Revista Brasileira de Geografia Física

Homepage: www.ufpe.br/rbgfe

Características espectrais das frações humina e ácido húmico da matéria orgânica total dos solos da bacia do rio Passo da Pedra

Júlio Caetano Tomazoni¹, Elisete Guimarães²

¹Professor da UTFPR Câmpus Francisco Beltrão, do Curso de Engenharia Ambiental – caetano@utfpr.edu.br.

²Professora da UTFPR Câmpus Francisco Beltrão, do Curso de Engenharia Ambiental – guimaraes@utfpr.edu.br.

Artigo recebido em 06/05/2015 e aceito em 28/12/2015

RESUMO

Neste trabalho amostras das frações humina - HU e ácido húmico - AH, da matéria orgânica total dos solos da bacia do rio Passo da Pedra localizada no município de Pato Branco PR, foram submetidas às técnicas de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, fluorescência de raios-X e espectroscopia no ultravioleta-visível. Pelos dados de raios-X dos AHs, separou-se as amostras em aromáticos, ou seja, material mais mineralizados e alifáticos mais orgânicos. Por espectros de ultravioleta visível de AHs os solos NVd 3-6, LVd 4 e LVd 7-8 possuem, respectivamente as razões E_4/E_6 de 1,23, 1,26 e 1,27 indicando substâncias húmicas aromáticas mais condensadas. Já os solos LVd 1-5, RU 2, RL 9 e CX 10 apresentam razão E_4/E_6 respectivamente, de 1,31, 1,64 e 1,67, constituído-se por substâncias húmicas aromáticas menos condensadas ou alifáticas. Os espectros de infravermelho por reflectância difusa dos AHs, apresenta bandas na região 2930 cm^{-1} atribuída a C-H de alifáticos; a banda em 1730 cm^{-1} apresenta baixa intensidade, indicando que as amostras possuem baixa concentração de grupos COOH livres. Pelas análises de raios-X da humina, é possível constatar que os principais minerais que existiam no solo continuam na fração. Pelas análises de DRU-VIS, pode-se constatar que os dados da razão E_4/E_6 são altos, sugerindo estruturas mais alifáticas e indicando as interações dos argilominerais no solo. Os espectros de DRIFT das huminas apresentaram bandas atribuídas a argilominerais como caulinita e gibbsite com vibração na região $3690\text{ a }3530\text{ cm}^{-1}$.

Palavras-chave: Ácido húmico; Humina; Matéria orgânica; Espectroscopia.

Spectral characteristics humic acid and humin fractions of total organic matter soil river basin Passo da Pedra

Abstract - In this work, samples of humin fractions (HU) humic acid (HA), the total organic matter in the soil of the river basin Passo da Pedra, located in municipality of Pato Branco PR, were subjected to the techniques of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, and ultraviolet-visible. By X-ray data of HAs, samples were separated aromatics, which is more and more mineralized and aliphatic organic material. For spectra of Ultraviolet Visible of HAs soil NVd 3-6, LVd 4 and LVd 7-8 have respectively the E_4/E_6 ratios of 1.23, 1.26 and 1.27 indicating more condensed aromatic humic substances. Already LVd 1-5, 2 RU, RL 9 and CX 10 soils show reason E_4/E_6 respectively, 1.31, 1.64 and 1.67, it made for less condensed aromatic or aliphatic humic substances. The infrared spectra of the diffuse reflectance HAs shows bands in the region 2930 cm^{-1} attributable to aliphatic CH; the band at 1730 cm^{-1} has low intensity, indicating that the samples have a low concentration of free COOH groups. By analysis of X-rays of humin, it is clear that the main minerals that existed in the soil remain in the fraction. By DRU-VIS analysis, it can be noted that the data of reason E_4/E_6 are high, suggesting more aliphatic structures and indicating the interactions of clay minerals in the soil. DRIFT spectra of humin showed bands attributed to clay minerals such as kaolinite and gibbsite with vibration in the region $3690\text{-}3530\text{ cm}^{-1}$.

Keywords: Humic acid; Humin; Organic matter; Spectroscopy.

Introdução

A comunidade científica tem, cada vez mais, demonstrado preocupação com problemas ambientais globais. As mudanças climáticas globais certamente são os problemas mais críticos que estão sendo enfrentados pela humanidade e que, neste século, tornar-se-ão ainda mais intensos (Lal, 2008).

Dentre outros problemas ambientais, o efeito estufa tem-se manifestado como um dos problemas que, a continuar na escala de crescimento atual, em poucas décadas dificultará intensamente a permanência do ser humano na Terra.

O CO₂ é de importância fundamental em vários processos que se desenvolvem na Terra, participando, por exemplo, da fotossíntese ($6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$) como fonte de carbono para formação da matéria que compõe as plantas terrestres e marinhas e também na manutenção do calor da Terra (Lal, 2008).

