

**CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS DE VERMICOMPOSTO DE ESTERCO BOVINO COMPOSTADO DURANTE 3 E 6 MESES**

Maria Diva Landgraf, Mirian Ribeiro Alves, Sebastião Claudino da Silva e Maria Olímpia de Oliveira Rezende\*  
Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 780 - 13560 970 - São Carlos - SP

Recebido em 17/2/98; aceito em 18/12/98

**CARACTERIZATION OF HUMIC ACIDS FROM VERMICOMPOST OF CATTLE MANURE COMPOSTING BY 3 AND 6 MONTHS.** The main objective of this research was the characterization of the humic fractions isolated from vermicomposting, originating from cattle manure and treated with *Eisenea foetida* or *Lumbricus rubellus*, during 3 and 6 months. Elemental analysis and Infrared and UV-vis spectroscopy were used for their characterizations. The results obtained shown that both humic acids are very similar, but six-month humic acid shown lower percentage of organic material than three month humic acid. The spectroscopy analysis shown that the humic acid studied can be compared with other humic acids reported in the literature. By comparing both vermicomposts, the one produced in three months presents a great potential as fertilizer and it is more economical than the vermicompost produced during a six month period.

**Keywords:** humic acid; vermicomposting; characterization.

**INTRODUÇÃO**

Entre as fontes de matéria orgânica aplicáveis na agricultura, o uso do húmus produzido pelas minhocas tem sido visto como uma alternativa de grande sustentabilidade, pois é um material rico em nutrientes utilizáveis pelas plantas, podendo ser ainda usado como corretivo e condicionador das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo<sup>1</sup>.

As minhocas passam a maior parte de suas vidas debaixo da terra. Quando abrem galerias que permitem a sua locomoção, elas não colocam a terra de lado, como fazem as doninhas e as toupeiras, mas ingerem-na. Elas comem diariamente o equivalente ao seu próprio peso. De todo material ingerido por elas, cerca de 60% é transformado em húmus ou vermicomposto. Deste modo, as minhocas representam uma fonte eficiente de produção de matéria orgânica. Em apenas quatro dias as minhocas são capazes de abrir um conjunto de galerias que vão desde a superfície do terreno até camadas situadas a dois ou três metros de profundidade. As minhocas produzem o húmus que é riquíssimo em matéria orgânica e reconstitui a estrutura física e biológica do solo. Atuando como fertilizante natural, esse húmus neutraliza o pH da terra e eleva a concentração de nutrientes, aumentando a resistência das plantas contra pragas e doenças<sup>1</sup>. Em decorrência, diminui a necessidade da adubação química e do uso de agrotóxicos. O húmus de minhoca é tradicionalmente conhecido como vermicomposto. O vermicomposto é um material humificado através do metabolismo da minhoca e apresenta em sua composição as substâncias húmicas<sup>2</sup>.

**AS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

As substâncias húmicas, que se constituem de ácido húmico, ácido fúlvico e humina, originam-se da degradação química e biológica de resíduos de plantas e da atividade metabólica de microrganismos<sup>3,4</sup>. Devido à natureza heterogênea e complexa das substâncias húmicas, pouco se sabe sobre sua origem, síntese, estrutura química e funções no ambiente edáfico e aquático, apesar dos vários estudos que envolvem a tentativa de elucidação de suas estruturas<sup>5-9</sup>.

As características físicas e químicas de ácidos húmicos extraídos de diferentes localidades dependem de muitos fatores, dentre os quais pode-se citar a procedência do material original, condições climáticas (zona tropical, subtropical, moderada ou fria), acidez e o grau de umidade do solo<sup>9,10</sup>, podendo variar em relação à composição elementar. Assim, a porcentagem de carbono estaria na faixa de 45 a 65%, a de oxigênio entre 30 e 48%, a de nitrogênio entre 2 e 6% e hidrogênio abaixo de 5%<sup>9</sup>. Tem sido verificado que 75% do nitrogênio encontrado nos ácidos húmicos provém de aminoácidos, glicosaminas e compostos heterocíclicos<sup>11</sup>.

