was measured using the standard two-temperature method. A closed system, similar to that of Ansari *et al.* [5], was used for testing the ammonia response of the films. It consists of a close flask, with two necks for inserting thermometers (in the range -10 to 200° C with 1.0°C accuracy), 100 ml filled with 30% ammonia solution (total volume 500 ml). The flask is kept in a container filled with ice to the same level of ammonia solution in the flask. The temperature of the system is adjusted by mixing ice and water as

required. Thus, the water inside the flask can be kept at the required temperature (T_2). The sample is mounted inside the flask at a height of 3 cm from the level of ammonia solution and the temperature of the sample (T_1) is measured with a thermometer placed at the height of the sample under study. The temperature of the sample changes by 2 – 42°C during the experiment.

The relative vapor pressure (RH) inside the chamber is calculated by the equation (1). The RH of the vapor in the system is given by equation (1):

$$\%RH = E_w(T_2)/E_w(T_1) \times 100 \quad (1)$$

Where, $E_w(T_2)$ is the saturated vapor pressure at the temperature of the ammonia solution bath (T_2) and $E_w(T_1)$ is the saturated vapor pressure at the temperature of the sample element (T_1). The values of the saturated vapor pressure were obtained from reference [6]. The ranges of RH values are obtained by adjusting the temperature of the ammonia solution inside the flask, with ice and water mixture from room temperature to 0°C. The change in relative vapor pressure is related to the change in the resistance of the sample. The electrical characterization of the samples described above, while the relative vapor pressure varied inside the chamber, was performed with the programmable measurement system Keitley 2400. A direct bias was applied with a voltage swept from -5V to 5V. Both voltage and current were registered into a table to calculate the resistance.

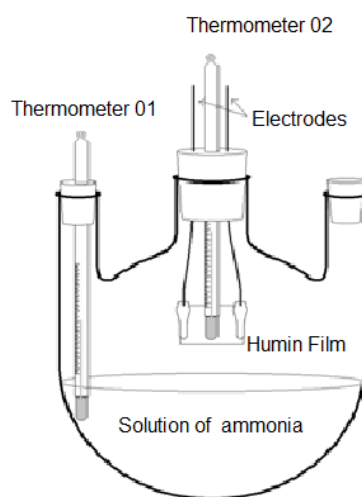


Fig. 1. Experimental setup for the measurement of vapor pressure of ammonia.

RESULTS AND DISCUSSION

The ammonia has a state of equilibrium that is established according to the system temperature. The reaction equilibrium is governed as follows: $\text{NH}_4^+_{(aq)} +$

$\text{OH}^-_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$. At temperatures above 30°C, it is possible to clearly observe the phenomenon of surface adsorption. The films deposited by casting are thick, thus a saturation of the ammonia vapor adsorption was observed in all samples, because this is a superficial effect. The repeatability of ammonia sensing using humin was found to be reasonable for all Figure 2 shows the I×V curve for the third extraction of humin with KOH, repeated three times. Between each measurement, the sample was placed in an oven at 40° C for 10 minutes for ammonia desadsorbing. The curves are not exactly equal. This could be due to imprecision associated with the two-temperature method. Also, if the response time is not fast enough, this can induce measurement errors. Figure 3 shows a plot between relative ammonia vapor and resistance of the sensor, for the six samples. As the vapor pressure of ammonia increases, the resistance of the sample decreases.