A quantidade de CO₂, na atmosfera, depende do equilíbrio entre as grandes quantidades de carbono armazenadas nos reservatórios (oceanos, solo e atmosfera). As trocas entre esses reservatórios alteraram-se lentamente, no passado, devido a mudanças geológicas; agora, entretanto, estão sofrendo alterações mais rápidas por causa da ação antrópica (Spaccini, *et al.*, 2002).

O sequestro de C no solo é a transformação do C presente no ar (CO₂) em C estocado no solo, compondo a matéria orgânica - MO. O carbono orgânico do solo está presente na MO viva, que corresponde a menos de 4% do C orgânico total; e, na matéria orgânica morta, corresponde à maior parte, até 96%. O C orgânico do solo representa o equilíbrio entre o C adicionado ao solo pela vegetação e o perdido para as águas profundas, para os oceanos via lixiviação, com o C orgânico dissolvido, ou para a atmosfera via atividade microbiana (Lal, 2008).

A atividade agrícola contribui consideravelmente para o aumento das emissões de gases para a atmosfera como CO₂, CH₄ e N₂O (Spaccini, *et al.*, 2006). O extensivo desmatamento e o intensivo manejo agrícola têm levado ao aumento da transferência do carbono da matéria orgânica para a atmosfera como CO₂ (Lal, 2005).

Os solos e sedimentos orgânicos possuem matéria orgânica (MO) composta de uma mistura de produtos em vários estágios de decomposição. A matéria orgânica do solo (MOS) rege vários

processos pedogenéticos e interfere tanto nos processos geoquímicos, quanto nas propriedades físicas e químicas dos solos (Fontana, *et al.*, 2010).

Apesar de se encontrar em reduzida quantidade, variando de 1,5 a 5%, do solo, a MOS tem influência em quase todas as propriedades do solo. Em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, a matéria orgânica tem grande importância na retenção de cátions, na complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, na estabilidade da estrutura, na infiltração e retenção de água, na aeração, na atividade e diversidade microbiana, constituindo, assim, um componente fundamental da sua capacidade produtiva (Stevenson, 1994).

Através da adoção de práticas agrícolas de conservação do solo, é possível aumentar a produtividade agrícola, mas também, ao mesmo tempo, transformar os solos agrícolas em drenos ou sumidouros de CO₂ atmosférico.

Um dos principais constituintes orgânicos presentes nos solos são as substâncias húmicas (SH); isto é, produtos resultantes da degradação química e biológica de resíduos animais e vegetais, e da atividade de síntese de microrganismos e as substâncias não húmicas (Stevenson, 1994).

As substâncias não húmicas (SNH) possuem natureza definida como aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos; já as substâncias húmicas (SH) são de natureza complexa, compondo um grupo de moléculas heterogêneas (Stevenson, 1994).

As SH variam de composição, dependendo da fonte, métodos de extração e outros parâmetros; no entanto, as similaridades são mais pronunciadas do que as diferenças. Uma das classificações das SH diz respeito à estabilidade e ciclagem da matéria orgânica (MO), definindo-as em lábil e resistente ou recalcitrante (Lal, 2008).

A classificação das SHs em ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina é operacional e dependente da solubilidade em meio aquoso em diferentes pH. Pelo processo de extração alcalina é possível separar as SH nas frações: a) ácidos húmicos, definidos como a fração das SH solúvel em meio alcalino diluído; b) ácidos fúlvicos, fração que permanece em solução quando o extrato alcalino é acidificado; e c) humina é a fração não extraída por ácidos ou álcali diluído (Stevenson, 1994).

Dentre os diferentes métodos para estudos dos solos e de SH extraídos destes, merecem destaque aqueles que usam técnicas

espectrofotométricas. A espectrorradiometria é também uma ferramenta advinda do desenvolvimento tecnológico e de grande uso na caracterização dos solos (Demattê, *et al.*, 2014).

A absorção das radiações ultravioletas, visíveis e infravermelhas dependem das estruturas das moléculas e é característica de cada tipo de matéria. Pesquisas recentes sugerem que visível e infravermelho próximo (VIS-NIR, 400–2500 nm) e a espectroscopia de reflectância difusa (DRS) são técnicas baratas para análise das características físico-químicas e biológicas das SHs do solo. As vantagens práticas do uso de DRS (VIS-NIR) para esta aplicação incluem: leitura rápida; possibilidade de leitura de uma área de, pelo menos, 3 cm² de amostra (Brown *et al.*, 2005).

O uso de VIS-NIR para caracterizar as SHs e minerais dos solos, ocorre desde os anos sessenta; porém, a maioria dos trabalhos em reflectância de solo. As análises hiperspectrais de solo, até alguns anos atrás, eram descritivas e taxonômicas. Recentes melhorias em espectrorradiômetros portáteis de VIS-NIR dinamizaram o uso dessa tecnologia. Ao mesmo tempo, surgiram software de quimiometria e outras ferramentas para uso na espectroscopia de solo e de SH (Brown *et al.*, 2006).