A humificação na natureza é um processo gradativo que leva milhares de anos, dando origem às substâncias húmicas com diferentes características estruturais. A liberação de compostos durante a decomposição de plantas e animais em um sistema natural segue basicamente dois caminhos. No primeiro modelo, tais compostos servem como substrato orgânico com fins metabólicos definidos, vindo a gerar parte da energia necessária para a maturação e evolução do sistema. Já na segunda rota, as substâncias decompostas parcial ou completamente, juntamente com os demais compostos presentes no meio, inclusive os metabólitos intermediários, podem vir a formar as substâncias húmicas<sup>7</sup>.

A vermicompostagem é uma técnica que vem sendo largamente utilizada para estabilização de matéria orgânica em curto período de tempo<sup>2,12,13</sup>. Durante a vermicompostagem, as minhocas ingerem e digerem os resíduos orgânicos dejetando excrementos com forma especial, constituídos de agregados de terra e matéria orgânica, que recebem o nome de coprólitos. Esses coprólitos contêm nutrientes de plantas em alta concentração devido ao metabolismo das minhocas. O material dejetado encontra-se em estado mais avançado de decomposição, ou seja, de humificação, sendo de assimilação mais fácil pelas raízes. A produção de ácido húmico é acelerada devido à digestão da celulose e à semi-decomposição provocada pelas minhocas. Os coprólitos são pobres em argilas, ricos em matéria orgânica, nitrato, fósforo, potássio, cálcio e magnésio, apresentam elevada capacidade de troca catiônica, saturação por bases e umidade e neutralizam os solos originais, quer eles sejam ácidos ou alcalinos.

O processo de compostagem através do metabolismo das minhocas ocorre em curto período, levando a matéria orgânica

\*e-mail: mrezende@iqsc.sc.usp.br

recente a um estado de estabilização semelhante ao que ocorre na natureza, porém as frações orgânicas originadas apresentam estruturas diferentes das de um ácido húmico de turfa ou de solo. Estudos recentes utilizando espectroscopia de infravermelho mostraram que ácidos húmicos de vermicomposto proveniente de esterco bovino apresentaram acentuadas diferenças na composição estrutural quando comparados a ácido húmico de turfa ou de solo<sup>12</sup>. Esses mesmos estudos mostraram ainda que a concentração de nitrogênio no ácido húmico de vermicomposto é cerca de duas vezes maior que no ácido húmico de turfa.

A análise elementar é uma das determinações mais confiáveis que pode ser efetuada com substâncias húmicas. A quantidade de carbono, nitrogênio e hidrogênio são quantificados frequentemente. A estimativa da quantidade de oxigênio, obtida por diferença, é válida para os ácidos húmicos purificados<sup>8</sup>.

Através da técnica de espectroscopia de absorção na região do visível, obtém-se a razão  $E_4/E_6$  (razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm). Esse parâmetro tem sido utilizado como índice do grau de condensação aromática das substâncias húmicas. Stevenson<sup>8</sup> relata que a razão  $E_4/E_6$  diminui com o aumento do peso molecular e com a quantidade de estruturas aromáticas. Valores mais altos da razão  $E_4/E_6$  podem indicar também a presença de maior quantidade de estruturas alifáticas na cadeia<sup>8,14,15</sup>.

A absorção na região do infravermelho é um método de caracterização das substâncias húmicas que permite valiosas informações sobre a natureza e posição dos grupamentos funcionais nos ácidos húmicos das mais diversas origens, bem como tem servido para avaliar os efeitos dos extratores químicos utilizados e o grau de pureza alcançado através dos processos de purificação. Outras aplicações desta técnica espectroscópica estão relacionadas com a investigação de possíveis trocas nas estruturas químicas das substâncias húmicas e na indicação de interações com herbicidas e/ou metais nos ambientes aquáticos e terrestres<sup>16</sup>.