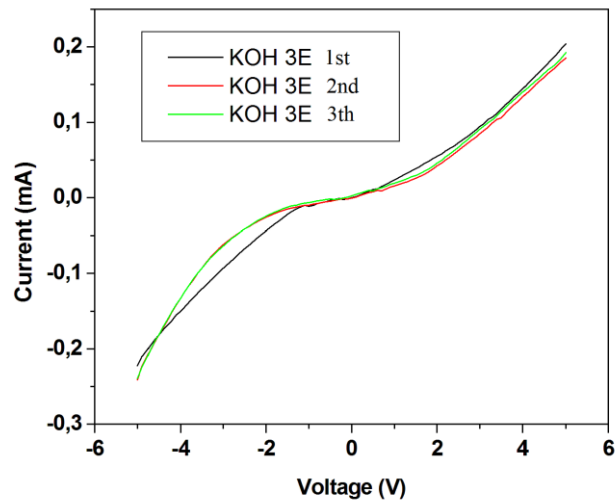


Fig.2: Repeatability result for third extraction of KOH sample

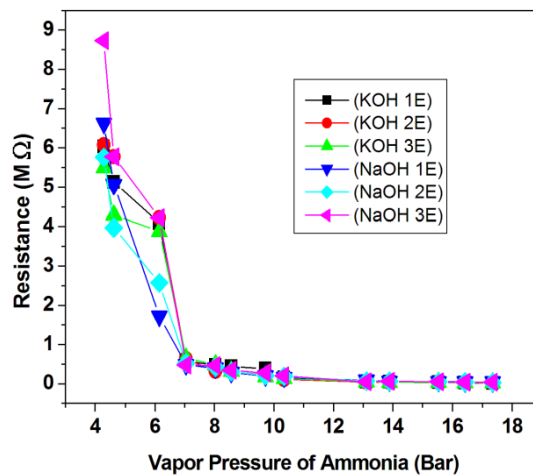


Fig.3: Variation of resistance with respect to ammonia vapor for the six samples of humin from peat.

CONCLUSION

In this work, a new material (humin) deposited on a flexible polyester substrate was used to fabricate an ammonia sensor. The humin of peat was effective as an ammonia sensor, as the samples' resistance decreased with the ammonia vapor uptake.

REFERENCES

- [1] Tamaru, K. Em The History of the Development of Ammonia Synthesis in Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice, Jenning, J. R., ed., Plenum Press: New York, 1991
- [2] M.B.Filho, H.G.Riter, M.G.daSilva, F.J.Luna, C.G.Werneck, I.Rech, J.C.Polidoro, M. B.M.Monte, F.S.Barros, A.Mikloa
and H.Vargas, Sensors and Actuators B:Chemical 158,241-245 (2011)
- [3] Harrison, I.M., Meadows, J.; Robb, I.D., Willians, P. “Competitive Adsorption of Polymers and Surfactants at the Solid/Liquid Interface” J. Chem. Soc. Faraday Trans, 91(21), 3919-3923 (1995)
- [4] L.da Silva, F. E. da Silva, C.V.Franco, R.B.Nuernberg, T. Gomes, R.Miranda and M.M.da Silva Paula, Mater.Sci.and Eng. C, **599** (2009)
- [5] S.G.Ansari, Z.A.Ansari, M.R.Kadam, R.N.Karekar, R.C.Aiyer, Sens. Actuators B, 21, **159** (1994)
- [6] G. D. Farquhar, P. M. Firth, R. Wetselaar, and B. Weir – On the Gaseous Exchange of ammonia between Leaves and the Environment: Determination of the Ammonia Compensation Point 1980.
- [7] Smil, V.; *Enriching the Earth*, MIT Press: Cambridge, Massachusetts, 2000.

Peat as an alternative material for use in ammonia sensors

N.C.Ribeiro¹, N.S.Pereira², H.H. Guimarães³, G.L.Sandri³, and A.M.Ceschin^{3}*

¹Instituto Federal de Mato Grosso - Campus Rondonópolis - MT - Brazil

*²Instituto de Química da Universidade de Brasília – Campus Darcy Ribeiro –
DF – Brazil*

*³Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade de Brasília – Campus
Darcy Ribeiro – DF – Brazil – CEP:70904-970 artemis@ene.unb.br*

**Corresponding author: tel:+55 61 3107 5575; fax: +55 61 3107 5590; e-mail address: artemis@pgea.unb.br*

Abstract

This work consists in a study of an alternative material to be use for the development of *ammonia sensors*. The peat material was characterized by determining its physical and chemical properties (carboxylic groups, exchangeable hydrogen, organic matter, PH and moisture content).The humin is extracted from peat with centrifugation of KOH or NaOH solutions and also it was characterized by determining its physical and chemical properties (surface area, pore volume and mean pore radius). The humin consists basically of carbon. The powder of humin is a *porous material*, similar to zeolita, and it is partly solubilized in water. The solubilized humin is deposited on a flexible polyester substrate and dried in an oven at 80°C for 20 minutes. The samples' sensitivity to ammonia vapor was measured using the standard two-temperature method.

Key words: peat, humin, porous, ammonia, sensors

1. Introduction

Measurement of ammonia vapor is required in numerous applications including the chemical and beverages industries and cooling systems [1]. Recent advances in ammonia-sensitive materials explored the use of zeolite [2] and conjugated polymers[3]. Based on the changes in electrical or optical properties, different ammonia sensors have been proposed. The sensors based on electrical properties, such as impedance, resistance or capacitance, are best suited for modern automatic control systems. Electrical detection is the most commonly used sensing method, which is based on the change of sensor's resistance or capacitance when exposed to ammonia vapor or gases [4]. From their basic principles, they are classified into two categories: 1) based on the change in the electrical properties of the material due to the absorption of ammonia vapor; 2) based on the gravimetric change in the material such as the quartz crystal oscillator. The first category is divided into two types, the electric resistance type and the capacitor type. Hydrophilic materials are used for resistance-type humidity, ammonia vapor or gases sensors while the hydrophobic materials are preferred for capacitance type sensors.

