



XX Congreso Latinoamericano y XVI Congreso Peruano de la Ciencia del Suelo

“EDUCAR para PRESERVAR el suelo y conservar la vida en La Tierra”

Cusco – Perú, del 9 al 15 de Noviembre del 2014
Centro de Convenciones de la Municipalidad del Cusco

FRAÇÕES HÚMICAS E CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA DA HUMINA DE LATOSSOLOS HÚMICOS

Araujo, J.K.S. ¹; Souza-Júnior, V.S. ^{1*}; Marques, F.A. ²; Souza, R.A.S. ³; Voroney, P. ⁴

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco

* Autor correspondente: Email: valdomiro@ufrpe.com Av. Dom Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, 52171-900, Recife, PE, Brasil; 55 81 3320 6220

² Embrapa Solos/UEP Nordeste

³ Universidade Federal Rural da Amazônia

⁴ University of Guelph

RESUMO

Estudos sobre a composição química da matéria orgânica em profundidade de Latossolos com horizonte A húmico (Lh) da região Nordeste do Brasil são escassos. Além disso, a humina, embora represente a fração mais significativa como reserva de carbono orgânico nestes solos, é a fração orgânica menos estudada devido, em parte, à dificuldade de extração e purificação da mesma. O acúmulo de matéria orgânica do solo (MOS) em Lh ainda é pouco compreendido, sobretudo em Lh do nordeste brasileiro. Assim, testou-se as hipóteses: i) o acúmulo da MOS em Lh está relacionado à natureza recalcitrante da MOS; e ii) solos situados em altitudes elevadas apresentam MOS com composição química diferente daqueles situados em menor altitude. Objetivou-se identificar a natureza química da MOS para obter subsídios para explicar a preservação do carbono nestes solos. Foram selecionados três perfis de Lh em diferentes condições de clima e altitude. As amostras de solo foram coletadas das camadas de 0-5, 5-10, 30-40 e 80-90 cm. Foi feito o fracionamento das substâncias húmicas do solo, e medições termogravimétricas na humina purificada com HF 10% por meio de Calorimetria de Varredura Diferencial e termogravimetria. A humina representou a maior reserva de carbono orgânico, seguido dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos. A análise termogravimétrica revelou que cerca de 50 % da humina do horizonte A húmico é constituída por compostos alifáticos em todos os solos estudados, independente da altitude, isso indica que a recalcitrância química não é o principal mecanismo de estabilização do carbono nestes solos.

PALAVRAS-CHAVE

Solos altimontanos; ácido húmico; análise termogravimétrica

INTRODUÇÃO

Latossolos com horizonte A húmico (Lh) hiperdesenvolvido (>100 cm) são caracterizados por uma coloração escura, refletindo o expressivo conteúdo de carbono orgânico (CO) distribuído em profundidade.

A ocorrência de Lh têm sido constatada frequentemente em ambientes de clima ameno ou associados a elevadas altitudes nas regiões Sudeste e Sul do Brasil, com algumas ocorrências em áreas altimontanas no Nordeste (Ker, 1997).

Segundo Lepsch e Buol (1986), os Lh são remanescentes preservados, resultantes da acumulação de matéria orgânica do solo (MOS) sob diferentes condições climáticas pretéritas. Além disso, o espessamento e estabilização do carbono (C) no horizonte A húmico em Latossolos poderia também ser resultado da decomposição e redistribuição de materiais carbonizados pela fauna do solo (Silva e Vidal Torrado, 1999), formação de complexos organominerais (Silva, 1997; Silva e Vidal Torrado, 1999; Calegari, 2008 e Marques et al, 2011), e o clima frio, acidez, a alta saturação por alumínio e superfícies estáveis também estariam associados a manutenção desses solos (Queiroz Neto e Castro, 1974; Ker, 1997).

