

Artigo

Caracterização Composicional e Estrutural dos Ácidos Húmicos de Solos de Tabuleiros sob Diferentes Coberturas Vegetais

Pereira, M. G.;* Fontana, A.; Tavares, O. C. H.; Loss, A.; dos Santos, O. A. Q.;
García, A. C.

Rev. Virtual Quim., 2021, 13 (2), no prelo. Data de publicação na Web: 3 de Fevereiro de 2021

<http://rvq.sbq.org.br>

Compositional and Structural Characterization of Humic Acids from Tableland Soils Under Different Coverings

Abstract: The effect of different vegetable coverings on chemical and spectroscopic humic acids (HA) composition in areas of Oxisol and Ultisol, in Campos dos Goytacazes (RJ), was evaluated. Three areas were studied: pasture, sugar cane and secondary forest. The ash content, the elemental composition (CHNO) and spectra of the UV-vis and infrared (IV) regions were determined. The HA showed an average of 46.5% carbon (C) and 3.9% nitrogen (N), 5.6% hydrogen (H) and 45.0% oxygen (O). The H:C ratio showed values between 1.32 and 1.74, lower in the pasture and higher in the forest and the O:C ratio between 0.66 and 0.88, lower in the pasture and higher and sugarcane area but similar in sugarcane and forest. The UV-vis spectra showed an E_4/E_6 ratio ranging from 4.5 to 7.0, smaller in pasture and cane and larger in the forest. From the spectra of the IV it was observed that the HA of the forest in the Ultisol area showed an absorption band around 1540 cm^{-1} , indicating the presence of deformation N-H or stretching C=N (secondary amide). The HA of the forest and especially under Ultisol were more aliphatic, indicating the presence of less evolved compounds in relation to other covers.


Keywords: Ultisol; Oxisol; organic matter; humic substances

Resumo

Avaliou-se o efeito de diferentes coberturas vegetais sobre composição química espectroscópica de ácidos húmicos (AH) em áreas de Latossolo e Argissolo Amarelo, em Campos dos Goytacazes (RJ). Foram estudadas três áreas: pastagem, cana-de-açúcar e floresta secundária. Foi determinado o teor de cinza, a composição elementar (CHNO) e espectros da região do UV-vis e do infravermelho (IV). Os AH apresentaram em média 46,5% de carbono (C) e 3,9% de nitrogênio (N), 5,6% hidrogênio (H) e 45,0% de oxigênio (O). A razão H:C apresentou valores entre 1,32 e 1,74, menores no pasto e maiores na floresta, e para a razão O:C, valores entre 0,66 e 0,88, menores no pasto e maiores na área de cana, porém semelhantes na cana e floresta. Pelos espectros do UV-vis observou-se relação E_4/E_6 variando de 4,5 a 7,0, menores no pasto e cana e maiores na floresta. Pelos espectros do IV verificou-se que os AH da floresta na área de Argissolo apresentaram uma banda de absorção em torno de 1540 cm^{-1} , indicando a presença de deformação N-H ou estiramento C=N (amida secundária). Os AH da floresta e em especial sob Argissolo foram mais alifáticos, indicando a presença de compostos menos evoluídos em relação às outras coberturas.

Palavras-chave: Argissolo amarelo; latossolo amarelo; matéria orgânica; substâncias húmicas.

* Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia, Departamento de Solo, BR 465 km 7, Seropédica, CEP 23897-000, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

 mgervasiopereira01@gmail.com
DOI: [10.21577/1984-6835.20200158](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200158)

Caracterização Composicional e Estrutural dos Ácidos Húmicos de Solos de Tabuleiros sob Diferentes Coberturas Vegetais

Marcos G. Pereira,^{a,*} Ademir Fontana,^b Orlando C. H. Tavares,^a Arcângelo Loss,^c Otavio A. Q. dos Santos,^a Andrés C. García^a

^a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia, Departamento de Solo, BR 465 km 7 Seropédica, CEP 23897-000, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b EMBRAPA Solos, Rua Jardim Botânico 1024, Jardim Botânico, CEP: 22460-000, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal de Santa Catarina, Rua Eng. Agrônomo Andrei Cristian Ferreira s/n, Trindade, CEP 88040-900, Florianópolis-SC, Brasil.

*mgersvasiopereira01@gmail.com

Recebido em 19 de Maio de 2020. Aceito para publicação em 8 de Dezembro de 2020.

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1. Localização da área experimental e amostragem do solo

2.2. Obtenção e purificação dos ácidos húmicos a partir das amostras de solo

2.3. Caracterização composicional e espectroscópica dos AH

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos AH mediante composição elementar e UV-vis

3.2. Caracterização dos AH mediante espectroscopia infravermelho (IV)

4. Conclusões

1. Introdução

Os Tabuleiros Costeiros são uma unidade geoambiental que se estende do Rio de Janeiro até o Amapá, acompanhando praticamente toda a faixa costeira do Brasil, possui topografia que varia de plana a suave ondulada, raramente excedendo 3%, baixa fertilidade natural e solos de elevada profundidade.¹ Nessa unidade predominam os Latossolos e Argissolos Amarelos, que ocupam uma importante área sócio-econômica no País. Por apresentarem características favoráveis à mecanização e situarem-se em uma posição geográfica que propiciam um melhor escoamento da produção agrícola, tais solos vêm sendo a

muito tempo utilizados. Em função do longo tempo de exploração agrícola, foram submetidos a uma diminuição acentuada da sua capacidade produtiva, principalmente devido às práticas de manejo em monocultivo, as quais propiciaram a escassez de nutrientes e a diminuição dos teores de matéria orgânica do solo (MOS).²

