

Caracterização de ácidos húmicos em diferentes profundidades de Neossolos hidrofóbicos sob plantios de *Pinus taeda*

Cristiane R. Budziak¹ (PG), Yorleni C. Cambroner² (TC), Claudia M.B.F. Maia^{3*} (PQ), Renato A. Dedecek³ (PQ), Antonio S. Mangrich¹ (PQ), Kelly M. Narimoto⁴ (PG), Débora M.B.P. Milori⁴ (PQ)

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-970 Curitiba - PR

² Engenheira Florestal e aluna especial do Curso de Pós-graduação em Solos da UFPR

³ Embrapa Florestas, Caixa Postal 319, CEP 83411-000, Colombo, PR.

⁴ Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, Cp. 741, CEP: 13560-970, São Carlos, SP.

*e-mail: maia@cnpf.embrapa.br

Palavras Chave: ácidos húmicos, solos florestais

Introdução

A repelência à água é observada freqüentemente em solos florestais e é causada principalmente pela natureza da matéria orgânica do solo. Na primeira fase de nosso estudo, o objetivo foi caracterizar a variação nas estruturas químicas das substâncias húmicas no perfil de um solo repelente à água.

As amostras foram obtidas em solo classificado como NEOSSOLO LÍTÓLICO Distrófico, textura média, fase campo nativo, relevo suave ondulado", sob plantio de *Pinus taeda* aos 16 anos, no município de Pirai do Sul, PR, em área de propriedade da Cia. Iguçu de Papel e Celulose. As amostras foram tomadas às profundidades de 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 30 cm, durante o outono de 2005. Os ácidos húmicos foram extraídos pelo método do IHSS³ e caracterizados por EPR, IVTF, UV-VIS, Fluorescência e DRX.

Resultados e Discussão

Os ácidos húmicos foram obtidos pelo método recomendado pela IHSS. As análises de UV-VIS das amostras sólidas foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC, equipado com esfera de integração 240-52454-01. Estas análises foram realizadas no LABPAM, Depto. de Química, UFPR. Nesta técnica, através das absorções em 465 nm (E_4) e em 665 nm (E_6) e conseqüente relação E_4/E_6 , faz-se medida da condensação/conjugação e/ou tamanho molecular das substâncias húmicas estudadas.

Tabela 1. Razões das absorbâncias em UV-VIS dos ácidos húmicos nos comprimentos de onda 270 e 407 nm (E_2/E_4) e 465 e 665 nm (E_4/E_6).

Amostras	E_2/E_4	E_4/E_6
AH 0-5	0,707	1,109
AH 5-10	0,859	1,103
AH 10-30	0,827	1,081

A razão E_2/E_4 (absorções em 270 e em 407 nm) mais alta sugere a maior participação de estruturas de ligninas (absorção em 270 nm).

A baixa razão E_4/E_6 observada nas amostras indica o aumento de estruturas orgânicas conjugadas. A razão E_4/E_6 diminui com a profundidade.

Os espectros de IVTF foram obtidos em Espectrofotômetro Bomem FTIR MB 100 em pastilhas de KBr. As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho de ácidos húmicos são compatíveis com aquelas encontradas na literatura. As principais bandas de absorção dos espectros de FTIR de AH são mostradas na Figura 1. Nos espectros, as amostras de AH apresentaram uma banda larga e de grande intensidade centrada na região de 3400 cm⁻¹, atribuída ao estiramento O-H de grupos fenólicos e/ou carboxílicos com ponte de hidrogênio e/ou OH de álcoois e/ou NH. Bandas a 2918 e a 2850 cm⁻¹, atribuídas à estiramento assimétrico de C-H alifáticos (-CH₂), com intensidade menor em profundidade de 10-30 cm. Observa-se bandas de estiramento C=O de ácidos carboxílicos livres (1716 cm⁻¹). Em 1616 cm⁻¹ observa-se estiramento C=C de anel aromático, e na região de 1400 - 1370 cm⁻¹ observa-se deformação O-H, deformação de C-H (-CH₂; -CH₃), estiramento simétrico do CO₂; em 1238 e 1041 cm⁻¹ observa-se absorções referentes a éteres aromáticos e vinílicos. Em 1170 - 950 cm⁻¹ estiramento C-O de álcoois e/ou fenóis e/ou carboidratos, impurezas de silicatos (Si-O); Absorções em 541 cm⁻¹ são atribuídas à oscilação torcional de NH₂ de amins.