Embora tenha se observado, recentemente, muitos estudos sobre a caracterização química das substâncias húmicas devido ao avanço das ferramentas utilizadas na caracterização da MOS (González-Pérez et al., 2004; Knicker et al., 2006). Estudos relacionados a composição química da matéria orgânica do horizonte A húmico em Latossolos são escassos, sobretudo na região Nordeste do Brasil. Ademais, poucos estudos caracterizam a fração húmica, em parte, devido à dificuldade de extração e purificação da mesma.

Uma das ferramentas utilizadas na caracterização de substâncias húmicas é a análise termogravimétrica, que permite estimar a aromaticidade da MOS, pela análise de seu espectro de pirólise, observando a posição dos picos de perda de massa ou dos picos de reações exotérmicas (Stevenson, 1982).

Tais solos, por fazerem parte, na maioria das vezes, de ambientes que apresentam características climáticas privilegiadas, distintas da região semiárida circundante, são intensamente utilizados para fins agrícolas e extremamente importantes para a economia regional. Diante disso, o objetivo desse estudo foi analisar a composição química da MOS de Lh de diferentes condições de clima e altitude na região Nordeste do Brasil a fim de investigar a estabilidade da matéria orgânica nestes solos.

METODOLOGIA

Foram selecionados três perfis de solo em condições contrastantes de clima e altitude visando possibilitar a investigação dos fatores de formação do solo na composição química da matéria orgânica. Os perfis de solo estão situados em posição de topo, em relevo plano a suave ondulado, e em áreas de preservação ambiental.

A localização, unidade geomorfológica, coordenadas geográficas, solo, altitude, clima e vegetação dos locais estudados podem ser visualizados na Tabela 1. Os perfis de solo foram classificados conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo - SiBCS (EMBRAPA, 2013) como LATOSSOLO AMARELO Distrófico húmico (LAd) (P1 e P3), e LATOSSOLO AMARELO Distrocioso húmico (LAdx) (P2).

Foram coletadas amostras de solo das camadas de 0-5, 5-10, 30-40 e 80-90 cm a fim de caracterizar a porção superficial, intermediária e subsuperficial do horizonte A húmico. As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

Os procedimentos utilizados para extração de ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e húmica (HU) do solo foram os comumente utilizados pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS – International Humic Substances Society) e propostos por Swift (1996). Foram utilizados 3 g da TFSA que foram agitados com 30 mL de NaOH (0,1 mol L⁻¹) por 16 h sob atmosfera inerte (N₂)

para prevenir oxidação durante a extração da MOS. A suspensão foi centrifugada a 11.000 rpm, e seu extrato coletado. Os extratos foram acidificados até pH 2 com HCl 6 mol L⁻¹ para precipitação dos ácidos húmicos, separando-os dos ácidos fúlvicos. Posteriormente, foi determinado o carbono total (CT) por combustão seca (950°C) num analisador elementar (NCS Soil Analyzer Flash EA 1112) em todas as frações húmicas.

A fração humina foi submetida à purificação com HF 10% segundo Gonçalves et al. (2003) objetivando diminuir o teor de cinzas das amostras, esse procedimento foi repetido seis vezes. A humina foi seca em estufa a 45°C.

Medições termodegradativas foram feitas na fração humina purificada por meio de Calorimetria de Varredura Diferencial e termogravimetria (CVD-TG), realizadas simultaneamente usando um analisador térmico Netzsch STA 449. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) a 950°C a uma velocidade linear de 10°C min⁻¹, numa atmosfera de N₂. Utilizou-se 20 mg de humina e cadinho de alumina vazio foi usada como a amostra referência.