Em regiões de clima tropical e subtropical, a MOS interfere em inúmeros atributos do solo, pela interação com a matriz mineral ou isoladamente, com destaque para os atributos químicos, físicos e biológicos. Para alguns autores em solos altamente intemperizados a MOS tem grande importância para o fornecimento de nutrientes às culturas, retenção de cátions, amenização do efeito de elementos e compostos tóxicos, capacidade de

infiltração e retenção de água, aeração e atividade biológica.³ Estes mesmos autores relatam que a alteração, principalmente a diminuição dos conteúdos naturais de MOS pelo intensivo uso agrícola em sistemas convencionais de manejo, com aração, gradagem e monocultivo, podem levar a uma acentuada degradação das áreas e redução da capacidade de produtividade das culturas. Desta forma, a MOS pode servir como um parâmetro para avaliação da qualidade do solo.^{4,5}

Inúmeras técnicas de avaliação da MOS vêm sendo propostas nos últimos anos, e dentre estas, as espectroscópicas vêm sendo utilizadas como ferramenta muito importante para avaliação da qualidade e das transformações na composição química/estrutural da MOS e em especial das substâncias húmicas-SH (ácidos húmicos - AH, ácidos fúlvicos - AF e humina - HUM) e das interações desta com a matriz do solo.⁵⁻⁷

Um método muito utilizado para esta avaliação é a espectroscopia na região do ultravioleta-UV-vis (UV-Vis), por meio da avaliação da relação E_d/E_r , onde vários estudos indicam que pode ser usada como parâmetro de avaliação do processo de humificação, estando relacionada à aromaticidade e/ou grau de condensação da cadeia de carbonos aromáticos dos ácidos húmicos,⁸⁻¹⁰ assim como pode estar relacionado ao tamanho da partícula e/ou peso molecular.^{11,12} Somando-se ao UV-Vis, a região do infravermelho (IV) é outra técnica que vem sendo utilizada, a qual, possibilita obter informações sobre natureza, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais oxigenados presentes nas SH.^{10,13,14}

Embora existam estudos avaliando os AH em vários ambientes tropicais, poucos trabalhos foram realizados em solos de Tabuleiros Costeiros sob distintas coberturas vegetais. Este trabalho teve como objetivo avaliar a contribuição de diferentes coberturas vegetais sobre a composição elementar, as relações atômicas e estrutural dos AH nos principais solos de Tabuleiros costeiros. Foi avaliada ainda, a efetividade da etapa de purificação dos AH com ácido fluorídrico.

2. Material e Métodos

2.1. Localização da área experimental e amostragem do solo

O estudo foi conduzido em áreas localizadas no município de Campos dos Goytacazes, região

Norte Fluminense (RJ). As coordenadas geográficas locais são: 21° 35' a 21° 36' de latitude sul e 41° 16' a 41° 17' de longitude oeste de Greenwich e altitude variando de 27 a 33 m em relação ao nível do mar. O clima da região é caracterizado como tropical quente e úmido, com período seco no inverno e chuvoso no verão, com precipitação anual em torno de 1020 mm. A temperatura média anual varia de 21,6°C, em junho, e 27,7°C, em fevereiro.¹⁴

Foram selecionadas áreas de Latossolo e Argissolo Amarelo, sendo que cada um dos solos encontravam-se com diferentes coberturas vegetais, a saber: pastagem (pasto), cana-de-açúcar (cana) e remanescente de floresta secundária (floresta). As áreas apresentavam uma distância de aproximadamente 200 m entre si, sendo que nestas foram delimitadas glebas de 400 m². Nas glebas foram coletadas, em cada área, cinco amostras compostas formadas a partir de dez amostras simples, na camada de 0-5cm.

A área de estudo com pastagem foi formada a mais de 10 anos e é predominantemente composta por gramíneas do gênero *Brachiaria decumbens*. Desde a sua implantação até a data da coleta não houve aplicação de adubos ou corretivos na área, o que é comum na região. A área de cana-de-açúcar é submetida ao manejo tradicional de cultivo da região para essa cultura, que utiliza o método da queima controlada para fins de limpeza da área na época do corte para a colheita, na área de estudo os níveis de produtividade são menores que 47 toneladas por hectare. A floresta secundária é semidecídua e está disposta num fragmento que se encontra modificada por corte seletivo e pastejo ocasional. Maiores informações sobre a caracterização dos atributos físicos e químicos das áreas encontram-se em.¹⁵

2.2. Obtenção e purificação dos ácidos húmicos a partir das amostras de solo

A extração e o fracionamento da MOS para obtenção dos ácidos húmicos (AH), bem como sua purificação, foram realizadas no Laboratório de Gênese e Classificação do Solo, Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro segundo o método preconizado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS)¹⁶, apresentado de forma sintetizada a seguir. Foram utilizadas quantidades de amostras de solos que apresentavam cerca de 200 mg de

ácidos húmicos, a estas amostras adicionou-se 200 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ corrigindo-se o pH para 1,0, agitando-se por 1 hora e centrifugando-se por 10 minutos a 5.000 g (FCRmédia) a 10°C. Após o descarte do material sobrenadante (FAF), adicionou-se 200 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ em cada amostra corrigindo-se o pH para 12,0 com solução de NaOH 20%. Agitou-se por mais 2 horas em agitador mecânico e centrifugou-se por 20 min a 10.000 g (FCRmédia) a 10°C. O sobrenadante (solução escurecida) foi recolhido em erlenmeyer de 1000 mL e imediatamente o pH foi ajustado para 1,0. As amostras foram reservadas em geladeira deixando descansar por 18 h (uma noite) para a precipitação dos AH. Após esse período, excesso de sobrenadante (FAF) foi sifonado e descartado, em seguida, procedeu-se outra centrifugação a 5.000 g (FCRmédia) a 10°C por 10 min, eliminando-se o sobrenadante (FAF). Para ressolubilizar a fração ácido húmico (FAH), adicionou-se novamente 200 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ aos tubos de centrífuga contendo o precipitado, agitou-se manualmente até homogeneizar a solução, sendo posteriormente centrifugada e por 20 min a 10.000 g (FCRmédia) a 10°C. Recolheu-se o sobrenadante e imediatamente ajustou-se o pH para 1,0, sendo transferido para refrigerador e permanecendo por 18 h. Levou-se novamente para centrifugação por 10 min a 5.000 g (FCRmédia) a 10°C, eliminando-se o sobrenadante.