Na região Sudoeste do Paraná não foram desenvolvidos estudos que abordem especificamente a caracterização e comportamento das SH no solo. Esta pesquisa terá como finalidade contribuir para a caracterização do sequestro de carbono em solos da região na bacia do rio Passo da Pedra, localizada no município de Pato Branco, no Sudoeste do Estado do Paraná.

O trabalho abrange desde a identificação das áreas amostrais dentro da bacia hidrográfica do rio Passo da Pedra, em Pato Branco, no Sudoeste do Estado do Paraná, em termos de solos dominantes e formas de uso bem como a caracterização do ciclo sedimentar do C, na região citada, e as possíveis interações desse elemento com substâncias minerais do solo onde pode ocorrer sua fixação de forma estável e, portanto, o seu armazenamento no solo.

O objetivo principal é submeter amostras das frações húmica e ácido húmico da matéria orgânica total dos solos da bacia do rio Passo da Pedra (Figura 1) às técnicas de caracterização mineralógica, através de métodos como a difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, fluorescência de raios-X e espectroscopia no ultravioleta-visível a fim de caracterizar os

minerais presentes no solo e as possíveis interações destes com a MO.

Material e métodos

O trabalho conforme consta na Figura 1 foi desenvolvido na bacia hidrográfica do rio Passo da Pedra, com área de 15,9 km², localizada no município de Pato Branco - Sudoeste do Estado do Paraná. O clima regional, segundo o sistema Köppen, é o Cfb, ou seja, mesotérmico superúmido. Em termos geológicos, a bacia é constituída por rochas basálticas do Grupo São Bento, Formação Serra Geral. As rochas são do tipo basalto toleíticos, com intercalações de arenito ou são vulcânicas ácidas, ambas intercaladas por diques e sills de diabásio (Piccirilo e Melfi, 1988).

O relevo é ondulado e suave ondulado e, nessas condições, a ação do clima e da vegetação sobre a geologia da região resultou na formação de solos argilosos, profundos e bem drenados.

A bacia do rio Passo da Pedra estava inclusa em área coberta, originalmente, por Floresta Ombrófila. De maneira geral, pode-se dizer que o perímetro da bacia do rio Passo da Pedra está em área de formações Submontana da Floresta Ombrófila.

Assim como em todo o Sudoeste do Paraná, verifica-se no perímetro da bacia do rio Passo da Pedra que, a floresta contínua cedeu gradativamente lugar às extensas áreas de cultivos agrícolas. A vegetação natural, restrita a áreas extremamente reduzidas, passou a constituir-se por diferentes estágios sucessivos de vegetação secundária.

A partir das características geológicas do relevo e da avaliação de alguns perfis de solo durante as incursões ao interior da bacia Rio Passo da Pedra, pode-se dizer que os solos predominantemente são Nitossolo Vermelho distrófico, entremeados, nas áreas mais planas, por Latossolo Vermelho distrófico. Nas áreas mais inclinadas, encontram-se Cambissolos Háplicos e Neossolos litólico. Em áreas planas mais baixas, próximas aos cursos de água, ocorrem Neossolos Flúvico que, em algumas situações, encontram-se soterrados pela deposição de material erodido das áreas vizinhas mais altas.

Na bacia, foram identificados 10 (dez) sítios amostrais com dimensão 160 x 160 m, perfazendo 2,56 hectare (ha), sob diferentes condições de relevo e tipos de solos. Estes sítios de amostragem foram escolhidos por se localizarem em pontos representativos da bacia

em termos de tipos de solos e por estarem desprovidos de vegetação.

Os sítios de amostragem foram georreferenciados e neles foram coletadas aleatoriamente 10 (dez) amostras de solo, numa profundidade de 0 a 20 cm, as quais foram

agrupadas em uma única amostra a fim de representar a média do local. Na Tabela 1, constam 10 (dez) amostras de solo com a sua respectiva identificação e descrição dos tipos de solos.

Figura 1 - mapa mundo destacando o Brasil, o estado do Paraná, o município de Pato Branco, a bacia do rio passo da pedra e o formato dos sítios de amostragem.

No laboratório, as amostras foram quarteadas, secas, trituradas, peneiradas em peneira 2 mm, homogêneas e armazenadas em

caixas de papelão. Na sequência procedeu-se a separação da matéria orgânica total das amostras, para extração da humina, do ácido fúlvico e ácido húmico.

Tabela 1 - identificação das amostras.

Amostras	Identificação da amostra	Descrição do tipo de solo
1	1LVd	Latossolo Vermelho distrófico
2	2RU	Neossolo Flúvico
3	3NVd	Nitossolo Vermelho distrófico
4	4LVd	Latossolo Vermelho distrófico
5	5LVd	Latossolo Vermelho distrófico
6	6NVd	Nitossolo Vermelho distrófico
7	7LVd	Latossolo Vermelho distrófico
8	8LVd	Latossolo Vermelho distrófico
9	9RL	Neossolo litólico
10	10CX	Cambissolo Háplico

As amostras de humina e ácido húmico foram submetidas às análises de espectroscopia eletrônica (DRUV-VIS), espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier por reflectância difusa (DRIFT) e difração de raios-x (DRX).