Tabela 1. A localização, unidade geomorfológica, coordenadas geográficas, solo, altitude, clima e vegetação dos locais estudados

Localização	Unidade geomorfológica	Coordenada	Solo	A ^a (m)	Clima	Material de origem	Vegetação
P1 - Itambé (PE)	Depressão	07° 25' 23,2" S	LAd	178	As'	Sedimentos argilo-arenosos	Subcaducifólia
	Periférica	35° 10' 51,5" W					
P2 - Brejão (PE)	Planalto da	07° 32' 12" S	LAdx	820	Cs'a	Sedimentos argilo-arenosos	Subperenifólia
	Borborema	37° 13' 69" W					
P3 - Crato (CE)	Chapada do	07° 14' 24,8" S	Lad	947	Cs'a	Sedimentos argilo-arenosos	Subcaducifólia
	Araripe	39° 29' 15,1" W					

^a Altitude

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em geral, a HU foi a fração mais significativa como reserva de carbono orgânico em todos os perfis avaliados, seguida da fração AH e AF em todos os perfis e profundidades (Tabela 2). O teor de C na fração humina (C-HU) correspondeu, em média, a 49% do CT (dados não mostrados) no perfil P1, enquanto nos perfis P2 e P3 essa proporção tendeu a ser um pouco maior (57% do CT). Esses resultados são semelhantes aos reportados por Marques (2009) que apontou entre 12 e 54% do CT referente à fração humina em Lh do Sul e Sudeste do Brasil, e Cunha et al. (2003) que verificaram valores entre 47-65% para essa proporção em Lh coeso nos Tabuleiros Costeiros. A predominância

Tabela 2. Teores de carbono das frações ácidos fúlvicos (C-AF), ácidos húmicos (C-AH) e humina (C-HU), e relação C-AH/C-AF nos perfis estudados

Perfil	Profundidade Cm	C-AF	C-AH	C-HU	C-AH/C-AF
		g kg ⁻¹			
P1-LAd (Itambé)	0-5	3,29	2,26	16,50	0,69
	5-10	3,57	6,78	14,01	1,90
	30-40	3,38	9,72	11,57	2,88
	80-90	1,72	5,10	6,58	2,97
P2-LAdx (Brejão)	0-5	3,59	9,88	16,05	2,75
	5-10	3,49	9,15	13,61	2,62
	30-40	2,77	4,66	7,13	1,68
	80-90	2,11	3,28	5,59	1,56
P3-LAd (Crato)	0-5	7,77	12,58	27,26	1,62
	5-10	6,61	10,91	22,29	1,65
	30-40	3,79	6,38	13,30	1,68
	80-90	2,63	3,35	6,56	1,28

da humina sugere maior interação da fração mineral do solo com a MOS, sendo esta fração considerada a mais importante em termos de sequestro de C.

O teor de C nos extratos de ácido húmico (C-AH) decresceu com a profundidade nos perfis P2 e P3, enquanto no P1 observou-se que a fração AH foi menor superficialmente, indicando maior suscetibilidade à decomposição da MOS. A proporção do C-AH relativo ao CT mostrou que a matéria orgânica do P2 tende a ser mais humificada, com proporção de C-AH, em média, de 35,4% em relação ao CT até 10 cm de profundidade, contra 25,6% no P2 e 15,2% no P1 para a mesma profundidade. Esses resultados podem estar relacionados ao clima, considerando que o P2 encontra-se em ambiente com menores temperaturas, em relação ao P3, enquanto o P1, sob clima quente e úmido (As'), mostrou maior suscetibilidade à perda de C por mineralização.

A fração ácidos fúlvicos apresentou os menores teores entre as frações do C humificado. O teor de C-AF foi, em média, 3,0 g kg⁻¹ nos perfis P1 e P2, e 5,3 g kg⁻¹ no perfil P5, decrescendo em profundidade.

A razão C-AH/C-AF é utilizada como um indicador da qualidade do húmus, sendo que a faixa dos valores dessa relação para solos temperados varia de 0,7 a 2,5 (Kononova, 1982). Em solos tropicais ocorre uma diminuição da intensidade dos processos de humificação (condensação e síntese) e, em consequência, a relação C-AH/C-AF é menor. Os valores para a relação C-AH/C-AF foram maiores que 1,0 em todas as camadas e perfis estudados, indicando predomínio da fração ácidos húmicos sobre a fração ácidos fúlvicos, ou seja, maior condensação dos compostos húmicos (Leite et al., 2003), exceto para a camada mais superficial do P1, demonstrando o menor grau de humificação da MOS.