Para a eliminação de sais presentes nas amostras de AH, adicionou-se 200 mL de solução KOH 0,1 mol L⁻¹ aos tubos de centrífuga com os AH precipitados corrigindo o pH para, no mínimo, 12,0. Agitando-se manualmente e centrifugando-se por 20 min a 10.000 g (FCRmédia) a 10°C. Recolheu-se o sobrenadante e imediatamente ajustar o pH para 1,0. e centrifugou-se por 10 min a 5.000 g (FCRmédia) a 10°C. Adicionou-se 200 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹ para lavar as amostras purificadas (retirada de sais), e centrifugou-se por 10 min a 5.000 g (FCRmédia) a 10°C Foi utilizada uma adição de KCl (PA), especificamente uma massa de 3 g na solução de AH para remoção dos sólidos em suspensão.¹⁶ Parte dos AH foi submetida ao processo de purificação com 0,5% de HF+HCl, para posterior verificação da sua efetividade na remoção dos minerais inorgânicos (dissolução dos silicatos e óxidos) em relação aos AH não purificados.

Para a determinação da umidade, as amostras foram secas em estufa à temperatura

de 65°C por um período de 5 horas. As análises termogravimétricas de todas as amostras de AH foram feitas com o auxílio de mufla. As amostras, colocadas em cadinhos de platina, pesavam em torno de 150,000 ± 0,100 mg. O peso inicial foi estabilizado a 30 °C. Os AH foram submetidos à temperatura final de 600°C por um período de 5 horas. O resíduo ao final da queima foi considerado como o teor de cinzas.

2.3. Caracterização composicional e espectroscópica dos AH

A composição elementar (carbono – C, hidrogênio – H e nitrogênio - N) dos AH foi determinada em analisador elementar Perkin Elmer PE-2400 CHNS. As análises foram feitas utilizando-se amostras de 1,1000 ± 0,1000 mg. O padrão de referência foi a acetanilida (C=71,09%, H=6,71%, N=10,36%). Os valores de C, H e N foram corrigidos para base seca e sem cinzas, utilizando as informações obtidas pelos dados da análise termogravimétrica, utilizando a equação: %corrigido = %original. 100 / (100 - %umidade - %cinzas). As análises foram realizadas no Laboratório de Química e Poluição do Solo, do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Do teor de H determinado pelo aparelho, foi subtraído o H contido na umidade na correção para base seca e sem cinzas, determinada pela termogravimetria. O teor de O foi determinado por subtração a partir dos dados corrigidos. Calcularam-se as razões atômicas: C:H = ((%C/12) / (%H/1)); C:N=((%C/12) / (%N/14)) e O:C=((%O/16)/(%C/12)). A partir da razão atômica H/C e O/C, foi realizado o método gráfico de van Krevelen (1961).¹⁸ O diagrama pode ser usado para ilustrar mudanças na composição elementar de substâncias húmicas durante as alterações na geoquímica do ambiente.¹²

Os espectros na faixa do UV-vis foram obtidos usando espectrofotômetro digital nos comprimentos de onda de 380, 465 e 665 nm, com solução de 100 mg de AH diluídos em 1 L de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹, com pH em torno de 8,0, a partir de AH purificados e liofilizado. Para determinação da relação E₄/E₆, foi dividida a absorvância em 465 nm e 665 nm.^{11,19,20}

Para obtenção dos espectros na região do IV, na faixa e 4.000 - 400cm⁻¹, foi utilizado espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier

(FT-IR), Perkin Elmer, modelo 1600 Series FTIR, fabricado pela Perkin Elmer. As pastilhas foram produzidas a partir de AH purificados e liofilizados e KBr (2 mg de AH liofilizado + 200 mg de KBr seco).

A análise multivariada foi realizada por meio da análise de componentes principais (PCA) para composição elementar, razões atômicas e razão E_4/E_6 dos ácidos húmicos utilizando-se o software R. Os dados foram padronizados com média zero e desvio padrão 1.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos AH mediante composição elementar e UV-vis

Os teores de cinzas dos AH não purificados variavam de 29 a 53% (média de 41%) e dos AH purificados de 10 a 25% (média de 20%), demonstrando o efeito positivo da purificação destes AH (Tabela 1), porém, sendo este pouco efetivo padrão já relatado na literatura.^{19,20} Vários autores observaram o efeito positivo da purificação em amostras de AH com HF+HCl 0,5%, com redução de 50% para 1% nos teores de cinza de AH de solo obtidos por diferentes solventes orgânicos e inorgânicos.²¹ Padrão similar ao verificado nesse estudo foi observado por Gonçalves *et al.*²³, sendo observada redução nos teores de cinzas de 54% para 3% nos AH extraídos do horizonte A de Latossolo Vermelho-Amarelo sob Mata Atlântica e de 32% para 1,7% nos AH

extraídos do horizonte A+E de um Podzol sob campo de altitude no estado de Minas Gerais²⁹. Uma solução para estes solos seria aumentar a concentração de ácido fluorídrico para 10%.