Extração de Ácido Húmico (AH) e Humina (HU)

O procedimento mais utilizado para estudos da matéria orgânica (MO) em solos é o fracionamento químico baseado nas características de solubilidade das SH, com obtenção de AH, AF e humina. Usualmente a extração envolve o uso de soluções alcalinas, particularmente NaOH (0,1 ou 0,5 mol L⁻¹ e Na₄P₂O₇ 0,1 mol L⁻¹) devido à eficiência na extração (obtenção de aproximadamente 2/3 da MO do solo original). Os ácidos húmicos (AHs) e as Huminas (HUs) usados neste estudo foram extraídos das amostras de solo de acordo com o método recomendado por Picollo, (Picollo, 2002).

As SH, ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e Huminas (HU) foram extraídos com solução alcalina (NaOH + Na₄P₂O₇) e solução ácida (HCl + HF).

Para realização do trabalho as amostras foram agrupadas e reduzindo o número de amostras de 10 (dez) para 6 (seis). Desse procedimento resultou a fração orgânica composta pelo Ácido Húmico (AH) e Ácido Fúlvico (AF) e a parte inorgânica composta pela humina (HU). Para a pesquisa desenvolvida neste trabalho foram utilizadas as frações; AH e HU.

Difração de Raios-X (XRD)

Dentre as várias técnicas de caracterização pedológica, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em solos e das SHs. Isso é possível porque, na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos ordenam-se em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (Albers, *et al.*, 2002).

As amostras de humina e ácido húmico do solo, foram submetidos a análises de DRX no DQ/UFPR no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000, sob as seguintes condições: em tubo de cobre, radiação K-alfa de cobre (Cu-K α , comprimento de onda médio = 1,5418 Å), com

tensão e corrente de fonte de 40 KV e 40 m Å, varrendo de 3 a 70° para solo intacto e para humina e 10° a 80° para o ácido húmico em velocidade do goniômetro = 2° (20 θ /minuto).

Espectroscopia no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-VIS)

As análises de DRUV-VIS das amostras de HU e AH do solo foram realizadas em temperatura ambiente, no espectrofotômetro SHIMADZU UV-2401PC equipado com o acessório – esfera de integração 240-52454-01. As análises foram realizadas no LABPAM/DQ/UFPR.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier Por Reflectância Difusa (DRIFT)

As análises de DRIFT de HU e AH do solo foram realizadas no DQ/UFPR utilizando espectrômetro BIORAD FTS 3500GX, modelo EXCALIBUR, utilizando o acessório Gemini Diffuse Reflectance Sampling Head. Os espectros foram registrados de 6000-900 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e 256 varreduras.

Resultados e discussão

A matéria orgânica do solo (MOS) é constituída por restos de plantas e outros organismos em estado mais ou menos avançado de decomposição, incluindo-se substâncias no estado coloidal; acumula-se principalmente à superfície dos solos, facilitando, assim, a penetração das raízes, a retenção da água e o ar dos solos. A MOS é rica em nutrientes como o nitrogênio e o enxofre, que são fundamentais às plantas. A MOS que sofreu intensa decomposição, através de processos químicos e biológicos e atingiu certo grau de estabilidade, é designada por húmus, uma camada de cor escura e heterogênea com propriedades coloidais.

Fontana, *et al.* (2010) citam que a MOS é um sistema complexo de substâncias, tendo sua dinâmica governada pela adição de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por uma transformação contínua sob ação de fatores biológicos, químicos e físicos. Ressaltam também que cerca de 10 a 15% da reserva total do carbono orgânico nos solos minerais é constituída por macromoléculas (proteínas e aminoácidos, carboidratos simples e complexos, resinas,

ligninas e outros) e 85 a 90% pelas substâncias húmicas propriamente ditas.

As três frações principais do C total do solo constituem-se pelo ácido fúlvico, ácidos húmicos e humina como as três frações principais do carbono total do solo; a humina por sua vez é representada por cerca de 30 a 80% (Fontana *et al.* 2010).

As substâncias húmicas interagem com o material mineral, interferindo, assim, na dinâmica de nutrientes no sistema solo-planta e exercendo um papel primordial na manutenção da fertilidade do solo; termo cujo conceito global estende-se também as propriedades físicas e biológicas (Fontana *et al.* 2010).

O húmus do solo pode apresentar diferentes características em função do clima, vegetação e condições do próprio solo. A acidez, a aeração e a temperatura, nessa ordem de importância, são os principais fatores que determinam a natureza do húmus (Canellas, *et al.* 2000).

