



## **Avaliação espectroscópica de ácidos húmicos extraídos de solos sob adição de diferentes compostos orgânicos**

*Spectroscopic evaluation of humic acids extracted from soils under addition of different organic compounds*

MATTOS, Mariani Mussi. EESC/USP, marianimussi@hotmail.com; PIGATIN, Livia Botacini Favoretto. IQSC/USP, liviafavoretto@yahoo.com.br; BORSATO, Aurélio Vinicius. Embrapa Pantanal, borsato@cpap.embrapa.br; ALMEIDA, Tânia Leme de Almeida, Embrapa Instrumentação Agropecuária, tlalmeida@yahoo.com.br; MARTELLI, Lilian Fernanda de Almeida. IQSC/USP, lilian@cnptia.embrapa.br; da SILVA, Wilson Tadeu Lopes. Embrapa Instrumentação Agropecuária, wilson@cnptia.embrapa.br; MARTIM NETO, Ladislau. Embrapa Instrumentação Agropecuária, martin@cnptia.br.

### **Resumo**

A crescente produção de resíduos agrícolas vem provocando significativos impactos ambientais, pois sua taxa de geração é muito maior do que a sua taxa de degradação. Neste contexto a compostagem mostra-se como uma alternativa de reaproveitamento, reciclagem e redução destes resíduos gerados pelo homem. No processo de compostagem ocorrem reações bioquímicas para a estabilização do material, estando diretamente associadas à humificação da matéria orgânica, sendo as substâncias húmicas seu principal componente. O objetivo do estudo foi analisar os ácidos húmicos extraídos de solos sob disposição de distintos compostos orgânicos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados sugerem possíveis reações químicas decorrentes da aplicação de diferentes compostos no solo.

**Palavras-chave:** matéria orgânica, compostagem, FTIR.

### **Abstract**

The increasing production of agricultural waste has led to significant environmental impacts, because its generation rate is much higher than its rate of degradation. In this context composting shows up as an alternative to reuse, recycling and reduction of waste generated by man. In the composting process occurring biochemical reactions in the stabilization of the material is directly related to the humification of organic matter, humic substances are the main component. The aim of this study was to analyze the humic acids extracted from soils of different organic compounds available for Spectroscopy Fourier Transform Infrared (FTIR). The results suggest possible chemical reactions arising from the application of different compounds in the soil.

**Keywords:** organic matter, composting, FTIR.

### **Introdução**

O objetivo de se reciclar resíduos orgânicos não se dá apenas a recuperação de elementos valiosos presentes nos resíduos, tais como nitrogênio, fósforo, potássio e elementos traços; deve-se levar em consideração a produção de alimentos, energia e outros benefícios tais como controle de poluição e melhores condições de saúde pública (POLPRASERT, 1992).



Neste contexto a geração de resíduos agrícolas é fonte de grande quantidade de resíduos, como dejetos de animais, restos de culturas, palhas e resíduos agroindustriais, os quais, em alguns casos, provocam sérios problemas de poluição. Todavia, quando manipulados adequadamente, podem suprir, com vantagens, boa parte da demanda de insumos industrializados sem afetar adversamente os recursos do solo e do ambiente.

As substâncias húmicas são o principal componente da matéria orgânica dos solos, das águas e dos sedimentos. Além de influenciar as propriedades químicas, físicas e biológicas, determinando a produção biológica dos ecossistemas, elas exercem efeito direto sobre o crescimento e metabolismo das plantas, especialmente sobre o desenvolvimento radicular e devido à complexidade e heterogeneidade das substâncias húmicas ainda não há um consenso na explicação da composição química, estrutura, forma e tamanho molecular dessas substâncias, fato que dificulta o melhor entendimento da sua dinâmica no meio ambiente (NARDI et al, 2002).

A espectroscopia na região do Infravermelho médio com Transformada de Fourier é uma técnica que permite informar sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais contendo oxigênio, a presença de proteínas e carboidratos, e a eficiência do processo de purificação da amostra quanto a contaminantes como argila, metais e sais. Os espectros de infravermelho podem revelar as interações entre grupos orgânicos, como os carboxílicos e metais pesados, visto que a coordenação dos grupos funcionais orgânicos com metais provoca deslocamento na frequência de absorção das ligações do íon carboxilato, o que permite a identificação da natureza (iônica ou covalente) da ligação organometálica (VINKLER et al, 1976).

