

Caracterização Espectroscópica da Matéria Orgânica em Toposequências na Formação Solimões, Acre



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Acre
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro*

**BOLETIM DE PESQUISA
E DESENVOLVIMENTO
65**

**Caracterização Espectroscópica da
Matéria Orgânica em Topossequências
na Formação Solimões, Acre**

*Luciélío Manoel da Silva
Marcos Gervasio Pereira
Thiago Andrade Bernini
Lúcia Helena Cunha dos Anjos
Paulo Guilherme Salvador Wadt
Orlando Carlos Huerta Tavares
Andrés Calderín García*

Embrapa Acre
Rodovia BR-364, km 14,
sentido Rio Branco/Porto Velho
Caixa Postal 321
CEP 69900-970, Rio Branco, AC
Fone: (68) 3212-3200
Fax: (68) 3212-3285
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
BR-465, km 7,
CEP 23897-000, Seropédica, RJ
Fone: (21) 2681-4600
Fax: (21) 2682-1120
<https://portal.ufrjr.br/>

Comitê Local de Publicações

Presidente
Elias Melo de Miranda

Secretária-Executivo
Claudia Carvalho Sena

Membros
Carlos Mauricio Soares de Andrade, Celso Luis Bergo, Evandro Orfanó Figueiredo, Rivaldave Coelho Gonçalves, Rodrigo Souza Santos, Romeu de Carvalho Andrade Neto, Tadário Kamel de Oliveira, Tatiana de Campos, Virgínia de Souza Álvares

Supervisão editorial e revisão de texto
Claudia Carvalho Sena
Suely Moreira de Melo

Normalização bibliográfica
Renata do Carmo França Seabra

Diagramação
Daniela Ferreira Gusmão
Francisco Carlos da Rocha Gomes

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Foto da capa
Marcos Gervasio Pereira

1ª edição
On-line (2021)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Acre

Caracterização espectroscópica da matéria orgânica em topossequências na Formação Solimões, Acre / Luciélio Manoel da Silva... [et al.]. – Rio Branco, AC: Embrapa Acre, 2021.

26 p. : il. color. – (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Acre, ISSN 0101-5516; 65).

1. Solos sedimentares – Acre. 2. Matéria orgânica – Espectroscopia.
3. Formação Solimões – Acre. I. Silva, Luciélio Manoel da. II. Embrapa Acre.
III. Série.

CDD (21.ed.) 631.41098112

Sumário

Resumo	5
Abstract	7
Introdução.....	9
Material e Métodos	11
Resultados e Discussão	15
Conclusões.....	22
Referências	23

Caracterização Espectroscópica da Matéria Orgânica em Topossequências na Formação Solimões, Acre

Luciélío Manoel da Silva¹

Marcos Gervasio Pereira²

Thiago Andrade Bernini³

Lúcia Helena Cunha dos Anjos⁴

Paulo Guilherme Salvador Wadt⁵

Orlando Carlos Huertas Tavares⁶

Andrés Calderín Garcia⁷

Resumo – A caracterização espectroscópica da matéria orgânica do solo (MOS) pode contribuir no entendimento da dinâmica da matéria orgânica em áreas sob floresta. O presente trabalho teve como objetivo realizar a caracterização da matéria orgânica por espectroscopia em horizontes superficiais de solos, formados a partir de material de origem de natureza sedimentar da Formação Solimões no estado do Acre. Foram selecionadas três topossequências sob floresta em diferentes regionais do Acre: Sena Madureira (T1) e Manoel Urbano (T2), na Regional do Purus, e Feijó (T3) na Regional do Tarauacá-Envira. Em cada topossequência foram abertas trincheiras em três pontos distintos: terço superior (S), terço médio (M) e terço inferior da elevação (I). Foi quantificado o carbono orgânico total (COT) e realizadas análises espectroscópicas nas regiões do ultravioleta-visível e do

¹ Engenheiro-agrônomo, doutor em Biotecnologia e Biodiversidade, analista da Embrapa Acre

² Engenheiro-agrônomo, doutor em Agronomia – Ciência do Solo, professor da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

³ Engenheiro-agrônomo, doutor em Ciência, Tecnologia e Inovação em Agropecuária, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Unidade Pinheiral

⁴ Engenheira-agrônoma, doutora em Agronomia – Ciência do Solo, professora da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

⁵ Engenheiro-agrônomo, doutor em Solos e Nutrição de Plantas, pesquisador da Embrapa Rondônia