A importância das frações humificadas, na dinâmica dos elementos do solo, estende-se também às interações com os fertilizantes, podendo aumentar ou reduzir sua eficiência além de amortecer os efeitos adversos de altas doses, regulando, dessa forma, as condições de nutrição mineral das plantas. A quantidade e a proporção com que essas frações são encontradas têm servido como indicador de qualidade dos solos, devido à forte interação das substâncias húmicas com o material mineral do solo (Fontana *et al.* 2010).

Ácido Húmico

As características físicas e químicas de ácidos húmicos dependem de muitos fatores, dentre os quais estão a procedência do material original, condições climáticas (zona tropical, subtropical, moderada ou fria), acidez e grau de umidade do solo, podendo variar em relação à composição elementar (Rocha & Rosa, 2003). 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% (Stevenson, 1994). Tem sido verificado que 75% do nitrogênio encontrado nos ácidos húmicos provêm de aminoácidos, glicosaminas e compostos heterocíclicos (Schnitzer & Khan, 1972).

Difração de Raios-X (XRD) de AH de Ácido Húmico

Para interpretação dos dados dos

difratogramas de Raios-X dos AH, utilizou-se como base a porcentagem ocupada pelas bandas: Banda G (0,35 nm ou 25,5 2θ, de aromáticos e Banda γ (0,43 nm ou 20,5 2θ), de alifáticos.

$$\text{Aromáticos(\%)} = \frac{\text{ÁreaPicoBG} * 100}{\text{ÁreaPicoBG} + \text{ÁreaPicoBy}}$$

$$\text{Alifáticos(\%)} = \frac{\text{ÁreaPicoBy} * 100}{\text{ÁreaPicoBy} + \text{ÁreaPicoBG}}$$

Em que: BG – Banda G; By – Banda γ; ÁreaPicoBG e Área PicoBy – Área dos picos das bandas, calculadas pelo software X'Pert HighScore, Version 1.0 (Koninklijke Philips Electronics N.V. X'Pert HighScore, Version 1.0. 2001).

A intensidade dos picos de 0,43 nm e 0,35 nm é diferente em AH de solos mais orgânicos, com mais MO e mais mineralizados e com menor teor de MO. O pico em 0,35 (Banda G) refere-se ao grafite, isto é, uma estrutura de C mais condensada, que constitui os aromáticos e AH mais mineralizado. O pico em 0,43 nm (Banda γ) é constituído por estruturas de C menos condensadas, chamadas de alifáticas, cujos picos são menos intensos e mais orgânicos (Schnitzer, *et al.*, 1991; Xing & Chen, 1998).

Observando a Tabela 2 e Figura 2, verifica-se que a banda γ dos AH possui maior razão no LVd – Latossolo Vermelho distrófico – amostras 1-5 e 4, no RU – Neossolo Flúvico – amostra 2, RL – Neossolo Litólico – amostra 9 e CX – Cambissolo Háplico – amostra 10. A Banda G dos AH apresenta maior razão para o NVd – Nitossolo Vermelho distrófico – amostra 3-6 e LVd – Latossolo Vermelho distrófico – amostra 7-8.

Em 0,43 nm, a MO é derivativa principalmente de resíduos vegetais de cobertura e por isso o AH é mais jovem do que em 0,35 nm, onde a MO é mais recalcitrante e está mais ligada aos argilominerais (Naidja, *et al.*, 2002). Portanto, LVd 1-5, RU 2, LVd 4 e RL 9, CX 10 possuem AH mais jovem e mais suscetível ao ciclo do C; e no NVd 3-6 e LVd 7-8, o AH é mais envelhecido e mais recalcitrante indicando maior potencial em seqüestrar C nos argilominerais.

Observa-se na Figura 2, que os difratogramas LVd 4 e RU 2 apresentam uma série de picos de estruturas cristalinas, consequência do processo de extração de AH e HU com certa deficiência e, portanto, permanece na fração AH resíduos da parte inorgânica (HU).

Figura 2 - Difratomogramas de raios-x das amostras de ácido húmico.

Tabela 2 - Razão das bandas de carbonos aromáticos (banda g) e carbonos alifáticos (banda γ) para amostras de AH.

Amostra	Banda G (0.35 nm ou 25,5 2 θ) %	Banda γ (0.43 nm ou 20,5 2 θ) %
AH1-5 (LVd)	44,13	55,87
AH2 (RU)	47,06	52,94
AH3-6 (NVd)	60,08	39,92
AH4 (LVd)	49,59	50,41
7-8 (LVd)	55,96	44,04
AH9 (RL) 10(CX)	42,67	57,33

Legenda: Banda G – Compostos com estruturas alifáticas; Banda γ - Compostos com estruturas Aromáticas.

Espectroscopia no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-VIS) de AH

O espectro de absorção de AH, nas regiões do ultravioleta e do visível, apesar de não

apresentar nenhuma banda característica (Figura 3), revela a capacidade dos componentes dessas substâncias em absorver os comprimentos de onda da radiação eletromagnética, na região do ultravioleta e visível, importantes para o processo metabólico nos solos (Silva, *et al.*, 2002).