As análises de difração de raios-X das amostras de AH foram realizadas por um difratômetro Shimadzu XRD-6000 utilizando radiação Cu Ka (λ=1,5418 Å) com parâmetros de 40 kV e 40 mA. Os ângulos de varredura variando de 10 a 60° (2θ) foram corridos em 30 minutos.

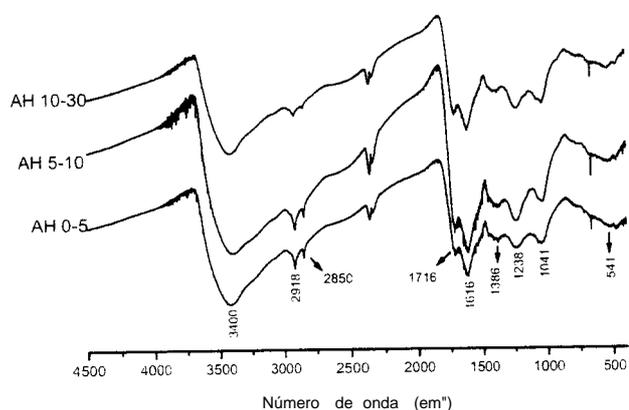


Figura 1. Espectro de infravermelho das amostras de ácido húmico em diferentes profundidades.

Os difratogramas de raios-X de pó para os ácidos húmicos (Figura 2) evidenciam a aromaticidade como um importante indicador de origem, estabilidade e reatividade química de materiais húmicos em solo. Para os ácidos húmicos o difratograma é subdividido em duas áreas, bandas G (aromáticos) em $-25,5^\circ$ e bandas γ (alifáticos) em $-20,5$ à 21° . Observa-se nos difratogramas uma maior intensidade de aromáticos para a amostra AH 10-30, que para as amostras mais superficiais.

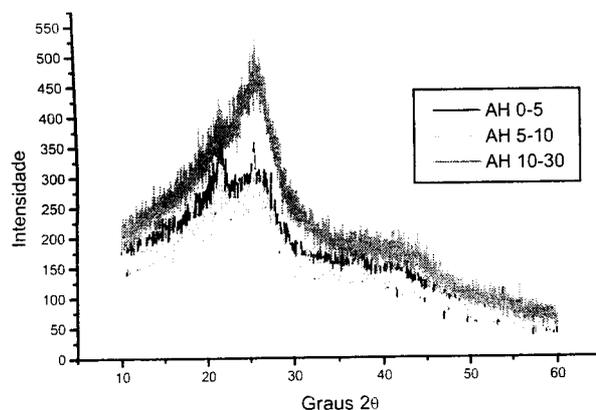


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos ácidos húmicos.

Os espectros de EPR foram registrados em espectrofotômetro Bruker ESP 300E, à temperatura ambiente (-300 K), operando em banda $-X$ (frequência nominal de 9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação de campo magnético e amplitude de modulação em função do material em análise. Cerca de 100 mg de amostra foram colocados em tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro interno. A quantificação do número de radicais livres orgânicos (RLO) (número de spins.g⁻¹ de AH) foi obtida pela área dos sinais de radical livre através da integral dupla do espectro de RPE, usando o padrão Bruker "strong pitch" (SP). Para obtenção do número de spin S' das amostras registra-se o espectro em faixa de campo magnético de 50 Gauss ao redor do campo magnético do sinal do RLO (-3350 G), com amplitude de modulação (AM) de 2 Gauss. Nesta AM, os sinais largos

devidos aos centros de Fe³⁺ em domínios concentrados, que aparecem na mesma região do espectro, são minimizados. Tanto as amostras de AH quanto o padrão de SP são posicionados, da mesma forma (mesma altura) dentro da cavidade do espectrômetro de EPR.

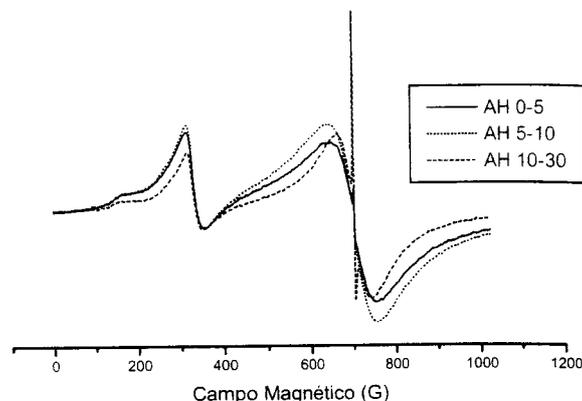


Figura 3. Espectros de EPR dos ácidos húmicos.

