

CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE SOLOS ALTIMONTANOS

Vinicius de Melo Benites
Eduardo de Sá Mendonça

Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, CEP 36571-000, Viçosa-MG.
E-mail: vinicius@solos.ufv.br

Ao longo das cadeias do Espinhaço e da Mantiqueira, ocupando as áreas de maior altitude, podem ser encontrados estratos vegetacionais floristicamente diferentes do contexto geral da flora dominante, representando verdadeiras relíquias de vegetação, sendo considerada uma das floras mais primitivas da vegetação brasileira. Estes ecossistemas são chamados Campos de Altitude (Mantiqueira) e Campos Rupestres (Espinhaço) e contêm uma série de plantas endêmicas, algumas ainda não catalogadas e outras ameaçadas de extinção. Dada a sua grande biodiversidade e ao seu valor estratégico, existem hoje várias unidades de conservação protegendo estes refúgios ecológicos.

Os solos destes ecossistemas apresentam características bastante peculiares, sendo rasos, arenosos, distróficos, álicos e com acúmulo de matéria orgânica humificada. São encontrados Espodossolos, Organossolos, Neossolos e Cambissolos, todos com horizonte A proeminente ou húmico. A matéria orgânica apresenta um importante papel na gênese destes solos, acelerando o intemperismo da rocha matriz, e na sustentação do ecossistema, sendo responsável pela maior parte da CTC e por participar ativamente dos processos de ciclagem de nutrientes. Neste trabalho procurou-se caracterizar os ácidos húmicos extraídos de solos deste ecossistema com o objetivo de diferenciá-los quanto a sua origem.

Foram amostrados 88 solos ao longo do Espinhaço e da Mantiqueira, todos em unidades de conservação. Os ácidos húmicos (AH) foram extraídos, purificados, dialisados e liofilizados. A umidade (perda a 105°C) o teor de cinzas (resíduo a 650°C) e o espectro de perda por ignição foram obtidos por um analisador termogravimétrico TGA-50 SHIMADZU, usando amostras de 3 mg e taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, em ambiente estático ao ar. A composição elementar foi determinada em um analisador elementar Perkin Elmer PE-2400 CHNS, e os valores corrigidos para base seca e sem cinzas pelos dados da análise termogravimétrica. Os espectros de absorvância no ultravioleta foram determinados em solução 0,01 mg L⁻¹ AH em pH 2,0 e 10,0, e o espectro diferencial calculado pela subtração do espectro a pH 2,0 do espectro a pH 10,0. A razão E₄:E₆ foi determinada em solução 0,5 g L⁻¹ AH em NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. Os dados de caracterização dos ácidos húmicos foram arranjados em uma matriz, agrupados por litologia (Espinhaço, quartzito x Mantiqueira, granitóides) e por unidade de conservação.

A curva de termodegradação mostrou dois picos de perda definidos sendo o primeiro em 250-350°C e o segundo em 400-500°C, relativos a estruturas laterais menos estáveis e ao núcleo da molécula, respectivamente. Nas amostras sobre quartzito, a relação do segundo pico da perda sobre o primeiro foi maior indicando maior proporção de estruturas recalcitrantes. As amostras apresentaram um baixo teor de cinzas indicando um processo de purificação eficiente (Quadro 1). As amostras de horizontes orgânicos sobre quartzito apresentaram maior resistência a termodegradação apresentando um pico máximo de perda em temperaturas superiores a 500°C.

A análise elementar indicou um teor elevado de carbono especialmente nas amostras do quartzito. Este dado, juntamente com a menor razão atômica H:C, sugere uma maior aromaticidade destas amostras. Os teores de N e a razão atômica C:N mostram uma maior participação de estruturas protéicas em amostras de solos sobre granitóides, em especial nas amostras coletadas em fragmentos e mata nebulosa de altitude (Quadro 1).

Os espectros de absorvância no UV mostraram um aumento contínuo de absorvância com a diminuição do comprimento de onda, sendo que apenas um pico em 280 nm pode ser identificado. Este pico pode ser claramente evidenciado no espectro diferencial (pH 10,0 - pH 2,0). O espectro de absorvância no visível mostrou o mesmo comportamento que no UV sem, contudo, haver diferenciação de picos.