### **Metodologia**

O experimento foi realizado no município de Pinhais no Estado do Paraná, em uma parceria entre a Embrapa Instrumentação Agropecuária, Embrapa Pantanal, Universidade Federal do Paraná (UFPR) e o Centro Paranaense de Referência em Agroecologia (CPRA). O período de duração dos ensaios foi de aproximadamente um ano, iniciando a partir do mês de abril de 2008. Foram utilizados quatro compostos orgânicos estabilizados, que diferem entre si pela natureza dos resíduos orgânicos submetidos ao processo de compostagem.

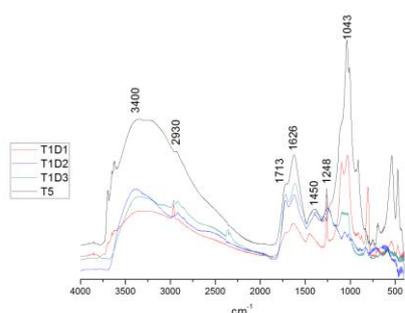
Os compostos orgânicos foram aplicados em cobertura, em três diferentes doses, diferenciados por manejo orgânico convencional e biodinâmico. As amostras de solo foram coletadas de 0 a 5 metros e foi realizada uma amostragem composta com as três réplicas de cada tratamento, de onde se retirou uma subamostra para a extração dos AH em laboratório, seguindo a metodologia sugerida pela IHSS. A partir das amostras liofilizadas procedeu-se a determinação dos grupos funcionais dos AH.

Para as medidas de FTIR foram prensadas, em 5 toneladas por 2 minutos, pastilhas de 100 mg, compostas por 1 mg de ácidos húmicos para cada 400 mg de KBr previamente dessecado em estufa a 120°C. Os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (infravermelho médio) com resolução espectral de 2  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR Spectrum 1000, da Perkin-Elmer.

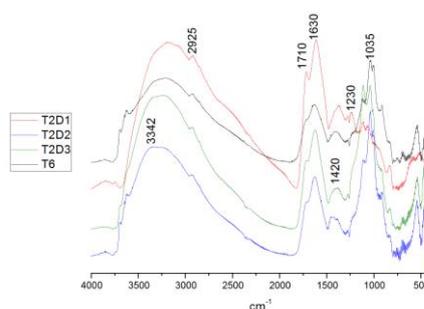
### Resultados e discussões

Com o estudo espectroscópico realizado foram obtidas as características estruturais detalhadas das moléculas de ácido húmico, extraídas das amostras de solo submetidas a distintos tratamentos, pela técnica de FTIR.

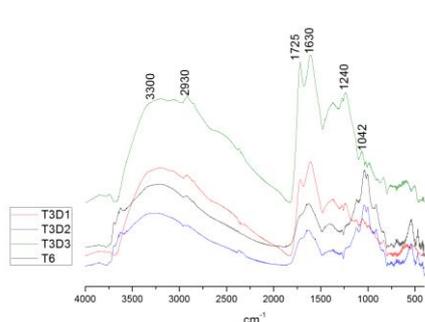
A análise e interpretação dos espectros e bandas obtidas (Figuras 1 a 4) pela técnica é baseada nos dados publicados por Silverstein et al. (1994) e Stevenson (1994).



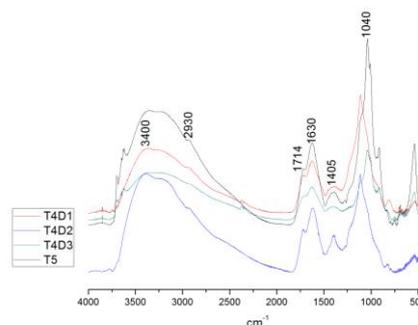
**Figura 1.** Espectros de FTIR dos AH extraídos das amostras T1 e da testemunha T5.