Neste trabalho foi feita uma comparação entre as propriedades físicas e químicas e o potencial fertilizante das frações húmicas extraídas de húmus proveniente da vermicompostagem. Foi utilizada como matéria-prima o esterco bovino tratado durante 3 e 6 meses com minhocas da espécie da *Eiseneia foetida* ou *Lumbricus rubellus*. Foram utilizadas as técnicas de análise elementar e espectroscopia nas regiões do visível e infravermelho para a caracterização das amostras estudadas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### O processo de compostagem

A vermicompostagem foi desenvolvida em dois estágios. O esterco fresco, tóxico para as minhocas, foi deixado em repouso durante 10 dias, revolvido e lavado consecutivas vezes com água. Após esse período de prévia degradação, o esterco foi colocado em um canteiro de tijolos com 0,5 m de altura, 1,0 m de largura e 2,0 m de comprimento. Nele foram colocadas cerca de 1000 minhocas por metro quadrado. O canteiro foi recoberto com grama seca, para proteção da luz. Nesse experimento a vermicompostagem durou 3 e 6 meses, mantendo-se a mesma quantidade inicial de indivíduos, umidade e temperatura entre 20 e 25°C.

Após esses períodos, as amostras de vermicomposto foram coletadas e divididas em subamostras de 200 g, para posterior extração e purificação do ácido húmico de vermicomposto.

### Extração e caracterização dos ácidos húmicos de vermicomposto (AHV)

As amostras, contendo o ácido húmico, foram secas ao ar, homogeneizadas e passadas por peneiras de 2 mm. A extração e purificação dos ácidos húmicos de vermicomposto (AHV) foram efetuadas usando-se metodologia convencional, baseada em extração com solução de NaOH, 0,2 mol/L, precipitação

com HCl, 0,2 mol/L, e purificação por consecutivas passagens em resinas nas formas catiônica e aniônica, até se obter amostras com teores de cinzas abaixo de 5%<sup>8,15</sup>. Teores esses que foram determinados queimando-se as amostras em cadinho de platina, em mufla a 800°C, por 2 horas.

As amostras de AHV de 3 e 6 meses foram caracterizadas quanto ao teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio por meio de um analisador Perkin-Elmer, modelo 240-B, utilizando um detector de condutividade térmica. O teor de oxigênio foi obtido por diferença. O resíduo insolúvel em solução alcalina foi seco a 100°C e, em seguida, pesado. A porcentagem de areia foi determinada lavando-se o resíduo insolúvel em solução alcalina e com água até completa separação.

A razão  $E_4/E_6$ , razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm, foi medida em solução de bicarbonato de sódio, 0,5 mol/L, pH 8,5<sup>10</sup>. Utilizou-se um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8452A.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, com cerca de 0,5 mg da amostra de AHV para cerca de 200 mg de KBr. Os espectros foram registrados em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Bomen-102.

A umidade do vermicomposto foi determinada levando-se 10 g do material à estufa graduada por 24 h, a 110°C. Após esse período, a amostra esfriou ao ambiente, sendo pesada em seguida. Os valores referentes às umidades dos vermicompostos foram determinados segundo a equação 1:

$$\%U_{(100^{\circ}\text{C})} = 100(p-p_1)/p \quad (1)$$

em que: U = umidade em % (p/p)

p = peso da amostra *in natura*

p<sub>1</sub> = peso da amostra seca a 110°C

As medidas de pH foram realizadas a partir de alíquotas de 10 g de cada amostra de vermicomposto (*in natura*), que foram transferidas para um béquer, aos quais se adicionaram 50 mL de solução CaCl<sub>2</sub> (0,01 mol/L), sob agitação, até completa dissolução, seguida de 1 h de repouso. O pH foi, então, medido através do pHmetro, modelo TEC - 2 de procedência Tecnal.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a densidade, segundo método apresentado na literatura<sup>2</sup>, e alguns constituintes separados durante o processo de extração dos ácidos húmicos estudados. Os vermicompostos, compostados por 3 e 6 meses, apresentaram características físicas semelhantes, embora a amostra de 6 meses apresentasse ligeira diminuição no conteúdo de ácido húmico. Para o AHV de 6 meses os rendimentos de extração e purificação foram de 9,2% e 2,7%, respectivamente. Esses baixos rendimentos podem ser devidos à grande quantidade de material insolúvel em meio alcalino, característica de substâncias húmicas recentes<sup>16</sup>.

**Tabela 1.** Densidade e principais frações das amostras de vermicomposto compostados durante 3 meses e 6 meses das quais foram extraídos os ácidos húmicos estudados.