This paper reports a study of the chemical and physical properties of peat and humin, an analyzed of the surface of the thin films of humin by atomic force microscopy (AFM) and an evaluation of a different organic material (humin) as a simple ammonia sensor for a range of ammonia vapor pressures. The humin is hydrophilic, so the sensors that will be studied here are based on the variation of electrical resistance. In this work, a plastic substrate (polyester sheet) is used to guarantee the flexibility of the sensor.

2. Materials and sample preparation

The peat used in this work was acquired from the company's Forest - SA, the origin of the bog in southern Brazil state of Santa Catarina in the municipality Balneário Arroio do Silva. The acquired peat is in the form of granules with low moisture content and particle size 3-5 mm. The powder of peat was obtained from 200 g of an *in natura* peat sample, maintained in an oven for four hours for drying. Then, the peat sample was finely grounded in a ball mill, until a very thin powder, with grains smaller than 20 μm , was obtained. The peat consists of two parts: humic substances (fulvic acid and humic acid) and humin. To extract the

humic substances of the peat, an extract solution of KOH or NaOH (0,5 mol/L) was used, with a peat/extractor ratio of 1:20. The reaction mixture was stirred at room temperature during four hours. After that, the solution was centrifuged at 10,000 rpm and the solid part (humins) was used to form the samples. The liquid part consists of humic substances and was used in humidity sensors (4). The samples to be analyzed were the humins obtained with the first, second and third extraction, using KOH and NaOH (a total of six samples). The humins deposited over the 1.5 cm × 4.0 cm polyester substrate, by casting was used as a simple ammonia sensor for a range of ammonia vapor pressures. After those films were deposited on the substrate, the samples were placed in an oven at 40°C for approximately 20 minutes. Some samples were deposited on polyester substrates by spin coating, in order to form a thin film to be characterized morphologically by AFM.

3. Sample characterization

3.1. Physical chemical properties of peat

The organic content was determined by combustion of samples in muffle at 550 ° C for 24 hours. Two samples of 20 grams of peat was collected and placed in crucibles. The samples were taken to the oven (oven drying and sterilization - Analog - Model SP-100 / A) for the dehumidification process temperature of 180 ° C. To determine the moisture content of peat should be performed at temperatures up to 180 ° C to avoid possible ignition. The value of the moisture content is through the medium obtained by the difference in initial and final peat. The number of exchangeable hydrogen is based assist in pH measurement in order that the pH is a measure of the hydrogen concentration is still possible to check the structure colloidal sample. It was used about 100 mg of sample in a flask with a solution of 0.1M HCl. The sample was filtered, then was added 50 mL of 1.0 M KCl on the residue. After further filtration was used a solution of 0.01 M NaOH titration to triplicate. In order to determine the amount of carboxyl groups was used 50 mg of peat with 10 mL of 0.05 M calcium acetate. After filtration was titrated with use of the potentiometer up to pH 9.8 with 0.1M NaOH pattern. The measurement of pH (pH meter Bench mV HI model 2211) was performed by

suspending 10 g of peat in 25 ml of deionized water, after standing for 1 hour.

3.1.1 Results and discussion

Table 1 shows the results obtained for an initial characterization. Peat has a high organic matter content, being about 75% weight / weight. All this organic matter has a large amount of carboxylic groups and exchangeable hydrogens. This structure rich in carboxylic groups indicates that the retention factor water is directly related to their geometric structure, and by the beginning of the formation of hydrogen bonds and other molecular attractions. The pH with acid characteristics and clearly evidenced by the number of exchangeable hydrogens.

3.2. Measurement of Porosity

The porosity analysis for the six samples of humin and pure peat were made by nitrogen adsorption (N_2) method. The specific surface area, volume and pore diameter were determined in a ram surface area analyzer New Quantachrome 1200 (Quantachrome Corporation). The humin contain nanoporous, whose surface area was measured by ITS and pore volume was measured using a BET isotherm (Brunauer, Emmett, Teller), with liquid and gaseous nitrogen.

