

# XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO

CONQUISTAS  
& DESAFIOS  
da Ciência do  
Solo brasileira

De 05 a 10 de  
agosto de 2007

Serrano Centro de  
Convenções  
Gramado/RS



XXXI  
CONGRESSO CONQUISTAS  
BRASILEIRO & DESAFIOS  
DE CIÊNCIA da Ciência do  
DO SOLO Solo brasileira



De 05 a 10 de agosto de 2007 Serrano Centro de Convenções - Gramado-RS

Realização:



Promoção:



Apoio:



Gramado  
Faz bem!

Patrocínio:



STORAENSO



Celulose e Papel



CREA-RS  
Um Conselho Para Todos

BUNGE  
MANAH Serrana OUBOVICH

40 ANOS  
ANDA



CAF  
Grupo Arcelor

VERACEL







SP 10637

## Características Espectroscópicas de Ácidos Húmicos Provenientes de Fontes Comerciais, em Solo Fertirrigado, no Vale do São Francisco

Tony Jarbas Cunha<sup>(1)</sup>, Luís Henrique Bassoi<sup>(2)</sup>, Paula Rose de Almeida Ribeiro<sup>(3)</sup>, Marcelo Luiz Simões<sup>(4)</sup>, Ladislau Martin-Neto<sup>(5)</sup>, Vanderlise Giongo Petreire<sup>(6)</sup> & Roberto Oliveira de Santana<sup>(7)</sup>

**RESUMO** - No Vale do São Francisco, a utilização de ácidos orgânicos na agricultura irrigada vem despertando o interesse de produtores. Entretanto, não são conhecidas as possíveis modificações que possam estar ocorrendo nas características das substâncias húmicas do solo quando são aplicados ácidos orgânicos associados à fertilização mineral. O objetivo deste trabalho foi avaliar e caracterizar as mudanças qualitativas nos ácidos húmicos extraídos de solo fertirrigado com diferentes fontes de fertilizantes minerais e esterco, associados à aplicação de ácidos orgânicos comerciais na cultura da goiabeira. Os tratamentos foram: F- fertirrigação mineral; FE – fertirrigação mineral + esterco; FH – fertirrigação mineral + ácidos orgânicos ; FEH – fertirrigação mineral + esterco + ácidos orgânico; e R - referência (sem aplicação dos tratamentos). Para análise de ácidos húmicos foram coletadas amostras de solos de 0-20 cm em todos os tratamentos. Os dados obtidos por meio da espectroscopia FTIR sugerem uma mistura de características aromático-alifáticas, uma grande quantidade de grupos carboxílicos e um menor número de grupos nitrogenados para os ácidos húmicos de FEH e FE. Os ácidos húmicos do grupo F foram caracterizados por apresentarem um maior conteúdo de componentes nitrogenados, e um menor conteúdo de grupos carboxílicos e fenólicos, demonstrando que, qualitativamente, os ácidos húmicos F são menos reativos do que os dos grupos FE e FEH, e que o N é parte importante da estruturas dos ácidos húmicos do grupo F. Entre os ácidos húmicos F e FEH, o índice de reatividade observado foi relativamente maior para o FEH, demonstrando que estes ácidos húmicos são os mais reativos. O uso associado de ácidos orgânicos com fertilização mineral e esterco favoreceu a formação de ácidos húmicos mais estáveis e evoluídos.

### Introdução

No Vale do São Francisco, a agricultura é caracterizada pelo uso intensivo dos recursos naturais, principalmente do solo. Nessa região, o uso de ácidos orgânicos, principalmente ácidos húmicos na agricultura irrigada, vem despertando o interesse de produtores, em consequência dos resultados positivos obtidos em outras regiões [1]. Entretanto, não são conhecidas as possíveis modificações que possam estar ocorrendo nas características das substâncias húmicas do solo quando são aplicados ácidos orgânicos associados à fertilização mineral.

Os ácidos húmicos participam da maioria das reações que ocorrem no solo, favorecendo a agregação e a estabilidade dos agregados pela formação de complexos organominerais, além de servir como reserva de nutrientes às plantas [2].

A concentração de ácidos húmicos no solo depende dos fatores de formação e do manejo. Esses ácidos são considerados misturas químicas e fisicamente heterogêneas de compostos orgânicos ligados à fração mineral dos solos, caracterizados pela ausência de repetição na sua organização estrutural [3].

A aplicação de ácidos húmicos associados à adubação mineral e orgânica (esterco) pode levar a alterações nas propriedades dos ácidos húmicos do solo, com possíveis modificações nas suas características espectroscópicas.