Amostra (200g)	areia (g)	resíduo <sup>b</sup> (g)	umidade (%)	densidade (g/L)	AHV bruto	AHV puro
<sup>a</sup> V-3 meses	36,7	66,54	21,8	4,90x10 <sup>2</sup>	22,3g	7,6g
<sup>a</sup> V-6 meses	38,2	65,82	18,7	3,85x10 <sup>2</sup>	18,3g	5,3g

<sup>a</sup>V = vermicomposto

<sup>b</sup>Insolúveis em solução ácida e alcalina

Na Tabela 2 são mostrados os resultados da análise elementar e da razão  $E_4/E_6$  para os dois ácidos húmicos purificados. Nessa mesma tabela são apresentadas, a título de comparação,

as características químicas de ácido húmico de vermicomposto (AHV) e de um ácido húmico proveniente de turfa (AHT), reportados na literatura.

**Tabela 2.** Características químicas das amostras de AHV estudadas, em comparação com outro AHV e com um ácido húmico de turfa (AHT).

	V <sup>b</sup>	V	AHA	AHV	AHVc	AHTd
	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses		
cinzas (%)	-	-	2,63	2,18	5,75	2,80
C (%)	26,73	28,14	44,07	49,64	55,60	53,72
H (%)	3,70	3,98	5,88	5,83	5,60	3,87
N (%)	2,50	2,34	3,73	3,36	4,20	1,97
O <sup>a</sup> (%)	-	-	46,32	41,17	33,30	40,44
C/N	12,37	12,04	11,81	14,77	13,20	27,26
pH	6,66	5,98	7,12	7,48	7,00	5,80
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub>	7,78	8,43	4,84	5,16	6,00	3,37

<sup>a</sup>Valores obtidos por diferença, livres de cinzas

<sup>b</sup>V = Vermicomposto

<sup>c</sup>Valores citados na literatura<sup>17</sup>

<sup>d</sup>Valores citados na literatura<sup>10</sup>

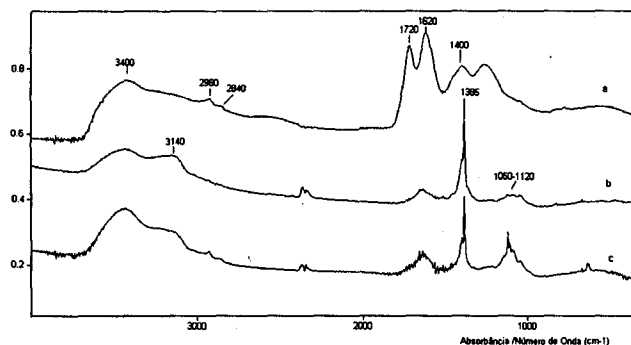
A razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> é governada principalmente pelo peso molecular médio e tamanho das cadeias que constituem o ácido húmico<sup>9</sup>. As amostras de vermicomposto estudadas apresentaram valores para a razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> mais elevados que os valores obtidos para o ácido húmico de turfa, o que sugere menor grau de condensação da molécula e/ou maior proporção de estruturas alifáticas. Para ambos os AHV (3 meses e 6 meses), os valores da razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> são praticamente iguais, indicando que não houve mudanças no tamanho das cadeias durante esse período.

Alguns pesquisadores têm utilizado a relação C/N para evidenciar o grau de humificação das substâncias húmicas<sup>8,9</sup>. O teor de nitrogênio encontrado para o AHV está de acordo com os valores citados na literatura<sup>17</sup>. O teor de N presente na matéria-prima utilizada na vermicompostagem, o esterco bovino, foi de aproximadamente 1,5%. Pelos resultados apresentados na Tabela 2, nota-se que os valores de N para o AHV foram aproximadamente o dobro do encontrado no esterco bovino. Considerando-se que o esterco bovino apresenta menor concentração de nitrogênio, pode-se inferir que a minhoca apresenta em seu metabolismo a capacidade de promover a degradação do material original, concentrando os nutrientes e devolvendo-os ao solo<sup>12</sup>. Em adição, a quantidade de N no ácido húmico de turfa reportado na Tabela 2 é cerca de duas vezes menor que aqueles encontrados neste estudo. Em ácidos húmicos provenientes de turfa e de solo, geralmente, são encontrados teores de N variando de 0,8 a 5,5%<sup>8,14</sup>.