Figura 3 - Druv-vis das amostras de ácido húmico.

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 (1994) 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. Os valores da razão para os AH constam da Figura 3.

A razão E_4/E_6 para as amostras de ácido húmico é baixa e sugere constituição aromática mais condensada e, em consequência, mais resistente à degradação.

Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (DRIFT) de AH

A absorção na região do infravermelho é um método de caracterização das substâncias húmicas que permite obter 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 (Stevenson, 1994). Outras aplicações dessa 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.

As amostras AH mostraram semelhantes espectros na região do infravermelho. A Figura 4 mostra o espectro de DRIFT para as seis amostras de AH. A banda, em 5200 cm^{-1} , é atribuída a 2 v de C-H de alifático ou à combinação v e δ O-H ou 3 v C=O ácidos carboxílicos e cetonas, já em 4530 cm^{-1} , é atribuída a 3v de C=C de aromáticos.

A banda intensa e larga a 3310 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de H ligado de grupos O-H, incluindo aqueles de COOH. Em alguns casos, grupos N-H também podem contribuir para a absorção nesta região. A banda, na região de 2930 cm^{-1} (estiramento C-H alifático) de baixa intensidade indicando a ausência de grandes quantidades de grupos CH_2 e CH_3 . A banda

localizada em 1730 cm^{-1} deve-se ao estiramento ν ($\text{C}=\text{O}$) de grupos COOH . Esta banda aparece com baixa intensidade, sugerindo que as amostras de AH apresentam baixa concentração de grupos

carboxílicos livres. A Tabela 3 mostra as principais bandas e suas atribuições para substâncias húmicas.

Figura 4 - Espectro de DRFIT para ácido húmico.

Tabela 3 - Atribuições das principais bandas de absorção no infravermelho para substâncias húmicas.

Frequência (cm^{-1})	Atribuições
5200	2 ν de C-H de alifático ou combinação ν e δ O-H ou 3 ν C=O ácidos carboxílicos, cetonas
4530	3 ν C=O de aromáticos
4370	
3980	
3400 – 3300	Estiramentos O-H (H ligado a grupos OH) e N-H
3077 – 3030	Estiramento simétrico ν_s C-H de anel aromático
2960 – 2840	Estiramento antissimétrico C-H alifático
2750 – 2400	Estiramento de grupos COOH não ionizáveis
1725 – 1720	Estiramento C=O de COOH e cetonas
1660 – 1630	Estiramento C=O de amida (amida I), C=O de quinona e, ou C=O ligados ao H de cetonas conjugadas.
1620 – 1600	Deformação assimétrica (δ_{ass}) N-H
1590 – 1517	Estiramento simétrico COO-
1460 – 1450	Deformação assimétrico C-H alifático
1400 – 1390	Deformação OH e estiramento C-O de OH fenólico, deformação C-H de CH_2 e CH_3 , estiramento COO- antissimétrico.
1280 – 1200	Estiramento assimétrico C-O e deformação OH de COOH
1170 – 1000	Estiramento C-O de polissacarídeos
1050 – 500	Estiramento de impurezas inorgânicas (Si-O)

Fonte: STEVENSON, (1994).

A FRAÇÃO HUMINA

A humificação, na natureza, é um processo gradativo que leva milhares de anos, dando origem às substâncias húmicas com diferentes características estruturais (Hayes & Clapp, 2001).

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, 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.

Difração de Raios-X de HU (XRD)

Na Figura 5 estão os difratogramas de raios-X, de todas as amostras de humina. Para entendê-la deve-se observar que ela é constituída de 7 subfiguras (Figura 5A a G), sendo que 6 constituem a humina dos solos 20A (LVd 1-5), 20B (RU 2), 20C (NVd 3-6), 20D (LVd 4), 20E

(LVd 7-8), 20F (RL 9 e CX 10) e uma (20 G) a interpretação dos minerais, que estão presentes em cada amostra.

Em cada uma das 6 subfiguras das amostras de humina (Figura 5 A a F), o primeiro gráfico corresponde ao difratograma da amostra de humina, abaixo deste identificados pelo número da ficha catalográfica estão os difratogramas dos minerais, que foram interpretados através do software X'-Pert-Highscore – Base de Dados JCPDS-ICDD (2000, LAMIR/UFPR).

Na composição mineralógica (Figura 5), nas 6 amostras de huminas e nas 10 de solo, foram encontrados o argilomineral caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o quartzo (SiO_2), a hematita (Fe_2O_3), e a gibista $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Em relação aos demais minerais que apareciam nos solos, a magnetita está presente em 1 amostra de humina e o rutilo em 2. Os minerais dolomita e ilmenita não aparecem na humina.

A dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ é um mineral exótico para a área estudada e estava presente no solo 1LVd, possivelmente pela adição de calcário dolomítico, alguns meses antes da coleta. Esse mineral no processo de separação das substâncias húmicas, provavelmente foi destruído e por isso não está presente na humina.

