



VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas

Matéria Orgânica Ambiental e Sustentabilidade
2009 | Pelotas | RS

Realização:

Embrapa

Ministério de
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

BRASIL
GOVERNO FEDERAL



International
Biochar Initiative



Patrocínio:

MicroVisto

Apoio:

AGRICOLA

FAPEG



Humificação de ácidos húmicos de solos de diferentes texturas e culturas.

Gabriela B. Soares,¹ Wilson T. S. Lopes², Carlos M. P. Vaz³, Débora M.B.P. Milori⁴

Resumo

As substâncias húmicas desempenham um papel importante na fertilidade dos solos, apresentando características distintas quanto à humificação em diferentes solos. A humificação dos ácidos húmicos de quatro diferentes solos foi avaliada por análise elementar (CNH), espectroscopia UV-visível e espectroscopia de fluorescência, obtendo índices de grau de humificação de cada técnica analítica. Os resultados apresentaram solos agriculturáveis e arenosos mais humificados do que solos de mata e argilosos.

Introdução

As substâncias húmicas (SH) desempenham um papel importante na formação de agregados, no controle da acidez do solo, além de serem importantes fontes de água e nutrientes em solos para as plantas. Dada a vasta complexidade e heterogeneidade estrutural dos AH, diversos métodos analíticos, como análise elementar, absorção e fluorescência de luz UV-visível, têm sido amplamente utilizadas para analisar qualitativamente e quantitativamente os AH (Martim Neto et al., 1991, Milori et al., 2002, Kalbitz et al., 1999).

O interesse em técnicas espectroscópicas com alta sensibilidade como absorção e fluorescência de luz na região UV-visível tem se incrementado na atualidade, devido a fornecer a possibilidade da caracterização simples e direta em amostras sólidas e líquidas evitando métodos de extração que representam mudanças na natureza química dos AH (Stevenson, 1994).

O objetivo desse trabalho foi comparar a humificação dos AH de solos com granulometria diferente, um arenoso e outro argiloso, e em culturas diferentes, para cada tipo de solo, em mata e em cultura de cana-de-açúcar e avaliar se o manejo do solo influencia na humificação dos AH dos solos.

Material e métodos

As amostras de solos foram coletadas na camada superficial (0-20cm de profundidade) consistindo em um solo arenoso (Latosolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd) e um solo argiloso (Latosolo Vermelho eutroférico – LVef), ambos com áreas utilizadas com plantio de cana-de-açúcar e mata nativa localizados na região da microbacia do rio das Guabiobas, São Carlos/SP.

A extração das substâncias húmicas das amostras de solo foram realizadas de acordo com a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas como descrito por Swift (1996). Foram utilizadas três técnicas analíticas e para cada técnica seu respectivo índice para avaliar a humificação dos ácidos húmicos: análise elementar, espectroscopia UV-Vis e espectroscopia de fluorescência na região do UV-Vis.

Os espectros de absorção de UV-visível foram obtidos a partir de soluções de 0,25 mg dos AH em 10 mL de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), 0,05 mol L⁻¹, pH 8, segundo Stevenson (1994). A varredura foi realizada na região de 400-800 nm, com resolução de 0,1 nm e velocidade de 300 nm min⁻¹. O espectrômetro utilizado foi um Shimadzu modelo UV-

¹ UFSCAR, Embrapa Instrumentação Agropecuária, gabi.byzynski@gmail.com

² Embrapa Instrumentação Agropecuária, wilson@cnpdia.embrapa.br

³ Embrapa Instrumentação Agropecuária, vaz@cnpdia.embrapa.br

⁴ Embrapa Instrumentação Agropecuária, debora@cnpdia.embrapa.br

1601PC e o grau de humificação das amostras foi avaliado pela relação entre a absorvância nos comprimentos de onda de 465 e 665 nm (índice E_4/E_6) (Stevenson, 1994).