As reações registradas pelas baixas temperaturas (60 °C) correspondem a perdas de água (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros térmicos de oxidação térmica da fração humina: picos de temperaturas (°C) referentes à CVD, perdas de peso (%) referentes à TG, como resultado das duas principais reações exotérmicas, primeira reação exotérmica (1Exo) e segunda reação exotérmica (2Exo). Percentagem relativa da primeira perda de peso em relação à perda de peso total (1Exo%).

Perfil	Prof.	CVD					TG			1ºExo%
		Temperatura do pico °C			Energia (µV/min)		Perda de massa %			
		End. ¹	1Exo.	2Exo.	1Exo.	2Exo.	1Exo.	2Exo.	Total	
P1-LAd (Itambé)	0-5	71,0	328,6	455,6	-	-	1,21	1,17	2,38	50,84
	5-10	68,7	329,3	465,4	0,0411	-1,24	0,86	1,21	2,07	41,55
	30-40	66,5	326,7	462,6	-0,0316	-0,98	0,51	0,94	1,45	35,17
	80-90	66,9	325,2	429,6	-0,496	-0,631	0,38	0,43	0,81	46,91
P2-LAdx (Brejão)	0-5	66,7	340,0	469,6	0,0708	-0,948	0,82	1,89	1,23	51,22
	5-10	66,0	337,5	489,2	0,0682	-0,926	0,8	0,91	1,4	50,71
	30-40	67,9	337,4	440,7	-0,573	-0,488	0,53	0,47	0,9	46,67
	80-90	67,6	336,5	441,9	-0,727	-0,373	0,42	0,29	1,45	46,90
P3-LAd (Crato)	0-5	68,5	344,0	527,1	0,231	-1,76	0,63	0,6	2,71	30,26
	5-10	74,9	344,3	458,3	0,191	-1,84	0,71	0,69	1,71	46,78
	30-40	66,4	340,1	455,7	-0,135	-1,14	0,42	0,48	1	53,00
	80-90	68,6	338,0	423,8	-0,72	-0,445	0,68	0,77	1,45	59,15

No intervalo de temperatura entre cerca de 200 e 500°C ocorre duas principais reações exotérmicas resultantes da oxidação térmica da matéria orgânica. A primeira ocorre, geralmente, devido à decomposição das cadeias alifáticas e grupos funcionais, revelando um pico exotérmico com um máximo de 344,3°C (1Exo.), enquanto a segunda reação exotérmica de moléculas contendo anéis aromáticos ocorreu a temperaturas mais elevadas, com um pico máximo de 527,1°C (2Exo.) (Tabela 3) (Czimczik et al., 2002).

A intensidade das reações exotérmicas é expressa pela liberação de energia durante tal reação. A tabela 3 mostra a energia liberada na primeira reação exotérmica (1Exo) em µV/min, que apesar de

representar valores absolutos maiores, indicam menor liberação de energia que aquela liberada na segunda reação exotérmica (2Exo), com valores negativos. Assim, a maior liberação de energia está associada à maior resistência à termodegradação da MOS.

As variações de energia em profundidade mostram um ligeiro aumento da resistência à termodegradação dos compostos mais lábeis, em todos os perfis, observado pelos valores mais baixos de energia em 1Exo.

Os picos exotérmicos de CVD relacionados à primeira reação exotérmica mostrou pequenas variações, associadas à composição química dos compostos orgânicos lábeis. Os perfis P2 e P3 mostraram que os compostos mais lábeis da humina desses solos apresentam maior resistência à termodegradação, especialmente nas camadas mais superficiais, observada por maior temperatura dos picos.

CONCLUSÕES

A humina foi a fração mais significativa como reserva de carbono orgânico no horizonte A húmico dos perfis de solo estudados, seguido da fração ácido húmico e ácido fúlvico.