As análises espectroscópicas nas diferentes regiões do espectro eletromagnético têm ampla aplicação no estudo da matéria orgânica do solo, especialmente das substâncias húmicas, tanto para a identificação e caracterização dos diferentes compostos húmicos (ácidos húmicos, por exemplo), como para a avaliação das alterações qualitativas e grau de humificação destes compostos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar e caracterizar, através de métodos espectroscópicos, as possíveis mudanças qualitativas nos ácidos húmicos extraídos de solo fertirrigado com diferentes fontes de fertilizantes (orgânica e mineral), associadas à aplicação de ácidos húmicos comerciais na cultura da goiabeira.

**Palavras-Chave:** fertirrigação, ácidos orgânicos, semi-árido

### Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Campo Experimental de Bebedouro, da Embrapa Semi-Árido, em Petrolina - PE (latitude 09° 09' S e longitude 42° 22' W). As mudas de goiabeira cv Paluma foram plantadas em maio de 2003, em um LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico, textura média, no espaçamento de 6 × 5 m e irrigadas por um sistema de irrigação por microaspersão. Foram aplicados na cova de plantio, 59 g de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.planta<sup>-1</sup>, 20g de K<sub>2</sub>O.planta<sup>-1</sup>, 59g de Ca.planta<sup>-1</sup> e 40 g de S.planta<sup>-1</sup>, utilizando super fosfato simples e cloreto de potássio como fontes de nutrientes.

Os tratamentos utilizados entre o plantio e a primeira colheita foram: F- fertirrigação com fertilizantes minerais (uréia, fosfato mono amônio, cloreto de potássio, nitrato de potássio, nitrato de cálcio) ; FE- F + aplicação de 20 L de esterco.planta<sup>-1</sup> antes do plantio e antes da primeira poda de frutificação (E); FH- F + fertirrigação com 35 (período de



formação – maio de 2003 a agosto de 2004) e 30 (1º ciclo de produção – setembro de 2004 a março de 2005) L.ha<sup>-1</sup> de Codahumus 20® (10% de ácido húmico w/w, 10,2% de ácido fúlvico w/w, densidade 1,37 g.cm<sup>-3</sup>, pH 12) (H); FEH. O experimento foi disposto em um delineamento de blocos ao acaso, com cinco tratamentos (F, FE, FH FEH e R) e cinco blocos. A coleta de solos foi realizada em setembro de 2005, em cada tratamento e na entrelinha das plantas (tratamento R). Três amostras simples foram coletadas de 0 a 20 cm em cada repetição, para formarem uma amostra composta, de onde retirou-se uma amostra para extração dos ácidos húmicos em laboratório.

Para extração dos ácidos húmicos (AH) as amostras de solo foram tratadas com uma solução de NaOH 0,5 mol.L<sup>-1</sup> na proporção de 1 g solo:15 mL de NaOH. Após esse processo os ácidos húmicos foram purificados, dializados e liofilizados. No experimento de UV-vis foram dissolvidos 2,2 mg de AH em 10 mL de solução de NaHCO<sub>3</sub> 0,05 mol.L<sup>-1</sup> [4]. Foi feita varredura do espectro na região do ultravioleta e visível (200 a 800 nm) e as leituras de absorbância nos comprimentos de onda de 465 nm a 665 nm.

Para as medidas de FTIR foram prensadas pastilhas de 1 mg de AH para cada 100 mg de KBr. Os espectros foram obtidos a partir de 64 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> [5]. As análises de fluorescência foram realizadas nos modos de emissão com excitação em 240 nm, emissão com excitação em 465 nm e síncrono com varredura a  $\Delta\lambda=55$  nm, conforme procedimentos descritos em [4].

Utilizou-se três procedimentos para estimativa do grau de humificação dos ácidos húmicos baseados nos espectros de fluorescência. O primeiro deles foi o método proposto por [6], a partir de espectros de fluorescência no modo de emissão com excitação em 240 nm. O espectro de emissão total foi dividido em quatro regiões, e o grau de humificação calculado através da relação do último quartil (665-585 nm) com o primeiro (425-345 nm), resultando no índice  $A_4/A_1$ .

O segundo método foi adaptado de [7], utilizando-se espectros de fluorescência no modo de varredura síncrona. Estes autores informam que estes espectros apresentam dois picos, um em torno de 360 e outro em 400 nm e um ombro em torno de 470 nm. Este comportamento pode mudar de acordo com o grau de humificação, podendo esta mudança ser avaliada através das relações entre os picos de fluorescência, resultando no índice  $I_{480}/I_{400}$ .