Para a técnica de fluorescência foram utilizadas soluções de 20 mg L⁻¹ de AH em solução aquosa de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹, pH 8. A abertura das fendas de entrada e saída foi de 10 nm e a velocidade de aquisição dos espectros de 200 nm min⁻¹. Os espectros de fluorescência foram obtidos nos modos de emissão (excitação em 240 e 465 nm), de excitação (emissão em 524 nm) e de varredura síncrona ($\Delta\lambda = 18$ nm e $\Delta\lambda = 55$ nm), utilizando-se um espectrômetro de luminescência, marca Perkin Elmer modelo LS-50B (Zsonaly et al., 1999; Milori et al., 2002; Kalbitz et al., 1999). A seleção dos parâmetros de varredura foi baseada nos métodos de avaliação da humificação dos AH dos solos: Zsolnay *et al.* (1999) (o espectro total com excitação em 240nm (faixa de varredura entre 350-650nm) é dividido em quatro partes e calculada a razão entre a as áreas do ultimo quarto (570 – 641nm) e primeiro quarto (356 – 432nm)); Kalbitz et al. (1999) (razão entre a intensidade de fluorescência em 400 e 360 nm, ou 470 e 360 nm do espectro de varredura sincronizada com $\Delta\lambda = (\lambda_{em} - \lambda_{exc}) = 55$ nm) e Milori et al. (2002) (a área total sob o espectro de emissão de fluorescência com excitação em 465 nm).

A análise química da composição elementar (C, N, H) foi realizada para as amostras de AH dos quatro solos utilizando o Analisador Elementar Perkin Elmer 2400 CHNS/O pelo laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, da Universidade Federal de São Carlos. Todas as outras análises foram realizadas nos laboratórios da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Resultados e discussão

A análise elementar (C,N,H) dos ácidos húmicos extraídos dos solos bem como sua relação H/C são apresentadas na Tabela 1. Os resultados obtidos são semelhantes a outros já reportados na literatura para análise elementar de ácidos húmicos de solos (Ferreira, 2008; Castilho et al., 2007). Em geral, não ocorreram variações muito grandes nos valores totais de C, H e N dos ácidos húmicos dos quatro solos. Elevada razão H/C indica a presença de carbonos alifáticos, evidenciando um maior grau de humificação dos ácidos húmicos quando a razão H/C diminui. Pelos valores de H/C os solos da mata (M1 e M2) apresentam ácidos húmicos menos humificados do que dos solos de cana (C1 e C2).

Para a análise de absorvância em UV-visível foi utilizado o índice de humificação E_4/E_6 dos ácidos húmicos, sendo utilizado apenas para comparar os AH extraídos de solos da mesma origem (arenoso ou argiloso). A Figura 1A apresenta os espectros de absorvância UV-Vis dos ácidos húmicos extraídos dos solos e apresentam um comportamento típico. A Tabela 1 indica que os ácidos húmicos de solo arenoso sob cana-de-açúcar (C1) apresentaram um maior grau de humificação quando comparado com os de mata (M1) Para os solos argilosos, a humificação dos ácidos húmicos apresentou-se equivalente.

A fluorescência também é amplamente utilizada para avaliar o grau de humificação e complexidade das substâncias húmicas. A Figura 1B apresenta os espectros de emissão com excitação a 240 nm das substâncias húmicas dos solos. Os valores obtidos para o índice A_4/A_1 para as amostras são apresentados na Tabela 1. Observa-se que, por este índice, os ácidos húmicos do solo C1 são as que possuem maior grau de humificação, seguidos dos solos C2, M1 e M2.

A Figura 1C apresenta os espectros de varredura sincronizada com $\Delta\lambda = 55$ nm dos ácidos húmicos dos solos. Os comprimentos de onda escolhidos para o cálculo do índice Kalbitz foram 470 e 350 nm, sendo a razão da intensidade de fluorescência entre eles (I_{470}/I_{350}) apresentados na Tabela 1. Observa-se que o solo C1 apresenta substâncias húmicas com maior grau de humificação pelo índice I_{470}/I_{350} , seguido dos solos C2, M1 e M2, resultado semelhante apresentado pelo índice A_4/A_1 e pela análise elementar.