Os radicais livres orgânicos (RLO) das amostras de AH apresentaram valores de g variando entre 2,0025 e 2,0027, típicos de RLO de serniquinonas. Os dados de teores de RLO por grama de AH (Tabela 2) aumentaram com a profundidade. A amostra AH 10-30 apresenta menor intensidade da linha em $g = 4,3$ correspondente aos domínios diluídos de íons Fe³⁺ (Figura 3).

Tabela 2. Valores de spin/g e g(corrigido com padrão interno de strong pitch) para as amostras de ácidos húmicos.

Amostra	Spin.g ⁻¹	Fator g
AH 0-5	2,96277E+16	2,0026
AH 5-10	8,10632E+16	2,0025
AH 10-30	8,57356E+16	2,0027

A espectroscopia de fluorescência por luz UV-Visível fornece informações que podem ser usadas para diferenciar e classificar a MO natural de acordo com a sua origem, gênese e natureza, também para identificar estruturas moleculares e funcionalidades, sendo sensível à presença de metais pesados e contaminantes orgânicos. As principais vantagens são alta sensibilidade e seletividade e somente os grupos funcionais que fluorescem podem ser observados. Os espectros de fluorescência das substâncias húmicas são constituídos pela soma dos espectros dos diferentes tipos de fluoróforos presentes nelas, conseqüência da complexidade molecular e heterogeneidade das mesmas. Baseado nestes fatos, é possível propor a fluorescência como técnica para estudar os processos de humificação⁶. O grau de humificação (Figura 4) foi determinado através das metodologias propostas por Milori et al. (2002)⁶, Zsolnay et al. (1999)⁷ e Kalbitz et al. (1999)⁸.

Os experimentos de fluorescência foram realizados com soluções de NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ do AH em concentração de 20 mg L^{-1} e $\text{pH}=8$. Utilizou-se espectrômetro de luminescência Perkin Elmer LS-50B com abertura de fendas de entrada e saída de 10 nm e a velocidade de aquisição de 500 nm/min .

Os valores dos índices de humificação obtidos por fluorescência, calculados para cada método, estão representados na Figura 4.