Foi observada para a composição elementar dos AH purificados teores de C (média de 46,5%) e N (média de 3,9%) inferiores e teores de H (média de 5,6%) e O (média de 45%), padrão superior ao normalmente verificado na literatura para solos tropicais e subtropicais e para os AH padrão fornecido pela IHSS (2019) (Tabela 1).^{5,24,25,26} De maneira geral, o C foi maior nas áreas de pasto, H e N na floresta e O na área de cana, sendo observado para as demais áreas valores semelhantes (Tabela 1), com exceção para o O.

As razões atômicas H:C e O:C foram superiores aos padrão relatados na literatura (Tabela 1).^{5,24,25,26} Para razão H:C verificaram-se valores entre 1,32 e 1,74, sendo os menores na área de pasto e os maiores na área de floresta, enquanto a razão O:C variou de 0,66 a 0,88, com menores valores para a área de pasto e maiores, porém semelhantes nas áreas de cana e floresta. Os estudos relatam que alta relação H:C indica maior contribuição de componentes alifáticos e menor conteúdo de anéis aromáticos nas estruturas húmicas.^{12,27} Por outro lado, a baixa relação indica alta aromaticidade.^{28,29} Já os valores da relação O:C maiores que 0,5, como os apresentados por estes AH, indicam a presença de maior quantidade de grupos funcionais oxigenados como COOH e carboidratos.²⁷

A dispersão no diagrama de Van Krevelen mostra que o padrão dos AH neste estudo é similar

Tabela 1. Composição elementar, razões atômicas, E_4/E_6 (base seca sem cinzas) e teor de cinzas de AH (com e sem purificação) extraídos de Latossolos (LA) e Argissolos Amarelos (PA) de Tabuleiros sob diferentes coberturas vegetais, e AH padrão da IHSS

Cobertura	Solo	E_4/E_6	C	H	N	O	H/C	O/C	Cinzas A ¹	Cinzas AH ²
									%	
Pasto	LA	6,01	48,6	5,5	3,3	42,6	1,35	0,66	43	23
	PA	4,26	50,3	5,5	3,7	40,5	1,32	0,60	33	10
Cana	LA	5,68	45,5	5,4	3,4	45,7	1,42	0,75	53	22
	PA	4,88	42,0	4,7	3,9	49,4	1,34	0,88	48	25
Floresta	LA	6,45	42,9	6,0	4,5	46,7	1,67	0,82	29	18
	PA	7,22	44,0	6,4	4,7	45,0	1,74	0,77	40	19
IHSS ³	Standard - 1	-	58,1	3,7	4,1	34,1	0,8	0,4	-	-
	Reference - 2	-	54,0	4,8	5,1	37,9	1,1	0,5	-	-

¹Não purificado. ²Purificado com 0,5 % de HF+HCl. ³IHSS – (<http://www.ihss.gatech.edu>)

aos relatados na literatura, embora aqueles AH provenientes do pasto apresentem-se na região da turfa/AH e cana na região de palha (Figura 1). Por outro lado, os AH da floresta localizaram-se numa região de madeira/casca de árvores.^{12,18,30,31,32} Esta observação pode ser um indicativo das diferenças entre a composição vegetal, sendo que nas áreas de cana e pasto, por serem de família botânica das gramíneas, apresentam maiores teores de celulose e menores teores de lignina quando comparados ao material orgânico proveniente da floresta, com maiores teores de lignina. Embora muito próximas, os AH dos Latossolos e Argissolos foram fortemente influenciados pelas respectivas coberturas vegetais. Por outro lado, as amostras provenientes da IHSS parecem ter sido submetidas a um maior grau de oxidação e desidrogenação quando comparado aos AH provenientes de solos sob condições tropicais (Figura 1).

Pela análise espectroscópica da região do UV-vis, observa-se que a relação E_4/E_6 variou de 4,5 a 7,0, sendo os menores valores observados nas áreas de pasto e cana e os maiores na área de floresta em ambos os solos (Tabela 1). Apesar deste tipo de análise apresentar pouca definição na maior parte dos casos, nos AH deste estudo, percebe-se que há uma diferença entre os tipos de cobertura, estando os valores da relação E_4/E_6 de maneira geral em torno de 5,0 para pasto e cana, e próximos a 7,0 para floresta, indicando o efeito da cobertura vegetal sobre os AH, neste

caso, a floresta com ácidos menos evoluídos e de menor tamanho ou peso molecular.³³

Em termos comparativos, um menor valor de E_4/E_6 indica um relativo alto grau de condensação de constituintes aromáticos e, quanto maior, reflete um menor grau de condensação aromática.¹⁶ Um grau mais elevado de aromaticidade ou de insaturação leva a valores menores de H/C. Da mesma forma, um grau elevado de alifaticidade deve levar a valores maiores para relação H/C.

Esta observação foi corroborada pela correlação entre a relação E_4/E_6 com a razão H:C, obtido pela composição elementar ($r = 0,99^{**}$) e pela PCA (Figura 2), onde maiores valores desta relação estão relacionados indiretamente a maiores teores de hidrogênio e menores de carbono, os quais, são indicativos de maior alifaticidade das moléculas orgânicas presentes nestes ácidos.