O terceiro método foi baseado em [4], que consiste no uso do comprimento de onda azul como fonte de excitação. Neste procedimento a área total sob o espectro de fluorescência resultante da excitação com luz azul foi considerada como proporcional ao grau de humificação e foi chamada de índice  $A_{465}$ .

As análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) foram feitas com amostras de AH sólidas e liofilizadas, conforme procedimento descrito em [8].

## Resultados e Discussão

Na Fig. 1 é apresentado o espectros de absorção de luz na região do UV-vis (200 a 800 nm) de amostra representativas dos ácidos húmicos. Todos os espectros tiveram o mesmo comportamento. Observou-se uma diminuição da intensidade de absorção com o aumento do comprimento de onda. A fraca absorção de radiação na região do visível por substâncias húmicas é de causa incerta, mas é útil por permitir a obtenção da razão  $E_4/E_6$ , usada como parâmetro de humificação. A relação  $E_4/E_6$  está relacionada à aromaticidade e ao grau de condensação da cadeia de carbonos aromáticos dos ácidos húmicos, podendo assim ser usada como índice de humificação. Os valores obtidos na relação  $E_4/E_6$  (Tabela 1) variaram de 4,8 a 5,4. Os ácidos húmicos do tratamento FEH estão dentro da faixa indicada para ácidos fúlvicos, sugerindo que estes ácidos húmicos são menos evoluídos quimicamente em relação aos outros ácidos húmicos [9].

Na espectroscopia de FTIR na faixa de absorção situada entre 1.400 a 900 cm<sup>-1</sup>, não foram observadas significativas alterações entre os espectros dos ácidos húmicos estudados. Entretanto nos espectros do tratamento FEH, bandas nesta região, são mais evidentes do que nos outros grupos. A banda em torno de 1.080 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento C-O de polissacarídeos, foi melhor definida para os ácidos húmicos dos tratamentos F e R.

Na região abaixo de 1.800 cm<sup>-1</sup>, foram observadas algumas diferenças relevantes. As características similares, porém com intensidades relativas diferentes foram: uma intensa e larga banda de absorção centrada entre 3470-3300 cm<sup>-1</sup> atribuída à estiramento de O-H em grupos fenólicos (contribuição de OH alifático e amina); um pico de intensidade média, centrado entre 3061-3055 cm<sup>-1</sup>, atribuído a estiramento de C-H aromático, sugerindo baixa substituição de anéis aromáticos nas moléculas dos ácidos húmicos; uma banda de absorção intensa entre 2934-2928 cm<sup>-1</sup> e mais fraca entre 2857-2853 cm<sup>-1</sup>, atribuídas à estiramento assimétrico e simétrico de C-H alifático, respectivamente; uma banda de absorção entre 1246-1250 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento simétrico do ânion carboxilato e uma banda de absorção fraca na região de 1080-1049 cm<sup>-1</sup>, atribuída à estiramento de C-O de polissacarídeos e impurezas de silicatos. As características diferentes observadas na região abaixo de 1800 cm<sup>-1</sup> dos espectros foram absorção na região de 1720-1709 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento de C=O de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, cujas intensidades relativas são fortes para os ácidos húmicos dos tratamentos FEH e fracas (quando existentes) para os ácidos húmicos do tratamento F. De fato, a razão entre as bandas de absorção a 1.720-1.722/1.525 (chamada neste trabalho de índice de reatividade) foi de 1,18 e 1,48 para os ácidos húmicos dos tratamentos F e FEH, respectivamente. Valores acima de 1,0 indicam uma maior concentração relativa de estiramentos C=O de grupos carboxílicos comparados ao estiramento C=C aromático.

Em geral, os dados obtidos por meio da espectroscopia FTIR sugerem uma mistura de características aromático-alifáticas, uma grande quantidade de grupos carboxílicos e



um menor número de grupos nitrogenados para os ácidos húmicos dos tratamentos FEH e FE. Os ácidos húmicos do tratamento F foram caracterizados por um maior conteúdo de componentes nitrogenados, por exemplo, cadeias de polipeptídios [10], e um menor conteúdo de grupos carboxílicos e fenólicos, demonstrando que, qualitativamente, os ácidos húmicos do tratamento F são menos reativos do que os dos tratamentos FE e FEH, e que o N é parte importante da estruturas dos ácidos húmicos do tratamento F. Entre os ácidos húmicos dos tratamentos F e FEH, o índice de reatividade observado foi relativamente maior para o tratamento FEH (1,48), demonstrando que estes ácidos húmicos são os mais reativos.