⁶ Engenheiro-agrônomo, licenciado em Ciências Agrícolas, doutor em Fitotecnia, bolsista de Pós-Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo

⁷ Bacharel em Química, doutor em Agronomia – Ciência do Solo, professor da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

infravermelho (4.000 cm^{-1} – 400 cm^{-1}) com transformada de Fourier (FTIR). Os teores de COT na T1 e T2 aumentaram em direção ao terço inferior da encosta (I), enquanto em T3 o maior valor foi observado no terço superior (S). Todos os perfis apresentaram valores da relação E4/E6 menor que 5 sugerindo um elevado grau de condensação aromática e maior massa molecular do material húmico do extrato alcalino. Os espectros de infravermelho indicam que a qualidade dos ácidos húmicos purificados é semelhante entre os perfis, diferenciando-se apenas na intensidade dos picos, o que está relacionado ao processo de humificação ocorrido em cada perfil.

Termos para indexação: Amazônia Ocidental, espectroscopia, FTIR.

Spectroscopic Characterization of Organic Matter in Toposequences in Solimões Formation, Acre

Abstract – The soil organic matter (SOM) spectroscopic characterization can contribute to the understanding of the organic matter dynamics in forests areas. The present study aimed to characterize spectroscopically the organic matter of superficial horizons of soil profiles, formed from sedimentary parental material of the Solimões Formation in the Acre state. Three toposequences under forest were selected in different regions of Acre: Sena Madureira (T1) and Manoel Urbano (T2), Purus and Feijó region (T3) belonging to the regional Tarauacá-Envira. In each toposequence, trenches were opened at three different points: shoulder (S), backslope (M) and toeslope (I). Total organic carbon (TOC) was quantified and spectroscopic analyzes were performed in the ultraviolet-visible and infrared regions (4.000 cm^{-1} – 400 cm^{-1}) with Fourier transform (FTIR). The TOC levels in T1 and T2 increased towards the toeslope (I) toposequence, while in T3 the highest value was observed in the shoulder (S). All profiles showed values of the E4/E6 ratio, less than 5, which suggests a high degree of aromatic condensation and a higher molecular mass of the humic material of the alkaline extract. The infrared spectra indicate that the quality of the purified humic acids is similar among the profiles, differing only in the intensity of the peaks, which is related to the humification process that occurred in each profile.

Index terms: Western Amazon, spectroscopy, FTIR.

Introdução

No estado do Acre ocorrem várias formações geológicas, sendo a Formação Solimões a mais significativa, cobrindo quase toda a região interfluvial do estado e parte oeste do Amazonas (Acre, 2006; Bernini, 2010; Anjos et al., 2013). São solos com baixo grau de desenvolvimento pedogenético, formados a partir de processos geológicos que ocorreram com maior intensidade nessa região, com destaque para a deposição e remoção de sedimentos, o que os diferencia de outros solos da região da Amazônia (Anjos et al., 2013; Bernini et al., 2013a ou b).

O material de origem, seja de natureza mineral ou orgânica, apresenta-se como um dos principais fatores de formação atuando sobre a dinâmica da matéria orgânica depositada na superfície do solo, principalmente, nos processos de humificação (substâncias húmicas) e de estabilização. Segundo Melo e Schaefer (2009), as substâncias orgânicas solúveis podem formar complexos com as frações inorgânicas do solo, ser fortemente adsorvidas pelos argilominerais e óxidos de ferro e alumínio. Interações de moléculas orgânicas, por meio de grupos funcionais com os constituintes minerais do solo, influenciam desde a formação de horizonte até suas propriedades (Canellas et al., 1999; Anjos et al., 2008). Em solos com argila de atividade alta e caráter expansivo, a ciclagem da matéria orgânica nos horizontes superficiais é geralmente rápida, em função da melhor fertilidade do solo e condições que favorecem a manutenção da água por mais tempo (Coulombe et al., 1986), e depende das condições ambientais e das práticas de manejo utilizadas.