Quadro 1. Termogravimetria, análise elementar e razão E4:E6

Unidade de conservação e Litologia	Umidade	105-	350 -	Cinza	Pico máx	C	H	N	O ⁽¹⁾	C:N	H:C	E ₄ E ₆
		350°C	650°C									
	%	— Perda % —		%	Perda	—% base seca sem cinzas —						
PN do Caparaó (n = 6)	6,81	0,26	0,74	2,11	501	59,03	3,98	5,11	31,88	13,58	0,81	4,90
PN do Itatiaia (n = 9)	6,93	0,28	0,72	2,45	481	58,07	3,93	4,11	33,89	16,59	0,81	4,60
PE da Serra do Brigadeiro (n = 12)	6,09	0,28	0,72	1,80	503	57,23	4,10	4,89	33,78	14,25	0,86	6,84
RPPN da Mitra do Bispo (n = 7)	6,85	0,27	0,73	2,73	461	59,47	3,60	4,00	32,93	17,50	0,73	4,57
Mantiqueira (Granitóides)	6,67	0,27	0,73	2,27	486	58,45	3,90	4,53	33,12	15,48	0,80	5,23
PN da Chapada Diamantina (n = 6)	6,16	0,24	0,76	1,33	506	59,92	3,65	3,28	33,15	22,11	0,73	4,97
PN da Serra do Cipó (n = 6)	6,39	0,27	0,73	1,62	487	59,04	3,87	3,97	33,12	17,69	0,79	4,54
APA de Diamantina (n = 3)	7,10	0,23	0,77	1,35	510	60,72	3,54	3,97	31,77	18,20	0,70	4,73
PE do Ibitipoca (n = 13)	5,89	0,25	0,75	1,93	500	59,95	3,74	3,51	32,80	20,61	0,75	4,45
PE do Itacolomi (n = 4)	5,40	0,24	0,76	1,44	505	59,98	3,82	3,94	32,26	20,40	0,77	4,80
Espinhaço (Quartzitos)	6,19	0,25	0,75	1,54	502	59,92	3,72	3,73	32,62	19,80	0,75	4,70

⁽¹⁾oxigênio por diferença PN - Parque Nacional; PE - Parque Estadual; RPPN - Reserva particular de proteção a Natureza; APA - Área de proteção ambiental.

Observou-se uma alta correlação entre as variáveis obtidas pelas diferentes técnicas empregadas (Quadro 2). A absorvância em 280nm foi tanto menor quanto maior a razão H:C e o percentual de perda entre 105 e 350°C. A mesma tendência foi observada em outros comprimentos de onda, tanto no UV quanto no visível, e em outras condições de pH. Em outras palavras quanto mais escura a amostra, menor sua razão H:C e maior sua resistência a queima.

Quadro 2. Correlação entre dados da análise termogravimétrica, análise elementar e espectrometria de absorvância no UV e no visível (significativos à 0,01 %)

	ABS ₂₈₀ pH 2,0	ABS ₃₈₀ pH 8,0	PPI 105-350°C	C:N	H:C
E ₄ E ₆	-0,53	-0,62	0,50	-0,43	0,54
ABS ₃₈₀ pH 8,0		0,96	-0,91	0,68	-0,93
ABS ₂₈₀ pH 2,0			-0,93	0,72	-0,93
PPI 105-350°C				-0,73	0,87
C:N					-0,75

ABS₃₈₀ e ABS₂₈₀ - absorvância em 380 e 280 nm; PPI-perda por ignição.

Diferenças entre as características dos ácidos húmicos puderam ser notadas entre amostras de horizontes espódicos e amostras de horizontes superficiais. Os horizontes espódicos apresentaram maior teor de carbono e menor razão H:C corroborando a idéia da constituição polifenólica deste material. Observou-se ainda uma menor concentração de N e uma maior resistência a termodecomposição.

Quadro 3. Termogravimetria, análise elementar e razão E₄:E₆ de Espodossolos

Horizontes	Umidade	105-350°C	350-650°C	Cinza	Pico máx	C	H	N	O ⁽¹⁾	C:N	H:C	E ₄ E ₆
	%	— Perda % —		%	Perda	—% base seca sem cinzas —						
Superficiais (n = 6)	5,65	0,26	0,74	1,88	474	58,85	3,99	4,17	32,99	16,71	0,81	4,53
Espódicos (n = 11)	7,73	0,23	0,77	3,11	483 483 483 1	61,53	2,94	3,27	32,27	24,31	0,58	4,39

⁽¹⁾ Oxigênio por diferença.

Em virtude da facilidade de execução das análises e do baixo custo operacional, em especial da termogravimetria e da espectroscopia e absorvância no UV-visível, estes métodos podem ser utilizados como análise de rotina em laboratórios de matéria orgânica.

Apoio

CAPES/FAPEMIG.