Para vários autores, a relação E_4/E_6 indica à aromaticidade (grau de humificação) e/ou grau de condensação da cadeia de carbonos aromáticos, sendo observado para AH valores inferiores a 5,0.^{8,9} Por outro lado, os estudos também relacionam os valores desta relação ao tamanho da partícula ou peso molecular, o que pode ser comprovado pela ausência de correlação entre a relação E_4/E_6 de AH com o grau de condensação aromática obtido por RMN ¹³C e pela correlação inversa entre esta relação e a massa molecular teórica.^{5,11,12}

A análise de componentes principais (PCA) para as variáveis composição elementar,

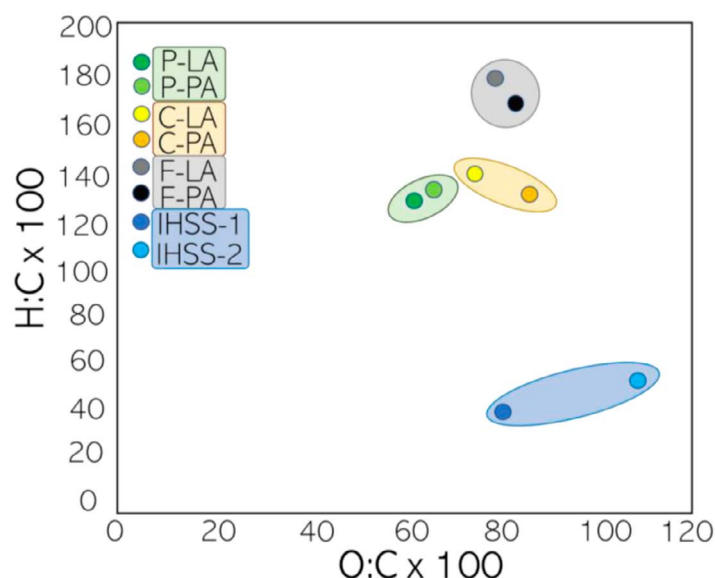


Figura 1. Diagrama de van Krevelen dos AH extraídos de dois solos e três coberturas vegetais e dois da IHSS (Standard - 1, Reference - 2). P = pasto, C = cana, F = floresta; LA = Latossolo Amarelo, PA = Argissolo Amarelo

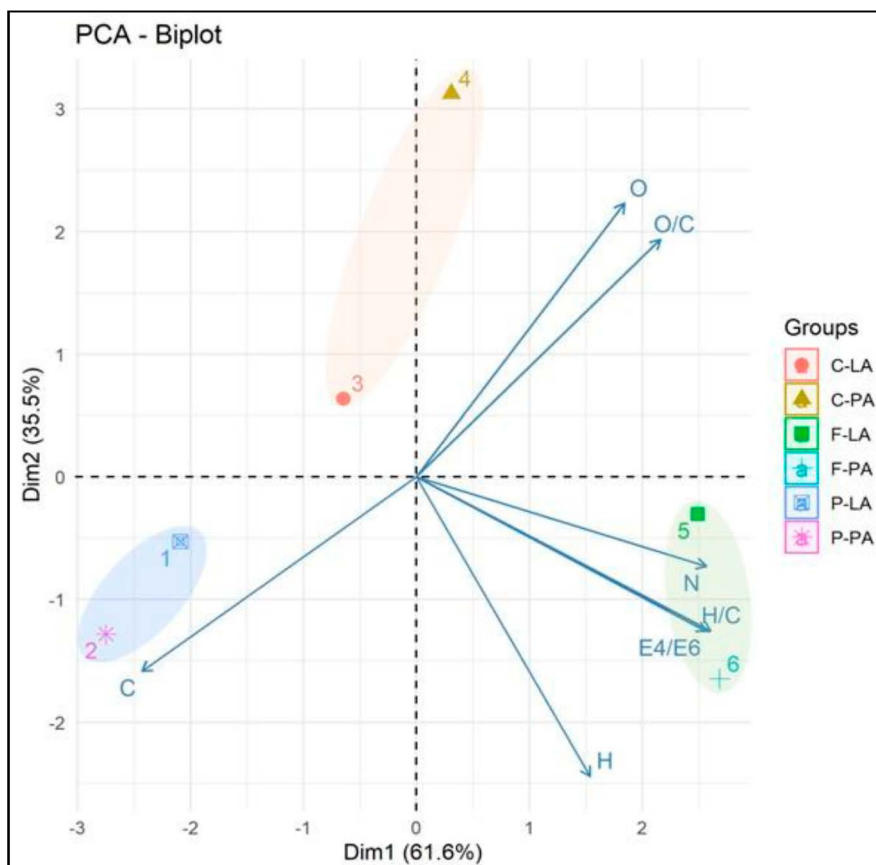


Figura 2. Análise de componentes principais (PCA) para composição elementar, razões atômicas e razão E₄/E₆ dos ácidos húmicos coletados na profundidade de 0-5 cm de Latossolo Amarelo (LA) e Argissolo Amarelo (PA) sob diferentes coberturas vegetais: P = pasto, C = cana, F = floresta

razões atômicas e razão E₄/E₆ dos AH, reteve 97% da variabilidade total nas duas primeiras componentes como observado na Figura 2. Sendo que, a componente principal (PC1) explica 61,6%, especialmente pelas variáveis N, H:C e E₄/E₆. Por outro lado, a PC2 explica 35,5% da variabilidade a partir das contribuições das variáveis C, H, O e O/C. A CP1 agrupou os solos LA e PA sobre a floresta positivamente relacionados com as propriedades associadas com N, H:C e E₄/E₆ (Figura 2). Por outro lado, projetam-se em oposição os solos LA e PA sob o pasto, os quais estão fortemente relacionados ao teor de C. Projetam-se positivamente na CP2 o solo PA sobre a cana-de-açúcar, positivamente relacionado com O e O/C, (Figura 2). Com estes resultados é possível confirmar os resultados do diagrama de van Krevelen, em que as coberturas vegetais têm forte influência sobre a composição elementar e sobre o índice de condensação aromática, resultantes de um processo de humificação mais avançado ou preservação destas nos AH da MOS.¹⁰