The samples that will be analyzed are: sample 1 – pure peat; sample 2 - KOH first extraction; sample 3 - KOH second extraction; sample 4 – KOH third extractio; sample 5 - NaOH first extraction; sample 6 - NaOH second extraction; sample 7 – NaOH third extraction. The samples went through a period of withdrawal of moisture on the equipment followed by adsorption of nitrogen, during an average period of 150 minutes for each sample.

3.2.1 Results and discussion

Generally, the hysteresis adsorption of gases in solids pores are classified into four types according to International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (figure 1). The hysteresis of H1 are formed by materials whose pores are regular, cylindrical or polyhedral shape with open ends. The H2 is the type of materials having cylindrical pores open and closed, so that throttling may occur, delineating a format similar to that of a bottle. H3 hysteresis pores are

keyed wedge cones or parallel plates. The hysteresis of the type H4 are formed in solid pore radii which are less than 1,3 nm, do not have a pre-defined geometry (6). The Fig. 2 shows the isotherm curves for the peat pure and for the six samples with different extraction. In the Fig. 2a, 2b and 2c the curves are similar to the hysteresis formed by H1 which presents regular pores with cylindrical or polyhedral shape with open ends. The Fig. 2d shows the results for the sample that has a volume lower than the others samples (see table 2). The pore volume related to the construction of this figure 2d is ten times lower than the others, thus necessarily bear a smaller volume of gas. With respect to the parameters of hysteresis of IUPAC this curves resembles H2. The Fig. 2e has similarity to H1 and has pores having regular cylindrical shapes, the polyhedral open ends. The Fig. 2f and 2g shows curves look like the type H2 hysteresis.

The table 2 shows results for the three extractions of humin performed with KOH and NaOH and pure peat. The diameter of the nanoporous ranged from 20 to 30 nm in average.

3.3 Atomic force microscopy (AFM)

The morphology and uniformity of humin thin films deposited by spin coating on the polyester substrate were investigated by AFM with silicon nitride tip (V shape), spring constant of 0.58 N / m and in tapping mode. The solutions were made with a dilution of peat and humin with water followed by heating to the formation of a highly viscous liquid in appearance (samples containing approximately 1.5 grams diluted in 10 ml warm water). It was not possible to deposit thin films of peat powder by spin coater. The sample containing only peat powder no had a viscosity similar to the humin, this happened because the connections existing in the humic and fulvic acids promote an irregular geometry, while carbon bonds present in favor this phenomenon humin [7,8].

3.3.1 Results and discussion

The AFM images of three extractions with KOH films, three extractions with NaOH films and of the polyester substrate were taken with the size of 10 μm x 10 μm are shown in figure 3. The images obtained by the AFM

compared to the pure polyester (Fig. 3a) provide important information about the surface formed by the deposition of humin. Fig. 3b (KOH first extraction) shows the formation of globules of different sizes and with different geometries. There are regions with variations in contrast of the material deposited on the film. Fig.3c (KOH second extraction) shows the formation of peaks with sharp features. It is also possible to identify the formation of some cells scattered throughout the image and there are regions of increased concentration of sample (humin). In Fig.3d (KOH third extraction) is also common to the concentration of humin in certain regions of the image, in the center is visible the formation of some grains in the spherical form. On the side is seen the formation of large masses, sizes and geometry of the most varied, mostly in spherical shape. The image of Fig.3e (NaOH first extraction) shows a geometric surface difficult to characterize, where only be able to verify the formation of large grains in the spherical form. In view of Fig.3f (NaOH second extraction) there is a wealth of detail and a good image definition, where we can find grains in the spherical form of various sizes at the top and at center. This samples shows too some rod. The Fig. 3g (NaOH third extraction) shows the image that has the largest number of rod formation, at the top of the image is also found some grains. This sample had a good uniformity in humin and has a distinct morphology of the remaining images formed by the AFM.