Os espectros infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) dos ácidos húmicos de vermicomposto são mostrados na Fig. 1, assim como o de turfa, para efeito de comparação.

Os espectros dos três ácidos húmicos mostrados na Fig. 1 apresentam na região de 3000-3500 cm<sup>-1</sup>, uma banda forte e larga, centrada em ~3400 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída ao estiramento ν(O-H) da água ligada e a vários grupos contendo OH. Nessa mesma região, os espectros dos ácidos húmicos de vermicomposto apresentam ainda uma segunda banda centrada em ~3140 cm<sup>-1</sup>, que é atribuída ao estiramento ν(N-H) de grupos amina presentes na estrutura do AHV. A presença desta banda é consistente com a análise elementar desse material, que apresenta maior quantidade de N em comparação com ácidos húmicos de outras procedências, como por exemplo, de turfa<sup>16</sup>.

Em ambos os AHV a banda localizada na região de 1500-1750 cm<sup>-1</sup> é bastante fraca, se comparada com a de um ácido húmico de turfa. Nessa região aparecem os estiramentos ν(C=O)



**Figura 1.** Espectros infravermelho de ácidos húmicos provenientes de (a) turfa, (b) vermicomposto de 6 meses e (c) vermicomposto de 3 meses.

de grupos carboxílicos e estiramento assimétrico ν<sub>as</sub>(C-O) dos carboxilatos. Esta característica do espectro infravermelho sugere que o AHV apresenta uma baixa concentração de grupos carboxílicos, comparativamente ao ácido húmico de turfa. A estrutura complexa de bandas nessa região também tem uma contribuição da deformação δ(N-H) e do estiramento ν(C=C) aromático. Estes modos de vibração, no entanto, têm intensidade bastante baixa, de modo que a contribuição dos mesmos, pelo menos nos ácidos húmicos de turfa, pode ser negligenciada.

No espectro da Fig. 1a, a banda centrada em 1720 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento ν(C=O) de grupos carboxílicos, enquanto as de 1620 cm<sup>-1</sup> e de 1400 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos estiramentos ν(COO<sup>-</sup>) assimétrico e simétrico de carboxilatos, respectivamente. A intensidade dessas bandas varia com o pH, para valores de pH entre 4-7, o que justifica sua atribuição a modos do grupo carboxílico<sup>16</sup>.

Os espectros de ambos os ácidos húmicos de vermicomposto apresentam uma banda estreita e forte centrada em 1385 cm<sup>-1</sup>. Esta banda poderia ser atribuída à deformação δ(CH), no entanto existem algumas indicações contra tal atribuição. O ácido húmico de turfa, na Figura 1a e em vários exemplos da literatura<sup>4,12,18</sup>, apresenta bandas relativamente fortes na região correspondente ao estiramento ν(C-H), em 2800-3000 cm<sup>-1</sup>, e no entanto não apresentam a banda em 1385 cm<sup>-1</sup>, como seria de se esperar, caso esta banda fosse devida à deformação δ(CH). Por outro lado, o vermicomposto de 6 meses (Fig. 1b), praticamente, não apresenta banda correspondente ν(C-H) em 2800-3000 cm<sup>-1</sup>, e apresenta a banda de 1385 cm<sup>-1</sup> bastante forte. Estudos de complexação do ácido húmico de vermicomposto com o herbicida metribuzin<sup>15</sup> sugerem fortemente que essa banda pode ser atribuída principalmente ao estiramento ν(C-N) de grupos amina. Há ainda uma banda larga na região entre 1050-1120 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída ao estiramento ν(C-O) de álcoois. Desta forma, a análise espectroscópica no infravermelho do AHV sugere a presença de oxigênio, principalmente na forma de funções alcoólicas, e de nitrogênio na forma de amina.

As diferenças espectrais entre as amostras de AHV de 6 meses (Fig. 1b) e AHV de 3 meses (Fig. 1c) são praticamente inexistentes, evidenciando que ambas as estruturas são semelhantes. Tal fato demonstra que o envelhecimento por mais três meses não altera as características da amostra, em particular, seu poder fertilizante. Por outro lado, observando-se a Tabela 1, nota-se que o rendimento de AHV é menor na amostra de 6 meses, em comparação com a de 3 meses. Pela Tabela 2 nota-se também que há um ligeiro decréscimo no conteúdo de N no AHV de 6 meses.