Figura 5 – Interpretação dos difratogramas das amostras de huminas da bacia do rio passo da pedra.

A ilmenita ($FeTiO_3$) que desapareceu e a magnetita (Fe_3O_4), que aparece em apenas uma amostra de humina, como são minerais de maior densidade e então mais pesados, nos vários processos de centrifugação para separação das frações húmicas esse minerais acumularam-se na parte mais profunda dos recipientes nos quais as amostras eram depositadas para centrifugação e foram se perdendo nesse processo.

Verifica-se a presença de halita ($NaCl$), mineral esse não encontrado no solo e presente na humina. Esse mineral é resíduo do processo de tratamento para separação das frações húmica, pois o uso das soluções extratoras ($NaOH+HCl$) forma halita.

O rutilo aparecia no solo e aparece na humina e anatásio e um mineral secundário derivado do rutilo.

Espectroscopia no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa (DRUV-VIS) de HU

Na região do visível, nas amostras de huminas (Figura 6), aparece aumento na absorbância entre 400 e 600 nm atribuído à banda de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{+3}$ (Da Silva et al., 2002), de óxido-hidróxido de ferro, principalmente de hematita (Fe_2O_3), conforme determinado por difratometria de raios X (Figura 5).

Figura 6 - DRUV-VIS das amostras de huminas.

Os valores da razão E_4/E_6 são relativamente altos, variando de 1,81 a 9,40 (Figura 6), o que sugere estruturas menos condensadas e/ou mais alifáticas. Indicando interação com argilominerais como caulinita ou óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Essas interações são importantes porque estabilizam esses materiais contra as reações de decomposição.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (DRIFT) de HU

A Figura 7 mostra os espectros de DRIFT para huminas. Essas amostras são dominadas por uma matriz de argilomineral, conforme identificadas pela DRX na Figura 5.

Figura 7 - Espectro de DRFIT para huminas.

A presença das bandas em 3690, 3630 e 3530 cm^{-1} , nos espectros das amostras de HU, pode ser atribuída a vibrações O-H de grupos Si (O-H), internos de argilas (caulinita). A banda na região de 1150 cm^{-1} , é atribuída à vibração Si-O da matéria inorgânica.

Todos os espectros de AH apresentam banda em 3445-3440 cm^{-1} atribuída a ν (O-H) de grupos alcoólicos, fenólicos e também podem ser devidas a OH fenólicos que não estão fortemente ligados. O estiramento NH de amina e OH de H_2O também pode contribuir para a absorbância nessa região. As bandas em 1650-1640 cm^{-1} são atribuídas na sua maioria, a C=C aromático e/ou estiramento de COO^- assimétrico de carboxilatos, possivelmente coordenados com metais.

Conclusões

A MOS, e conseqüentemente, o AH têm características diferentes, principalmente em função do clima, do material de origem e das condições físico-químicas do próprio solo.

Pela interpretação dos dados de raios-X dos AHs, utilizando como base a porcentagem ocupada pelas bandas G (aromáticos) e γ (alifáticos), pode-se constatar os diferentes graus de mineralização da MOS. A banda G, que apresenta maior razão nos solos NVd 3-6 e LVD 7-8, demonstra que os AHs são constituídos de estruturas aromáticas condensadas (são mais

mineralizadas); na banda γ as maiores razões são encontradas nos solos LVD 1-5, LVD 4, RU 2, RL 9 e CX 10; nesta banda encontram-se os AHs de MOS derivados, principalmente, de cobertura de vegetais, constituindo estruturas alifáticas e por isso mais susceptível ao ciclo global do carbono.

Os espectros de ultravioleta visível de AHs apresentam mesmo padrão de curva, entretanto apresentam dois conjuntos de razão E_4/E_6 já os solos NVd 3-6 LVD 4 e LVD 7-8 possuem, respectivamente as razões E_4/E_6 de 1,23, 1,26 e 1,27 indicando substâncias húmicas aromáticas mais condensadas. Já os solos LVD 1-5, RU 2, RL 9 e CX 10 apresentam razão E_4/E_6 respectivamente, de 1,31, 1,64 e 1,67, constituído-se por substâncias húmicas aromáticas menos condensadas ou alifáticas.

Os espectros de infravermelho por reflectância difusa dos AHs, apresenta bandas na região 2930 cm^{-1} atribuída a C-H de alifáticos; a banda em 1730 cm^{-1} apresenta baixa intensidade, indicando que as amostras possuem baixa concentração de grupos COOH livres.

A fração humina resulta de um processo de transformação gradativo de milhares de anos, que dá origem às frações com diferentes estruturas.

Pelo processo de decomposição das plantas em conjunto com o processo de formação do solo, essas substâncias de origem orgânica (MOS) incorporam-se à fração mineral, e passam a compor os minerais fundamentais presentes nos solos. A fração humina traz consigo aqueles constituintes de origem orgânica relacionados

com o carbono que está realmente seqüestrado dentro dos minerais do solo e fora do ciclo global do C.