3.4. Experimental setup

The sample's (deposited on polyester substrate by casting) sensitivity to ammonia vapor was measured using the standard two-temperature method. A closed system, similar to that of Ansari *et al.* [9], was used for testing the ammonia response of the films. It consists of a close flask (figure 4), with two necks for inserting thermometers (in the range -10 to 200° C with 1.0 °C accuracy), 100 ml filled with 30% ammonia solution (total volume 500 ml). The flask is kept in a container filled with ice to the same level of ammonia solution in the flask. The temperature of the system is adjusted by mixing ice and water as required. Thus, the water inside the flask can be kept at the required temperature (T_2). The sample is mounted inside the flask at a height of 3 cm from the level of ammonia solution and the temperature of the sample (T_1) is measured with a thermometer placed at the height of the sample under study. The temperature of the sample changes by 2 – 42°C during the experiment. The relative vapor

pressure (RH) inside the chamber is calculated by the equation $\%RH = E_w(T_2)/E_w(T_1) \times 100$. Where, $E_w(T_2)$ is the saturated vapor pressure at the temperature of the ammonia solution bath (T_2) and $E_w(T_1)$ is the saturated vapor pressure at the temperature of the sample element (T_1). The values of the saturated vapor pressure were obtained from reference [10]. The ranges of RH values are obtained by adjusting the temperature of the ammonia solution inside the flask, with ice and water mixture from room temperature to 0°C. The change in relative vapor pressure is related to the change in the resistance of the sample. The electrical characterization of the samples described above, while the relative vapor pressure varied inside the chamber, was performed with the programmable measurement system Keitley 2400. A direct bias was applied with a voltage swept from -5V to 5V.

3.4.1 Results and discussion

The ammonia has a state of equilibrium that is established according to the system temperature. The reaction equilibrium is governed as follows: $NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrow NH_3(g) + H_2O(l)$. At temperatures above 30°C, it is possible to clearly observe the phenomenon of surface adsorption. The films deposited by casting are thick, thus a saturation of the ammonia vapor adsorption was observed in all samples, because this is a superficial effect. The repeatability of ammonia sensing using humin was found to be reasonable for all samples. Figure 4 shows the I×V curve for the third extraction of humin with KOH, repeated three times. Between each measurement, the sample was placed in an oven at 40° C for 10 minutes for ammonia desadsorbing. The curves are not exactly equal. This could be due to imprecision associated with the two-temperature method. Also, if the response time is not fast enough, this can induce measurement errors. Figure 5 shows a plot between relative ammonia vapor and resistance of the sensor, for the six samples. As the vapor pressure of ammonia increases, the resistance of the sample decreases. It is possible to establish a pattern found in tests measuring pore and AFM, which indicate a rough surface with a good capacity for the phenomenon known as surface adsorption. This is the first layer since there humin establishing physical links with the ammonia vapor, thus adsorbed. The adsorption of the ammonia vapor occurs in the first layers of humin. Since the physical links formed of low bond strength is possible to reverse

the process with temperature increase forming desorption.

- **Conclusion**

Peat material had its physical and chemical properties determined. With the intention to separate the humin of humic substances that make up the peat, a sequence of extractions were performed with two different extractors, KOH and NaOH. The six samples of humin were characterized by measurements of porosity and AFM. The humin was separated of peat and it was used to form films on the polyester substrate. In order to take certain morphological properties, thin humin film was deposited by spin coater.

The results presented in this work demonstrate that is possible to see through the isotherms for measuring pores as compared to pre-established models of the IUPAC, the formation of morphologically humic enables the adsorption conditions. These characteristics are confirmed by the AFM images generated.

In this work a humin deposited on flexible polyester substrate by casting was used to fabricate an ammonia sensor. The humin of peat were effective as a ammonia sensor since according to the amount of the ammonia vapor uptake the resistance decreases.

Acknowledgments

The authors gratefully for the financial support received from National Counsel of Thecnological and Scientific Developement (CNPq), National Institute of Science and Technology of Micro and Nanoelectronics Systems (INCT-NAMITEC). Authors also wish to thank Stefan Blawid Ph.D. (University of Brasilia, Brazil) for his review of this manuscript.

References

[1] Tamaru, K. Em The History of the Development of Ammonia Synthesis in Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice, Jenning, J. R., ed., Plenum Press: New York, 1991.

[2] M.B.Filho, H.G.Riter, M.G.daSilva, F.J.Luna, C.G.Werneck, I.Rech, J.C.Polidoro, M.B.M. Monte, F.S.Barros, A.Mikloa and H.Vargas, *Sensors and Actuators B:Chemical* 158 (2011) 241-245 .

[3] Harrison, I.M., Meadows, J.; Robb, I.D., Willians, P. “Competitive Adsorption of Polymers and Surfactants at the Solid/Liquid Interface” *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 91(21) (1995) 3919-3923 .

[4] G.L.Sandri, N.C.Ribeiro, A.R.S.Romariz, A.M.Ceschin, Electrical and humidity characterization of humic substances (HS) from peat for a possible use in humidity sensing. *ECS transact.* 31, (2010) 419-424.