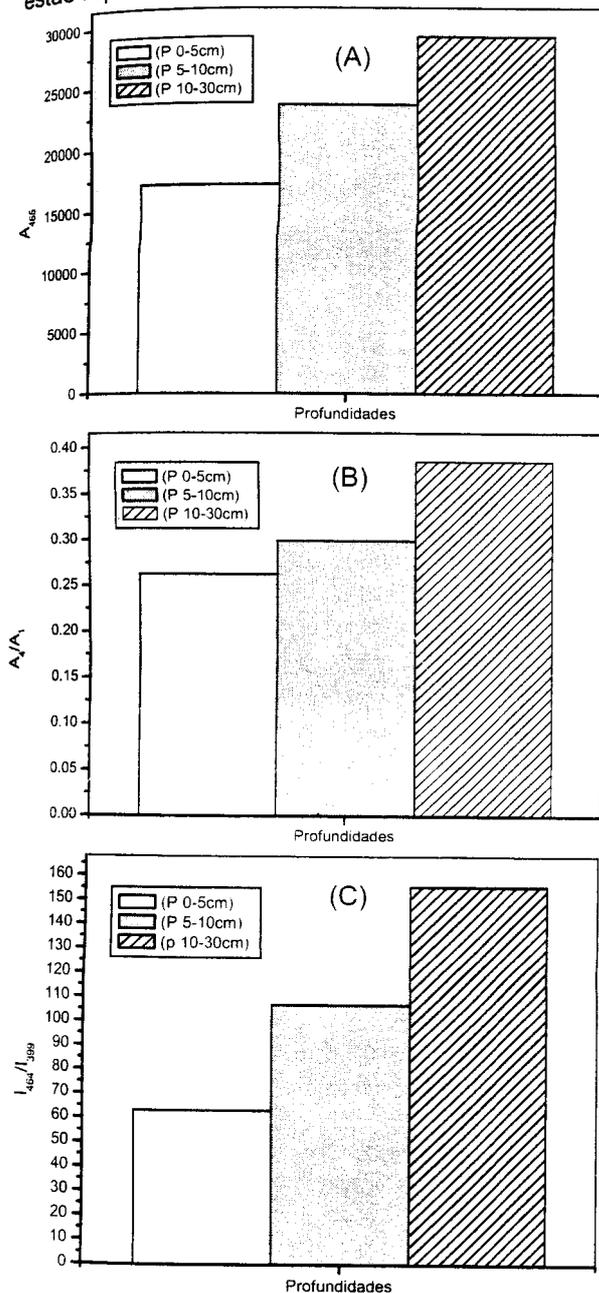


Figura 4. Diagramas de barras representativos dos índices de humificação obtidos através da fluorescência pelas metodologias: (A) Milori, (B) Zsolnay, (C) Kalbitz.

Após obtidos os resultados de fluorescência foi feita a correlação com os resultados obtidos pela técnica de EPR. A correlação do número de radicais livres do tipo semiquinona e o grau de humificação

obtido pela metodologia de Milori (2002) está mostrada na figura 5.

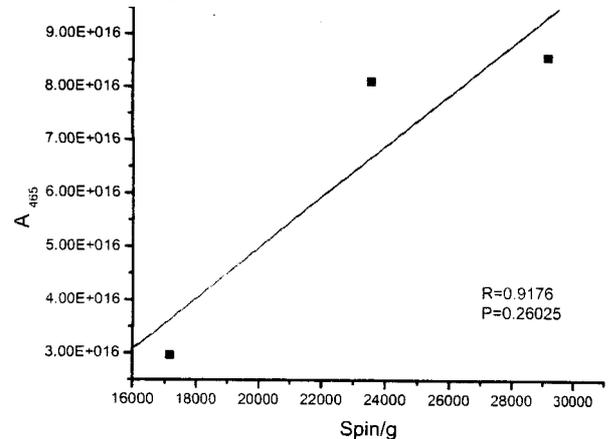


Figura 5. Correlação das técnicas de EPR com fluorescência pela metodologia de Milori (2002).

Ambas as técnicas mostraram um incremento do grau de humificação com o aumento da profundidade para este solo sob cultivo de pinus.

Conclusões

A caracterização espectroscópica dos ácidos húmicos extraídos de Neossolo Litólico mostrou-se que, com o aumento da profundidade do solo, houve um aumento de estruturas orgânicas conjugadas, maior intensidade de grupos aromáticos e de radicais livres orgânicos, aumento no grau de humificação e diminuição de grupos alifáticos na fração dos ácidos húmicos. Estes resultados sugerem um maior caráter hidrofóbico na superfície, o que está de acordo com os testes de repelência já realizados com estas amostras (dados não publicados).

Agradecimentos

Os autores agradecem à Iguazu Celulose e Papel Ltda. pela concessão das amostras de solos.

- 1 Buczko, U., Bens, O., Hüttl, R.F. Variability of soil water repellency in sandy forest soils with different stand structure under Scots pine (*Pinus sylvestris*) and beech (*Fagus sylvatica*). *Geoderma*, 126.2005. 317-336.
- 2 EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Embrapa Solos. 1999, 412p.
- 3 Swift, R.S. Organic matter characterization (chap 35). pp. 1018-1020. In D.L. Sparks et al. (eds) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. 1996, SSSA, Madison, WI.
- 4 Rosa, A. H.; Rocha, J. C. Furlan, M. Substâncias Húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Química Nova*. 23, (4). 2000, P 472.
- 5 Miiikki, V.; Senesi, N.; Hänninen, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. *Chemosphere*, 34, (8), 1997. 1639-1651.
- 6 Milori, D. M. B. P.; Martin-Neto, L.; Bayer, C.; Mieleniczuk, I.; Bagnato, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci. v.167 (111). 2002. p.739-749.*
- 7 Kalbitz, K.; Geyr, W.; Geyr, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, v. 47, 1999. p. 219-238.
- 8 Zsolnau, E.; Baigar, M.; Jimenez, B.; Steinweg, N. A.; Saccomandi, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*. v. 38, 1999. p. 45-50.