A relação entre a absorbância da banda de absorção na região 3057-3055  $\text{cm}^{-1}$  e em 2934-2928  $\text{cm}^{-1}$  foi definida, neste trabalho, de índice de aromaticidade, uma vez que expressa a relação entre o estiramento de C-H de grupos aromáticos e estiramento axial assimétrico de C-H alifático, respectivamente. Por outro lado, a relação entre a absorbância da banda de absorção na região 2928  $\text{cm}^{-1}$  e 1050-1080  $\text{cm}^{-1}$  foi chamada, neste trabalho, de índice de hidrofobicidade, uma vez que expressa a relação entre grupos apolares ( $\text{CH}_3$ ) e polares (-OH, C-O), respectivamente, adaptado de [11]. A razão entre as bandas de absorção 1720-1722/1525 foi denominada, neste trabalho, índice de reatividade, por expressar a relação entre estiramentos C=O de COOH e cetonas e o estiramento de C=C aromático. Os índices de aromaticidade (Tabela 2) variaram de 0,84 a 0,94 (ácidos húmicos dos tratamentos F e FE, respectivamente). Já os valores para os índices de hidrofobicidade variaram de 1,20 a 1,48 (ácidos húmicos F e FEH, respectivamente).

Os espectros de fluorescência obtidos no modo de emissão para os diferentes ácidos húmicos são mostrados na Fig. 2. Esses espectros são semelhantes a outros de ácidos húmicos de solos [12]. Todos os ácidos húmicos apresentaram um ombro em 470 nm e um pico com máximo comprimento de onda centrado em 500 nm. Não foram observadas diferenças nos máximos de absorção entre os diferentes ácidos húmicos. Entretanto, o ácido húmico do tratamento FEH apresentou maior intensidade de fluorescência que os demais, provavelmente por apresentar uma maior quantidade de grupos fluoróforos.

Os espectros de emissão com excitação em 465 nm (Fig. 3) exibem um pico centrado em 522 nm. Basicamente o máximo comprimento de onda de absorção foi o mesmo dos exibidos nos espectros de emissão com excitação em 240 nm (Fig. 2).

A emissão de fluorescência por misturas complexas de compostos fluorescentes, algumas vezes não pode ser satisfatoriamente obtida por técnica usual de excitação com comprimento de onda fixo selecionado especificamente para componentes individuais. Segundo [13], considerável melhora na resolução dos espectros pode ser obtida quando os comprimentos de ondas de emissão e excitação são variados juntos, como ocorre no modo de varredura síncrona. Os

espectros de fluorescência no modo de varredura síncrona podem ser visualizados na Fig. 4. Os mesmos são caracterizados por apresentarem um pico principal centrado em 465 nm. Ombro em 400 e 373 nm foi observado em todos os espectros dos diferentes ácidos húmicos.

Bandas e picos de fluorescência em longos comprimentos de onda são associados a compostos de elevado peso molecular, ricos em anéis aromáticos condensados capazes de um grande grau conjugação com grupos substituintes doadores de elétrons como grupos carboxílicos e carbonílicos [12]. Por outro lado, bandas e picos em curtos comprimentos de ondas estão associados a componentes estruturais simples de pequeno peso molecular, portadores de grupos substituintes doadores de elétrons como hidroxilas, metoxilas e amino, pequeno nível de policondensação aromática e cromóforos conjugados. A prevalência de baixo comprimento de onda nos espectros no modo de excitação e sincronizado para os ácidos húmicos estudados sugere a presença de moléculas relativamente pequenas, de baixo grau de humificação e policondensação aromática, principalmente nos ácidos húmicos dos tratamentos FE e FEH.

Considerando-se que espectros de fluorescência com picos deslocados para maiores comprimentos de onda (> 500 nm), estão relacionados à presença de sistemas aromáticos condensados, altamente substituídos e/ou sistemas insaturados capazes de alto grau de conjugação [14], infere-se que os ácidos húmicos estudados são caracterizados por serem mais policondensados e portadores de alto nível de cromóforos conjugados. Foram observadas variações nas intensidades dos espectros entre as diferentes amostras estudadas, que podem ser devidas a variações na concentração de grupos fluorescentes nos diferentes ácidos húmicos [15].