A Figura 1D apresenta os espectros de emissão com excitação em 465 nm. A Tabela 1 apresenta os índices Milori para as quatro amostras. Observa-se pelo índice Milori que os

ácidos húmicos do solo M1 apresentou maior grau de humificação, seguidos do solo C1, C2 e M2, resultados contrastantes com os índices de humificação obtidos anteriormente para o solo M1. A diferença encontrada entre o índice Milori e os índices anteriores (A_4/A_1 , I_{470}/I_{350} , H/C) encontra-se em fase de estudo.

Tabela 1. Análise elementar (C,N,H), relação H/C, índices E_4/E_6 , índice A_4/A_1 , índice I_{470}/I_{350} e índice Milori dos ácidos húmicos dos solos. (M: mata; C: cana; 1: franco-arenoso, 2: franco argiloso).

solos	C (%)	N (%)	H (%)	H/C	índice E_4/E_6	índice A_4/A_1	índice I_{470}/I_{350}	índice Milori
M1	47,2	4,4	4,4	1,1	8,9	0,37	4,29	13543,74
M2	49,6	5,0	4,0	1,0	7,8	0,34	3,88	8236,78
C1	47,4	4,8	2,7	0,7	7,8	0,49	7,47	12545,47
C2	49,3	4,7	3,0	0,7	7,9	0,39	4,74	10207,53

Considerando-se uma média dos índices obtidos pode-se melhor representar o real estado de humificação dos ácidos húmicos das quatro amostras dos solos estudados. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para os quatro índices determinados, colocando os solos em ordem decrescente de humificação de ácidos húmicos.