Pelas análises de raios-X da humina, é possível constatar que os principais minerais que existiam no solo continuam na fração humina e podendo-se concluir que realmente sua composição é resultante da rocha e da MOS.

Como a humina demora, aproximadamente 1000 anos para se formar o carbono presente nas estruturas minerais dos solos da bacia do Rio Passo da Pedra provavelmente tem origem na decomposição da floresta primária que cobria a área, pois a ocupação antrópica dessa região teve início na década de 30. Para se conhecer com exatidão a época de origem da humina pode-se fazer análise de datação do C-14.

Pelas análises de DRU-VIS, pode-se constatar que os dados da razão E_4/E_6 são altos, sugerindo estruturas mais alifáticas e indicando as interações dos argilominerais no solo.

Os espectros de DRIFT das huminas apresentaram bandas atribuídas a argilominerais como caulinita e gibsitita com vibração na região (3690 a 3530 cm^{-1}); observa-se a ausência da banda atribuída a COOH e, no entanto, aparece nitidamente a banda de 1640 cm^{-1} , dos carboxilatos, que, nos solos argilosos da bacia do rio Passo da Pedra, está complexando metais, tais como Al^{3+} e Fe^{3+} , conforme evidenciada nos DRX.

Referências

- Albers, A. P. F., et al. 2002. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica* 48 (305) Jan/Fev/Mar.
- Bleicher, L. & Sasaki, J. M. 2000. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. Universidade Federal do Ceará – UFC, Setembro.
- Brown, D. J. et al. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, ARTICLE IN PRESS.
- Canellas, L. P. et al. 2000. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma topossequência no estado do Rio de Janeiro. *Pesq. agropec. bras.* 35, 133-143.
- Silva, L., Oliveira, A. R. S., Mangrich, A. S., 2002. Environmental pollution level as determined by EPR spectroscopy analyses and oxidation power of humic acids extracted from aquatic (under mangrove forest) sediment samples, 11th IHSS Conference, Boston, USA, Proceedings, 431-433.
- Fontana, A., Pereira, M. G., Cunha, L. H. A., Benites, V. M. 2010. Quantificação e utilização das frações húmicas Como característica diferencial em horizontes Diagnósticos de solos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo* 34, 1241-1257.
- Hayes, M. H. B & Clapp, C. E. 2001. Humic Substances: Considerations of Compositions, Aspects of Structure and Environmental Influences. *Soil Science* 166, 723-737.
- JCPDS-ICDD, 2000, JCPDS - International Centre for Diffraction Data 12 Campus Boulevard. Licença do LAMIR/UFPR.
- KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V. X'Pert HighScore, Version 1.0. 2001.
- Lal, R. Carbon sequestration. 2008. *Phil. Trans. R. Soc. B* 363, 815–830.
- Lal, R. Forest soils and carbon sequestration 2005. *Forest Ecology and Management* 220, 242-258.
- Lal, R. 2010. Managing Soils and Ecosystems for Mitigating Anthropogenic Carbon Emissions and Advancing Global Food Security. *Bio Science* 60, 708-721.
- Lal, R. 2004. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma* 1-2, 1–22.
- Naidja, A. et al. 2002. Fourier Transform Infrared, UV-Visible, and X-ray Diffraction Analyses of Organic Matter in Humin, Humic Acid, and Fluvic Acid Fractions in Soil Exposed to Elevated CO_2 and N Fertilization. *Applied Spectroscopy* 56, 318-324.
- Piccirilo, E. M. Melfi, A. J. 1988. Mesozoic Flood Volcanism of the Parana Basin. USP, Instituto Agrônomo e Geofísico, São Paulo.
- Piccolo, A. 2002. The Supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agronomy* 75, 57-134.
- Schnitzer, M. et al. 1991. Determination of the Aromaticity of Humic Substances by X-Ray Diffraction Analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J* 55, 745-750.
- Schnitzer, M. & Khan, S. U.; 1972. Humic Substances in the Environment. New York: Marcel Dekker.
- Silverstein, R. M. et al. 1994. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan.
- Spaccini, R., Mbagwu, J. S. C., Conte, P & Piccolo, A. 2006. Changes of humic substances characteristics from forested to cultivated soils in Ethiopia. *Geoderma* 132, 9–19.

- Spaccini, R., Piccolo, A., Conte, P., Haberhauer, G. & Gerzabek, M. H. 2002 Increased soil organic carbon sequestration through hydrophobic protection by humic substances. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 1839–1851.
- Stevenson, F. J. 1994. *Húmus Chemistry: Genesis: Composition, and Reactions*. 2. Ed. USA: John Wiley & Sons, 496p.
- Xing, B. & Chen, Z. 1998. Spectroscopic Evidence for Condensed Domains in Soil Organic Matter. *Soil Science* 164, 40-47.