Os valores obtidos referentes ao índice  $A_4/A_1$ , variaram de 1,95 a 2,25, referentes aos ácidos húmicos dos tratamentos FEH e FE, respectivamente (Tab. 3). Os valores obtidos referentes ao índice  $I_{480}/I_{400}$ , variaram de 2,11 a 2,86, referentes aos ácidos húmicos dos tratamentos FEH e F, respectivamente. Quanto aos valores obtidos referentes ao índice  $A_{465}$ , variaram de 1,04 a 1,74, referentes aos ácidos húmicos dos tratamentos FEH e FE.

A humificação da matéria orgânica do solo leva de maneira geral, a formação de compostos mais aromáticos, de maior massa molar aparente, maior grau de condensação das estruturas e maior concentração de radicais livres orgânicos. Esse último parâmetro pode ser obtido pela espectroscopia de EPR [8] e tem sido utilizado na estimativa do grau de humificação das substâncias húmicas [8,16]. Os parâmetros obtidos na análise de EPR para todos os ácidos húmicos (concentração de radicais livres orgânicos e largura da linha) podem ser visualizados na Tab. 4.

Os valores para a concentração de radicais livres orgânicos foram diferentes entre os ácidos húmicos estudados variando de 0,95 a 2,66 spins  $\text{g}^{-1} \times 10^{17}$  para os ácidos húmicos dos tratamentos F e FEH. Estes valores são consistentes com valores encontrados na literatura para ácidos húmicos de solo de diferentes origens e natureza [8]. Os valores obtidos para a largura de linha variaram de 3,9 a



4,7 Gauss para os ácidos húmicos dos tratamentos FEH e F, respectivamente, e estão de acordo com a largura da linha, de radicais livres orgânicos detectados em substâncias húmicas, que geralmente variam de 2 a 10 Gauss [10].

Verifica-se que os maiores valores para a concentração de radicais livres orgânicos são dos ácidos húmicos do tratamento FEH. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que estes ácidos húmicos são os de maior grau de condensação, portanto mais humificados, o que implica numa maior concentração de radicais livres orgânicos (CRLO).

Entre os ácidos húmicos estudados, os do tratamento FEH foram os que apresentaram a menor largura de linha, que juntamente com os dados de CRLO indicam que estes são os mais humificados.

O maior valor para largura da linha foi observado para os ácidos húmicos do tratamento F (Tab. 4), indicando menor condensação e aromaticidade dos ácidos húmicos pertencentes a este grupo, com valores próximos ao ácido húmico do tratamento R. Verificou-se uma concentração de radicais livres orgânicos, nos ácidos húmicos do tratamento FEH três vezes maior do que a concentração obtida para os ácidos húmicos do tratamento F, sugerindo que os ácidos húmicos de F são menos aromáticos do que os ácidos húmicos de FEH. Os ácidos húmicos de F seriam os menos aromáticos de todos os ácidos húmicos estudados.

## Conclusão

O uso associado de ácidos orgânicos com fertilizantes minerais e esterco favoreceu a formação de ácidos húmicos mais estáveis e evoluídos.

## Referências

- [1] BASSOI, L.H.; SILVA, S.T. & SILVA FILHO, A.V. Efeito da aplicação de ácidos orgânicos na produção de uva cv. Itália no Vale do São Francisco. VI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas. Rio de Janeiro, SBSH, 2005. p 1-3.
- [2] CANELLAS, L. P. et al. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana: I. Métodos espectroscópicos (UV-vis, IV, RMN 13C, C-PP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 24, p. 741-750, 2000.
- [3] HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R. & SWIFT, R.S. The search for structure: Setting the scene. In: HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R. & SWIFT, R.S. eds. *Humic substances II: In search of structure*. New York, John Wiley & Sons, 1989. p. 3-30.
- [4] MILORI, D. M. B. P. ET AL. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, Baltimore, v. 167, p.739-749, 2002.
- [5] STEVENSON, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2.ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.
- [6] ZSOLNEY, A. ET AL. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, Oxford, v. 38, p. 45-50, 1999.
- [7] KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances: a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, Dordrecht, v. 47, p. 219-238, 1999.
- [8] MARTIN-NETO, L. et al. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from a Brazilian soil. *Soil Science*, Baltimore, v. 51, p. 369-376, 1991.
- [9] KONONOVA, M. M. *Materia orgánica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación*. Barcelona: Oikos-tau, 1982. 364 p.
- [10] SENESI, N.; D'ORAZIO, V.; RICCA, G. Humic acids in the first generation of EUROSOLS. *Geoderma*, Amsterdam, v.116, n.3/4, p. 325-344, 2003.
- [11] FREIXO, A. A.; CANELLAS, L. P. & MACHADO, P. L. O. propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve intragregado de dois latossolos sob plantio direto e preparo convencional. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 26:445-453, 2002.
- [12] SENESI, N. et al. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescent spectroscopy. *Soil Science*, Baltimore, v. 152, p. 259-271, 1991.
- [13] LLOYD, J. B. F. Synchronized excitation of fluorescence emission spectra. *Nature Physical Science*, London, v. 231, p. 64-65, 1971.
- [14] SENESI, N. *Fluorescence spectroscopy applied to the study of humic substances from soil and soil related systems: a review*. Preprint extended abstract. Division of environmental Chemistry. American Chemical Society, 1990a. p. 79-82.
- [15] DATTA, C.; GHOSH, K.; MUKHERJEE, S. K. Fluorescence excitation spectra of different fractions of humus. *Journal of the Indian Chemical Society*, Calcutta, v. 48, n. 3, p. 279-287, 1971.
- [16] CUNHA, T.J.F.. Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta do Índio). Tese de Doutorado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ. 2005, 139p.