**Figura 2.** Espectros de FTIR dos AH extraídos das amostras T2 e da testemunha T6.



**Figura 3.** Espectros de FTIR dos AH extraídos das amostras T3 e da testemunha T6.



**Figura 4.** Espectros de FTIR dos AH extraídos das amostras T4 e da testemunha T5.

Vibrações no estiramento O-H e N-H são observadas em todos os espectros por uma banda larga na região de alta freqüência, nos intervalos de 3500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , revelando sua presença abundante nos ácidos húmicos nesta tipologia de amostras de solo.

Nota-se picos mais pronunciados em T4 e T2 e menores em T1 e T3, T1 e T4 são provenientes de solos com adição de compostos por manejo biodinâmico e T2 e T3 por manejo orgânico, T3 e T4 diferenciam-se pela adição de resíduos da fruticultura e grimpá. Vibrações assimétricas correspondentes ao estiramento C-H de cadeias alifáticas são observados entre 2.925 - 2.930  $\text{cm}^{-1}$ , característicos do grupo metileno e metil.



Estes picos são mais acentuados em T1 e T2, e encontra-se atenuado em T4. Entre 1.710 - 1.725  $\text{cm}^{-1}$  a banda de absorção revela a presença de vibrações assimétricas de estiramento C=O, de cetonas, quinonas e dos ácidos COOH. A presença do íon carboxilato é observado na banda da região 1626 - 1630  $\text{cm}^{-1}$ , indicando estiramento assimétrico C-O em todos os espectros. Também nesta mesma banda é possível ser notado picos devido ao estiramento C=C dos anéis aromáticos, ao estiramento C=O e a deformação N-H das amidas primárias. A deformação de C-H dos -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub> é caracterizada na região espectral de 1.405 - 1.450  $\text{cm}^{-1}$ , assim como deformações em O-H e C-O-H dos grupos carboxílicos.

Foi observado maiores picos em T1 e T2, porém em T3 não há picos significativos nesta banda de absorção. A banda 1.230 - 1.248  $\text{cm}^{-1}$  também revela a presença de vibrações de estiramento de C-O e deformação de OH dos COOH. Há picos pronunciados apenas em T1, e não significativos nos espectros dos tratamentos restantes. Isto pode ocorrer devido à conversão de COOH a íons COO<sup>-</sup>. Foi observado na região de absorção de 1.035 - 1.042  $\text{cm}^{-1}$  uma grande diferenciação na intensidade dos picos nos diferentes espectros referentes aos ácidos húmicos dos 4 tratamentos. Esta região revela a presença de estiramento C-O de cadeias de polissacarídeos e a impurezas de silicatos, e esta diferenciação é possível ser atribuída à degradação dos carboidratos. Assim os resultados sugerem possíveis reações químicas que ocorrem no processo de aplicação dos diferentes compostos.

### **Conclusões**

O uso da técnica FTIR possibilitou a análise detalhada da composição estrutural dos ácidos húmicos e, conseqüentemente, as variações da matéria orgânica no solo com aplicação de distintos compostos. Portanto o resultado desta pesquisa contribui para maior compreensão da atividade e dinâmica das moléculas de ácido húmico e, conseqüentemente, da matéria orgânica no meio ambiente, aspirando à melhoria na capacidade de suporte de práticas sustentáveis na agricultura. A fração húmica não chegou a ser afetada com a aplicação dos compostos, podendo, no entanto, haver diferença na qualidade do mesmo, o que no caso do experimento em questão, necessita de análises complementares para confirmação.

### **Agradecimentos**

À Embrapa Instrumentação Agropecuária, à Embrapa Pantanal, à Universidade Federal do Paraná, ao Centro Paranaense de Referência em Agroecologia e ao CNPq pelo apoio financeiro.



## Referências

NARDI, S. et al. Physiological effects of humic substances on higher plants. **Soil Biol. Biochem.**, v. 34, p. 1527-1536, 2002.

POLPRASERT, C. **Organic Waste Recycling**. New York: John Willey e Sons. 1992. 357 p.  
SILVERSTEIN, R. N. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed., São Paulo: Guanabara, 1994. 387 p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 1. ed. New York: John Wiley, 1994. 443 p.

VINKLER, P. et al. Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. **Geoderma**, v. 15, p. 231-242, 1976.