[5] L. Silva, F. E. da Silva, C.V.Franco, R.B.Nuernberg, T. Gomes, R.Miranda and M.M.da Silva Paula, *Mater.Sci.and Eng. C*, 599 (2009).

[6] <http://www.iupac.org/> - access 05/07/2012.

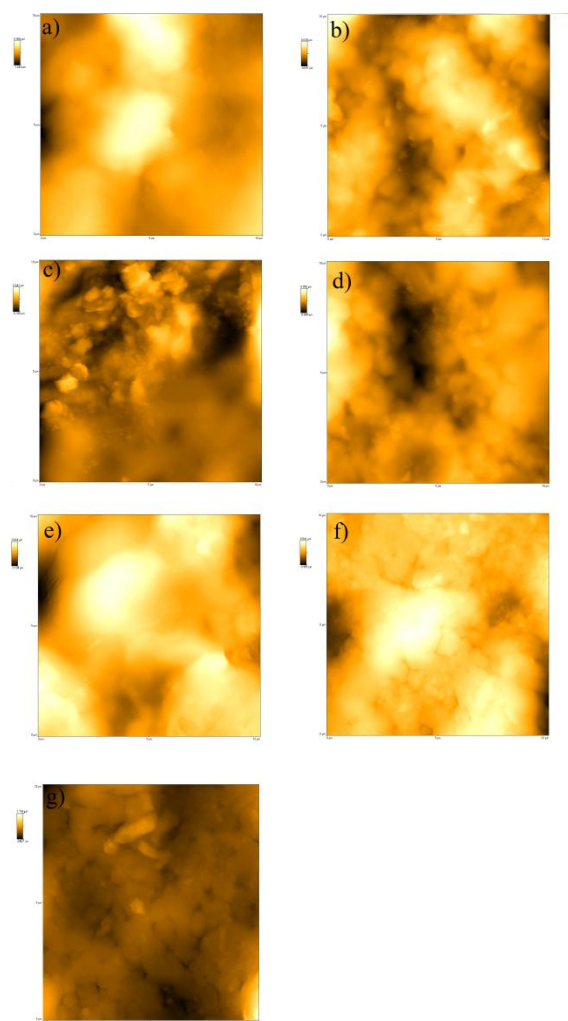
[7] RUTHVEN, D.M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, New York, 1984.

[8] PORTE, L.H. et al. Avaliação da porosidade de microcapsulas contendo protein Bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. 2011.

[9] S.G.Ansari, Z.A.Ansari, M.R.Kadam, R.N.Karekar, R.C.Aiyer, *Sens. Actuators B*, 21 (1994) 159 .

[10] G. D. Farquhar, P. M. Firth, R. Wetselaar, and B. Weir – *On the Gaseous Exchange of ammonia between Leaves and the Environment: Determination of the Ammonia Compensation Point* 1980.

AFM - IMAGES



Biographies

1) **Nilton César Ribeiro** graduated in Industrial Chemistry from the Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (2002) is a Specialist at the Federal University of Lavras, Master in Eng.Elétrica by UNB. He is currently a professor at the Federal Institute of Education Science and Technology of Mato Grosso. (Campus Rondonópolis) Has experience in Chemistry, with emphasis on Inorganic Chemical Processes and Unit Operations, working mainly on the following theme: Industrial Technology.

2) **Nizamara Seminremis Pereira** has a degree in BS in Chemistry from the University of Brasilia (2004), undergraduate degree in chemistry from the University of Brasilia (2005), specialization in Distance Education from the Catholic University of Brasilia (2007) and MA in Chemistry from the University

of Brasilia (2008 .) Has experience in Chemistry. Acting on the following topics: oleic acid, thermal analysis, beta-carotene, photoluminescence, polystyrene (PS) and acai oil.

3) **Helder Henrique Guimarães** degree in Telecommunications from the National Institute deTelecomunicações (INATEL) in 1992. Master's degree in electrical engineering from the University of Brasilia (UNB) in 2007.

4) **Gustavo Luiz Sandri** graduate student in Electrical Engineering from UNB. Possesses undergraduate research project in the area of organic electronics.

5) **Artemis Marti Ceschin** graduated in Bachelor of Physics, Federal University of Paraná (1985), Masters in Physics from the University of Sao Carlos Sao Paulo (1988) and Ph.D. in Applied Physics from the University of São Paulo (1992). He is currently an associate professor at the University of Brasilia. He has experience in Electrical Engineering with emphasis on Organic Electronics, acting on the following topics: organic electronics, organic micro and optoelectronic devices.