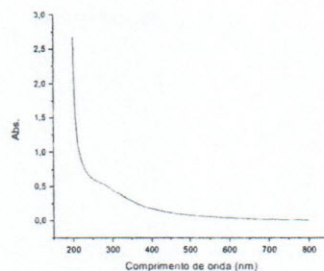


Figura 1. Espectros de absorção de luz na faixa do ultravioleta e do visível de amostra de ácido húmico.

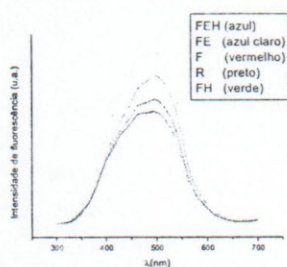


Figura 2. Espectros de fluorescência bidimensionais no modo de emissão com excitação em 240 nm dos ácidos húmicos estudados.

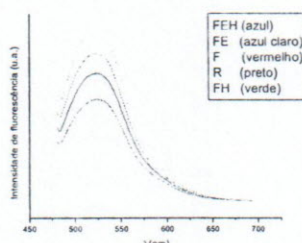


Figura 3. Espectros de fluorescência bidimensionais no modo de emissão com excitação em 465 nm dos ácidos húmicos.

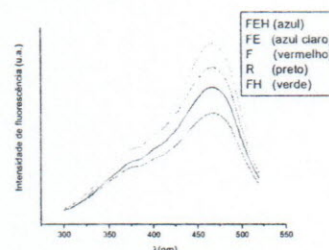


Figura 4. Espectros de fluorescência bidimensionais de varredura síncrona com  $\Delta\lambda$  de 55 nm dos ácidos húmicos estudados.

Tabela 1. Diferenças nas propriedades ópticas entre os ácidos húmicos.

Tratamentos	$A_{465}$	$A_{665}$	$E_4/E_6$
F	0,0923	0,0187	4,9
FE	0,1195	0,0222	5,4
FEH	0,1023	0,0214	4,8
FH	0,1184	0,0247	4,8
R	0,1108	0,0223	4,9

Tabela 2. Índices de aromaticidade (IA) e Índice de hidrofobicidade (IH) obtidos dos espectros de infravermelho dos ácidos húmicos.

Tratamentos	IA	IH
F	0,84	1,20
FE	0,94	1,40
FEH	0,92	1,48
FH	0,91	1,33
R	0,84	1,20

Tabela 3. Índices de humificação obtidos por espectroscopia de fluorescência para os ácidos húmicos.

Tratamentos	$A_4/A_1$	$I_{480}/I_{400}$	$A_{465}$
			(u.a.)
F	1,97	2,86	1,49
FE	2,25	2,62	1,74
FEH	1,95	2,11	1,04
FH	2,09	2,37	1,23
R	2,02	2,35	1,29

Tabela 4. Dados médios de medidas de EPR dos ácidos húmicos.

Tratamentos	CRLO	Largura da linha
	Spins $g^{-1} \times 10^{17}$	Gauss
F	0,95(0,09)	4,7(0,1)*
FE	2,38(0,12)	4,1(0,1)
FEH	2,66(0,07)	3,9(0,0)
FH	1,28(0,05)	4,3(0,1)
R	1,08(0,03)	4,4(0,1)

\* Entre parênteses estão os desvios médios.