A análise do conteúdo relativo de C, H, O, N revela que essas substâncias apresentam uma natureza química muito específica neste estudo em função da vegetação em que separa em oposição a floresta do pasto (Figura 2) e tem uma propriedade bastante estável, pouco sujeita a variações inclusive de manejo do solo, como no caso da cana-de-açúcar a qual sofre queima por ocasião da colheita.³⁴

3.2. Caracterização dos AH mediante espectroscopia infravermelho (IV)

Para os espectros do infravermelho (IV) foi observado de maneira geral, assinatura espectral semelhantes e picos característicos em determinadas regiões. Sendo observadas pequenas diferenças na intensidade e nas frequências de transmitância (Figura 3). Foram verificados picos intensos na região de 3440-3380cm⁻¹ (estiramento de O-H em grupo fenólico OH- contribuição de OH alifático, H₂O e NH) e

2930-2918 cm^{-1} (estiramento assimétrico de C-H em CH_2 e CH_3 alifáticos), e suaves em torno de 2850 cm^{-1} (estiramento simétrico de C-H em CH_2 e CH_3 alifáticos).^{9,35,36}

Na região de 1725-1712 cm^{-1} (estiramento de C=O em COOH e cetonas) os picos suaves ou o desaparecimento incompleto, são indicativos da interferência de impurezas minerais, a qual, segundo¹⁶ pode desaparecer progressivamente com o aumento da intensidade do comprimento de onda, maior presença de óxidos de Fe e interação material orgânico-mineral, sugerindo que poucos grupos COO^- podem estar participando da formação do complexo organomineral. Autores como³⁵ relatam que a formação

de complexos saturados por metais pode induzir o desaparecimento completo da absorção em 1725 e 1230 cm^{-1} e favorecer o aparecimento de bandas adicionais em 1600 e 1400 cm^{-1} (estiramento assimétrico de COO^-).

Por outro lado, este padrão pode ser atribuído em parte à purificação ineficiente (desmineralização) ou a forte interação entre a matriz mineral destes solos com a matéria orgânica, que dificultou a remoção dos argilominerais. Estudos realizados com solos de regiões tropicais indicam dois mecanismos principais na formação de complexos organominerais, um envolvendo a coordenação entre as cargas carboxílicas e os argilominerais por meio de ligações covalentes