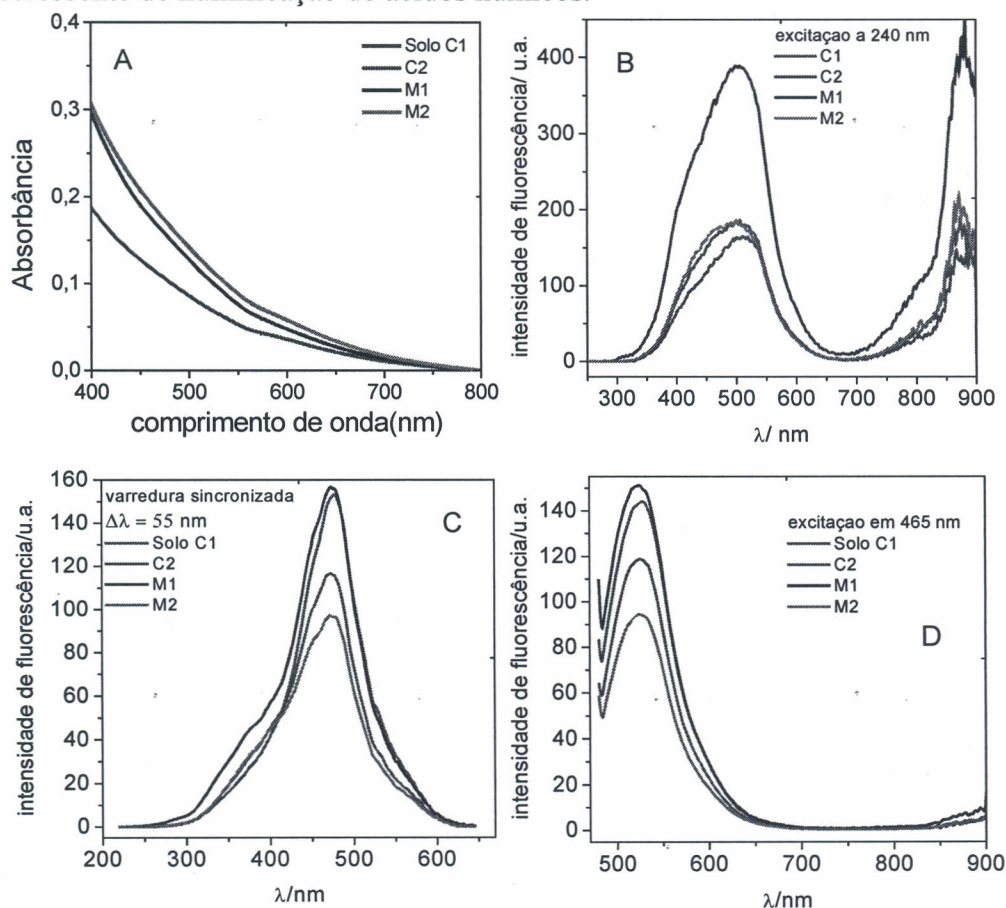


Figura 1. A) Espectros UV-visível dos ácidos húmicos dos solos. O solo C1 apresentou o mesmo comportamento do solo M2. B) Espectros de emissão com excitação em 240 nm das amostras de ácidos húmicos dos solos C) Espectros de varredura sincronizada $\Delta\lambda = 55$ nm dos ácidos húmicos dos solos D) Espectros de emissão com excitação em 465 nm dos ácidos húmicos dos solos (M: mata; C: cana; 1: franco-arenoso; 2 franco-argiloso).

Avaliando todos os índices em conjunto, conclui-se claramente que o solo C1 é o que apresenta o maior grau de humificação dos ácidos húmicos na maioria dos índices determinados e o solo M2 é o solo com ácidos húmicos menos humificado. A sequência de humificação mais provável seria então: C1 > C2 > M1 > M2, ou seja, os dois solos sob cana têm ácidos húmicos mais humificados do que os dois solos sob mata nativa. Esse comportamento deve-se ao revolvimento realizado nos solos agriculturáveis, expondo matéria orgânica (MO) simples a degradação e obtendo maior porcentagem de MO mais humificada. Os solos arenosos são mais humificados do que os solos argilosos, pois nos solos argilosos há uma maior proteção a degradação de MO, tanto simples quanto complexa, assim nos solos arenosos, a MO simples é facilmente degradada, resultando em um maior teor de MO complexa, obtendo uma maior humificação.

Tabela 2. Índices e grau de humificação da M.O. dos solos.

Índices	Grau de humificação			
	+		-	
Milori	M1	C1	C2	M2
Kalbitz	C1	C2	M1	M2
Zsolnay	C1	C2	M1	M2
Análise elementar	C1	C2	M2	M1

Agradecimentos

Ao CNPq e à Capes pelo apoio financeiro e à Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Referências

- CASTILHO, R.M.V.; DICK, D.P.; CASTILHOS, D.D.; MORSELLI, T.B.A.G.; COSTA, P.F.P.; CASAGRANDE, W.B.; ROSA, C.M. 2008. Distribuição e caracterização de substâncias húmicas em vermicompostos de origem animal e vegetal. *R. Bras. Cien. Solo*, 32:2669-2675.
- CRESPILHO, F.N.; SILVA, W.T.L.; REZENDE, M.O.O. 2003. Estudo, por via eletroquímica, da interação entre o herbicida metribuzin e ácidos húmicos de vermicomposto. *Anais Assoc. Bras. Quim.*, 52:58-61.
- FERREIRA, F.P. 2008. *Características das Substâncias Húmicas Extraídas do Solo do Manguezal de Pai Matos (Cananéia, SP, BR) e de Marismas da Espanha (Galícia e Valência)*. Piracicaba, Programa de Pós-graduação em Agronomia – ESALQ, Tese de doutorado, 126p.
- KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. 1999. Spectroscopic properties of dissolved humic substances- a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, 47:219-238.
- MARTIM-NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI, J.; POPPI, N.R. 1991. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from a Brazilian soil. *Soil Sci.*, 45:369-376.
- MILORI, D.N.B.; MARTIM-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V.S. 2002a. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.*, 167(11):739-749.
- MILLORI, D. M. B. P.; MARTIM-NETO, L.; BAYER, C. 2002b. Fluorescência induzida por laser para análise da matéria orgânica de solos intactos. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 18 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 3).
- STEVENSON, F.J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York; John Wiley, p.153-158.
- SWIFT, R.S. "Organic Matter Characterization." In. *Methods of Soil Analysis*, Sparks, D.L. et al. (eds), Soil Sci. Soc. Am. Book, p.1018-1020.
- ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMÉNEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 38:45-50.