A análise termogravimétrica revelou que cerca de 50 % da humina do horizonte A húmico é constituída por compostos alifáticos em todos os solos estudados, e que a aromaticidade da MOS aumenta em profundidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Mateus Rosas Ribeiro "in memoriam" pela supervisão do trabalho, e José Fernando WF Lima pelo suporte técnico nas atividades de campo.

BIBLIOGRAFIA

- Calegari, M.R. 2008. Ocorrência e significado paleoambiental do horizonte A húmico em Latossolos. Tese de Doutorado. Piracicaba: ESALQ-USP. 259p.
- Cunha, T.J.F., L.P. Ribeiro, E.F.da Silva, e M.da Conceição. 2003. Caracterização e natureza do húmus de latossolos amarelos coesos de tabuleiros na região do recôncavo baiano. *Magistra* 15:147-154.
- Czimczik, C.I., C.M. Preston, M.W.I. Schmidt, Werner, R.A. e Schulze E.D. 2002. Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. *Organic Geochemistry* 33:1207-1223.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2013. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3.ed. 353p.
- Gonçalves, C.N., R.S.D. Dalmolin, D.P. Dick, E. Klamt, H. Knicker e I Kögel-Knabner. 2003. The effects of 10% HF treatment on the resolution of ^{13}C CP/MAS NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma* 116:373-392.
- González-Pérez, M., L. Martin-Neto, S.C. Saab, E.H. Novotny, D.M.B.P. Milori, V.S. Bagnato, L.A. Colnago, L.A. Melo, W.J. H. Knicker. 2004. Characterization of humic acids from a brazilian oxisols under tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. *Geoderma* 118:181-190.
- Ker J.C. 1997. Latossolos do Brasil: uma revisão. *Geonomos* 5:17-40.
- Knicker, H., G. Almendros, F.J. Gonzalez-Vila, J.A. Gonzalez-Perez, O. Polvillo. 2006. Characteristics alterations of quantity and quality of soil organic matter caused by forest fires in continental Mediterranean ecosystems: a solid-state ^{13}C NMR study. *European Journal Soil Science* 57:558-569.
- Kononova, M.M. 1982. *Matéria orgânica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación*. Oikos-Tou. 365p.
- Lepsch I. e S.W. Buol. 1986. Oxisol-landscape relationships in Brazil. In: International soil classification workshop; classification characterization and utilization of oxisols, 8. Rio de Janeiro. Proceedings... Rio de Janeiro: EMBRAPA, SMSS, ATD, UPR, 1986. Pt1. p.174-189.
- Marques, F. A. 2009. *Matéria orgânica de Latossolos com horizonte A húmico*. Tese de Doutorado. Piracicaba: ESALQ-USP. 143p.
- Marques F.A., M.R. Calegari, P. Vidal-Torrado, e P. Buurman. 2011. Relationship between soil oxidizable carbon and physical, chemical and mineralogical properties of umbric Ferralsols. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 35:25-40.

- Queiroz Neto, J.P., S.S. Castro. 1974. Formações Superficiais e Latossolos Vermelho-Amarelo Húmico na área de Bragança Paulista. Estado de São Paulo, Brasil. In: Congresso Brasileiro de Geologia 18, Porto Alegre, 1974. Anais. Porto Alegre: SBG, pp. 65-83
- Silva, A.C. 1997. Dinâmica da cobertura pedológica de uma área cratônica do Sul de Minas Gerais. Tese de Doutorado. Piracicaba: ESALQ-USP. 191p.
- Silva, A.C. e P. Vidal-Torrado. 1999. Gênese dos Latossolos Húmicos e sua relação com a evolução da paisagem numa área cratônica do sul de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 23:329-341.
- Stevenson, F.J. Humus chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1982. 443p.
- Swift, R.S. Organic matter characterization. In: Sparks, O.L., (Ed.). *Methods of soil analysis Part 3: Chemical methods*. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p.1011-1020.