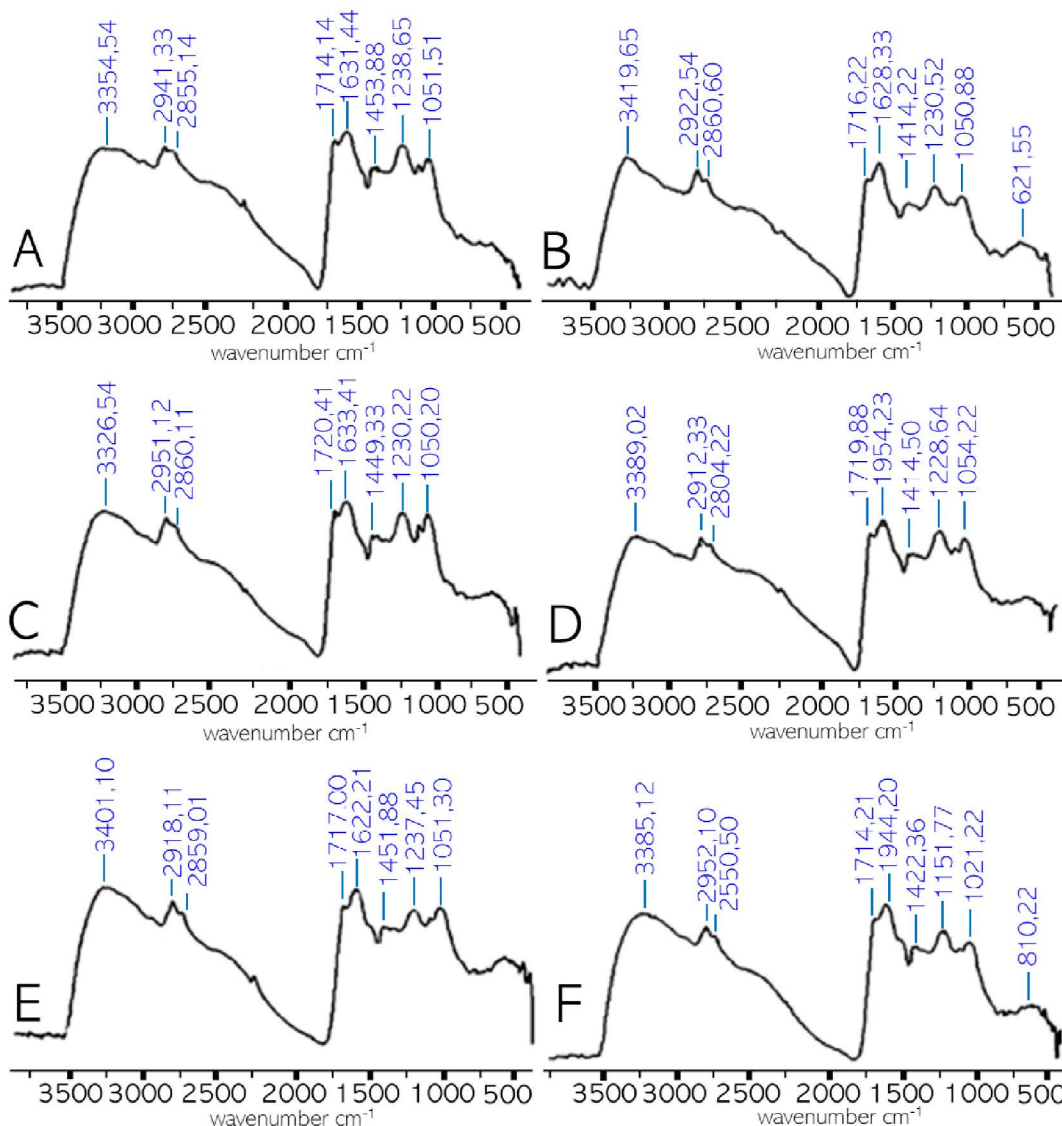


Figura 3. Espectros de infravermelho (FTIR) dos ácidos húmicos purificados com HF+HCl 0,5 %, extraídos na profundidade de 0-5 cm de Latossolo Amarelo (LA) e Argissolo Amarelo (PA) sob diferentes coberturas vegetais: pasto (A, B), cana (C, D), floresta (E, F), respectivamente

com metais de superfícies cristalinas, e outra, envolvendo pontes com metais entre as cargas das moléculas orgânicas e a matriz mineral do solo, principalmente em solos de textura mais argilosa.^{22,38,39} Por outro lado, a presença de compostos orgânicos com longas cadeias alifáticas, com propriedades hidrofóbicas, promove interações com a fração mineral com pouca carga, para formação de ligações covalentes e eletrostáticas como mecanismo predominante de humificação em solos com textura arenosa.⁴⁰

A interferência mineral também pode ser observada pelo surgimento de picos de maior magnitude entre 1660-1620cm⁻¹ (estiramento assimétrico de COO⁻ em ligação covalente com metal, estiramento de C=O de amidas, C=O de quinonas e/ou C=O de ligação H conjugada com cetona), enquanto as impurezas como cinza foram constatadas no pico em torno de 1080-1050cm⁻¹, comprovando a ineficiência da etapa de purificação como apresentado pelos altos teores de cinzas nos AH purificados da Tabela 1.^{9,35,36,37}

A presença de picos na faixa de 1452-1225cm⁻¹ é indicativa de deformações e/ou dobramentos em cadeias alifáticas nos maiores comprimentos de onda e estiramentos de grupos carboxílicos e fenólicos em menores comprimentos de onda. Estas vibrações são indicativas da pouca aromaticidade destes AH.^{35,42} Foi observado apenas no espectro de AH do PA sob floresta um pico em torno de 1540cm⁻¹, indicando a presença de deformação de N-H ou estiramento de C=N (amida secundária) o que demonstra que estes AH são menos evoluídos em relação aos demais.^{9,35,43}

4. Conclusões

Os resultados da composição elementar e suas relações indicam que os AH foram fortemente dependentes do tipo de cobertura vegetal, para os dois tipos de solo. Além disso, o teor de carbono foi favorecido na área de pasto, hidrogênio e nitrogênio na floresta e oxigênio na cana-de-açúcar.

Nos espectros de infravermelho constatou-se semelhança entre as coberturas e solos, com exceção do Argissolo Amarelo sob floresta, com picos característicos de compostos com mais nitrogênio.

Os ácidos húmicos das áreas de Argissolo Amarelo e em especial sob floresta apresentam

características mais alifáticas, o que demonstra a presença de compostos menos evoluídos em relação às outras coberturas, confirmando a hipótese de que existe influência do tipo de cobertura vegetal e manejo nas características da matéria orgânica do solo.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, finance code 001).

Referências Bibliográficas

- Cintra, F. L. D.; Libardi, P. L. Caracterização física de uma classe de solo do ecossistema do tabuleiro costeiro. *Scientia Agricola* **1998**, *55*, 367. [CrossRef]
- Nascimento, G.B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2001.
- Bayer, C.; Mielniczuk, J.; Em *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*, Parte I, Santos, G. A.; Camargo, F. A. O., eds.; Metrópole: Porto Alegre, 1999, cap. 2.
- Conceição, P. C.; Amado, T. J. C.; Mielniczuk, J.; Spagnollo, E. Qualidade do solo em sistemas de manejo avaliada pela dinâmica da matéria orgânica e atributos relacionados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2005**, *29*, 777. [CrossRef]
- Cunha, T. J. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2005.
- Novotny, E. H.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2002.
- Fontana, A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2006.
- Kononova, M. M.; *Soil organic matter*, Pergamon Press: London, 1966. [CrossRef]
- Stevenson, F. J.; *Humus chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1982.
- Ceretta, C. A.; Bayer, C.; Dick, D. P.; Martin-Neto, L.; Colnago, L. A.; Em *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*, Parte II, Santos, G. A.; Camargo, F. A. O., eds.; Metrópole: Porto Alegre, 1999, cap. 3.
- Chen, S.; Senesi, N.; Schitzer, M. Information provided on humic substances by E₄/E₆ ration. *Soil Science Society of American Journal* **1977**, *41*, 352. [CrossRef]