## CONCLUSÕES

O método utilizado para a extração e purificação do ácido húmico de vermicomposto mostrou-se eficiente, obtendo-se teor

de cinzas inferior a 5%, como sugerido na literatura<sup>8,17</sup>. Por outro lado, o rendimento obtido no processo de extração foi 11,2% para o AHV de 3 meses não purificado e de 3,8% para o AHV purificado. Para o AHV de 6 meses os rendimentos foram 9,2% e 2,7%, respectivamente. Esses baixos rendimentos foram devidos à grande quantidade de material insolúvel em meio alcalino, característica de substâncias húmicas recentes<sup>14</sup>.

Pelos resultados obtidos através da análise elementar e técnicas espectroscópicas nas regiões do infravermelho e do visível, pode-se concluir que o ácido húmico de vermicomposto aqui estudado é comparável ao que foi estudado por Hervas et al.<sup>17</sup>. A concentração de nitrogênio no AHV comprova o alto potencial fertilizante desse material.

A vermicompostagem por um período de 3 meses é tão eficiente do ponto de vista fertilizante quanto a de 6 meses. Portanto, do ponto de vista econômico é mais que justificado o período de vermicompostagem de 3 meses.

Pelas características do ácido húmico de vermicomposto e pelo relativo baixo custo da matéria-prima pode-se concluir que o vermicomposto poderá ser uma alternativa viável como fertilizante nas próximas décadas no Brasil.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências CAPES, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro que proporcionou a realização deste trabalho. Sebastião C. Silva agradece à FAPESP pela bolsa de pós-doutorado concedida, processo 95/0278-9.

#### REFERÊNCIAS

1. Santos, J. A. (coord.); *Manuais práticos Vida: Minhocas*, São Paulo, Ed. Três, 1986.

2. Kiehl, E. J.; *Fertilizantes orgânicos*. Piracicaba, Ed. Agronômica, "CERES", cap. 3, 1985, p.85.
3. Spedding, P. J.; *Peat Review. Fuel* **1988**, *67*, 883.
4. Silva, W. T. L.; Silva, S. C.; Rezende, M. O. O.; *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.* **1997**, *29*, 222.
5. Malcolm, R. L.; *Anal. Chem. Acta* **1990**, *19*, 232.
6. Schulten, R. H.; *Fres. J. Anal. Chem.* **1995**, *62*, 351.
7. Schulten, H. R.; Schnitzer, M.; *Natur.* **1993**, *29*, 80.
8. Stevenson, F. J.; *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley; New York 1982.
9. Kononova, M. M.; *Soil Organic Matter, its Nature, its Role in Soil Formation and in Soil Fertility*, 2 ed.; Pergamon; New York 1966, p. 544.
10. Schnitzer, M.; Khan, S. U.; *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker; New York 1972.
11. Bremmer, J. M.; *Nitrogenous compounds*. In McLaren, A. D. & Peterson, G. H.; eds. *Soil Biochemistry*. Marcel Dekker; New York 1966, p. 19.
12. Landgraf, M. D.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química de São Carlos, USP 1996.
13. Landgraf, M. D.; Alves, M. R.; Silva, S. C.; M. Rezende, O. O.; *Anais da Associação Brasileira de Química* **1997**, *46*, 176.
14. Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O.; *Ciência e Cultura* **1997**, *49*, 117.
15. Landgraf, M. D.; Silva, S. C.; Rezende, M. O. O.; *Quim. Anal. Acta* **1998**, *368*, 155.
16. Chen, Y.; Senesi, N.; Schnitzer, M.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1977**, *41*, 352.
17. Hervas, L.; Mazuelos, C.; Senesi, N.; Saiz-Jimenez, C.; *The Sci. of Total Environ.* **1989**, *81/82*, 543.
18. Cruzes, V. M.; Silva, S. C.; Rezende, M. O. O.; *J. Spectrochemica Acta*, **1999**, no prelo.