- ¹² Canellas, L. P.; Rumjanek, V. M.; Em *Humosfera – Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*, Canellas, L. P.; Santos, G. A., eds.; 2005, cap. 5. [\[Link\]](#)
- ¹³ García, A. C., de Souza, L. G. A., Pereira, M. G., Castro, R. N., García-Mina, J. M., Zonta, E., Berbara, R. L. L. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants. *Scientific reports* **2016**, *6*, 20798. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁴ de Azevedo, H. J.; de Souza, D.; Rabelo, P. R. Boletim climático do Campus Dr. Leonel Miranda – Dados mensais (1975-1999), Campos dos Goytacazes: UFRRJ, 2000.
- ¹⁵ Brito, R. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2005.
- ¹⁶ Stevenson, F. J.; *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, 2nd ed, Wiley-interscience publication: New York, 1994.
- ¹⁷ Swift, R. S.; Em *Methods of soil analysis*, part 3. Soil Science Society of America: New York, 1996, cap. 35. [\[crossref\]](#)
- ¹⁸ Van Kreven, D. W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel* **1950**, *29*, 269-284.
- ¹⁹ Yonebayashi, K.; Hattori, T. Chemical and biological studies on environmental humic acids. I. Composition of elemental and Functional Groups of Humic Acids. *Journal of Soil Science of Plant Nutrition* **1988**, *34*, 571-584. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁰ Canellas, L. P.; Santos, G. A.; Moraes, A. A.; Rumjanek, V. M. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos sólidos urbanos I. Métodos espectroscópicos (IV, UV e RMN ¹³C) e microscopia eletrônica de varredura. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2000**, *24*, 741. [\[crossref\]](#)
- ²¹ Piccolo, A.; Characterization of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCL-HF treatment. *Soil Science* **1988**, 418-426.
- ²² Benites, V.M., Mendonça, E.S., Schafer, C.E.R., Martin-Neto, L.; Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **1999**, *24*, 543. [\[CrossRef\]](#) .
- ²³ Gonçalves, C. N.; Dalmolin, R. S. D.; Dick, D. P.; Knicker, H.; Klamt, E. Kögel-Knabner, I. The effect of 10% HF treatment in the resolution of CPMAS ¹³C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma* **2003**, *116*, 373. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁴ Schnitzer, M. Chapter 1 Humic substances: chemistry and reactions. *Developments in Soil Science* **1978**, *8*, 1. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁵ Dick, D. P.; Santos, J. H. Z.; Ferranti, E. M. Chemical characterization and infrared spectroscopy os soil organic matter from two southern Brazilian soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2003**, *27*, 29. [\[CrossRef\]](#).
- ²⁶ IHSS. Disponível em: <<http://www.ihss.gatech.edu>>, Acesso em 13 fevereiro 2007.
- ²⁷ Steelink, C.; Em *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization*, Wiley: New York, 1985, cap 7. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁸ Dick, D. P.; Mangrichb, A. S.; Menezes, S. M. C.; Pereira B. F. Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south Brazilian coals of different ranks. *Journal of the Brazilian Chemistry Society* **2002**, *13*, 177. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁹ Benites, V. M.; Mendonça, E. S.; Schaefer, C. E. G. R.; Novotny, E. H.; Reis, E. L.; Ker, J. C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma* **2005**, *127*, 104. [\[crossref\]](#)
- ³⁰ Rice, J. A.; Maccarthy, P. Statistical evaluation of the elementar composition of humic substances. *Organic Geochemistry* **1991**, *17*, 635. [\[CrossRef\]](#)
- ³¹ Messias, R. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2004.
- ³² Kuwatsuka, S., Tsutsuki, K., Kumada, K. Chemical studies on soil humic acids: 1. Elementary composition of humic acids. *Journal of Soil Science of Plant Nutrition* **1978**, *24*, 337. [\[CrossRef\]](#)
- ³³ Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C.; *Spectrometric identification of organic compounds*, 5th ed., John Wiley e Sons: New York, 1991. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁴ Ceretta, C. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.
- ³⁵ Baes, A. U.; Bloom, P. R. Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. *Soil Science of American Journal* **1989**, *53*, 695. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁶ Niemeyer, J.; Chen, Y.; Bollag, J. M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy. *Soil Science of American Journal* **1992**, *56*, 135. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁷ Vinkler, P.; Lakatos, B.; Meisel, J.; Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. *Geoderma* **1976**, *15*, 231. [\[CrossRef\]](#)

³⁸Greenland, D. J.; Wild, A.; Adams, D.; Em *Myths and science of soils of the tropics*, vol 29, Lal, R., Sanchez, P. A., eds.; Wiley: New York, 1992, cap. 2. [[CrossRef](#)]

³⁹Varadachari, C.; Chattopadhyay, T. E.; Ghosh, K. Complexation of humic substances with oxides of iron and aluminum. *Soil Science* **1997**, *162*, 28. [[CrossRef](#)]

⁴⁰Gomes, E. T. M, Berbara, R. L. L., Pereira, M. G., Urquiaga, S. S., Tavares, O. C. H., Assunção, S. A., Zonta, E, Sobrinho, N. M. B. A. García, A. C.; Effects of farmed managements in sandy soils on composition and stabilization of soil humic substances. *Land Degradation and Development* **2018**, *29*, 68. [[CrossRef](#)]

⁴¹Maccarthy, P.; Rice, J. A. Em *Humic substances in soil, sediment and water: Geochemistry, isolation and characterization*, Aiken, G. R.; McKnight, D. M.; Wershaw, R. L.; MacCarthy, P., eds.; John Wiley & Sons: New York, 1985, cap. 6. [[CrossRef](#)]

⁴²Ricca, G. Federico, L. Astori, C.; Gallo, R.; Structural investigations of humic acid from leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis. *Geoderma* **1993**, *57*, 263. [[CrossRef](#)]

⁴³Hernandez, T.; Moreno, J. I.; Costa, F. Infrared spectroscopic characterization of sewage sludge humic acids. Evidence of sludge organic matter-metal interactions. *Agrochimica* 1993, *37*, 12.