Nesse sentido, a estrutura da matéria orgânica do solo (MOS) tem um papel fundamental na sua interação com os componentes do solo e nos mecanismos de estoque do carbono (Hayes; Swift, 2020). As técnicas de caracterização estrutural da MOS são uma ferramenta essencial e altamente utilizada para monitorar os grupamentos funcionais responsáveis pela ocorrência de uma série de fenômenos como os de sorção e complexação (García et al., 2019). As substâncias húmicas (SH) são diversas e heterogêneas quanto à presença de grupamentos funcionais químicos, contendo na sua estrutura fragmentos de peptídeos (-C-N), carboidratos (-C-O), ácidos graxos (COOH, -C-H), anéis aromáticos (-C=C), álcoois, aldeídos e cetonas (-OH, -HC=O, R-C=O-R), entre

outros (Olk et al., 2019a). A caracterização mediante transformada de Fourier (FTIR) permite identificar quais grupamentos funcionais estão presentes nas SH e, assim, predizer tanto o comportamento desses compostos no solo como a origem da sua formação mediante o processo de humificação (Olk et al., 2019b).

A razão E4/E6 que corresponde à razão entre as absorbâncias em 465 nm e 665 nm do extrato alcalino está diretamente relacionada à condensação estrutural, sendo indicativo do grau de humificação, aromaticidade, peso molecular e conteúdo ácido das substâncias húmicas (Stevenson, 1994). Segundo Santos Júnior (2003), tem sido observada uma relação inversa entre a razão E4/E6 e o tempo significativo de resistência F do C-húmico, especialmente das substâncias húmicas com razões mais altas que têm menores tempos de resistência.

De maneira geral, a absorbância na região do UV-visível pode ser influenciada pelo pH (Fontana, 2006), em que o aumento da concentração de H⁺ ou de sais resulta em um decréscimo nos valores de absorvância. Segundo Ghosh e Schnitzer (1980), a diminuição da absorvância pode ser atribuída à contração, uma configuração semelhante à de um coloide esférico rígido, assumindo o menor tamanho possível para um coloide orgânico (Fontana, 2006).

A técnica de FTIR tem sido amplamente utilizada na caracterização das SH, mas também para monitoramento do processo de humificação. Ao mesmo tempo, essa técnica permite entender as interações dos grupamentos funcionais como a participação na retenção de elementos minerais no solo, inclusive com os metais pesados, as interações com argilas, óxidos e contaminantes orgânicos (García et al., 2016).

Embora existam muitos estudos sobre a natureza química da matéria orgânica em solos tropicais, poucos são os relatos em solos da Amazônia Ocidental, especialmente na bacia sedimentar do Alto Solimões, podendo ser citado o trabalho realizado por Loss et al. (2019) com solos na *IX Reunião de Correlação e Classificação de Solos*, realizada no estado do Acre. Além da quantificação dos teores de carbono presente nos solos desse bioma, a caracterização química desses compostos é essencial para uma maior compreensão da dinâmica da matéria orgânica, além de direcionar estratégias de manejo desses ambientes, quando submetidos a uso agrícola.

Este trabalho descreve as características químicas e estruturais da matéria orgânica do solo de horizontes superficiais coletados em topossequências da Formação Solimões no estado do Acre.

Esta publicação está de acordo com o Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 13 (Ação contra a Mudança Global do Clima). Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) são uma coleção de 17 metas globais estabelecidas pela Assembleia Geral das Nações Unidas e que tem o apoio da Embrapa para que sejam atingidas.

Material e Métodos

Meio físico

No estudo foram usadas amostras de solos de horizontes superficiais coletadas nos municípios de Sena Madureira (T1) e Manoel Urbano (T2), ambos na Regional do Purus e, no município de Feijó (T3), na Regional do Tarauacá-Envira no estado do Acre (Figura 1). Na Tabela 1 são apresentadas as classes de solos. As características químicas e físicas dos horizontes superficiais são descritas em Bernini (2010).

O clima da região é caracterizado pelas altas temperaturas, com média de 24,5 °C, e elevados índices pluviométricos, superiores a 1.600 mm anuais, definido pelo sistema de Köppen como Aw, clima tropical com estação seca de inverno, e Am tropical chuvoso (Brasil, 1976). A geologia pertence à Formação Solimões, com sedimentos pelíticos e psamíticos de depósitos Cenozoicos com predomínio de rochas argilosas com concreções carbonáticas e gipsíferas (Anjos et al., 2013; Cavalcante, 2006).

Análises laboratoriais

Para a caracterização da matéria orgânica foram utilizados horizontes superficiais dos perfis coletados.

a) Carbono orgânico total (COT)

Foram quantificados os teores de carbono orgânico total (COT) do solo segundo Yeomans e Bremner (1988).

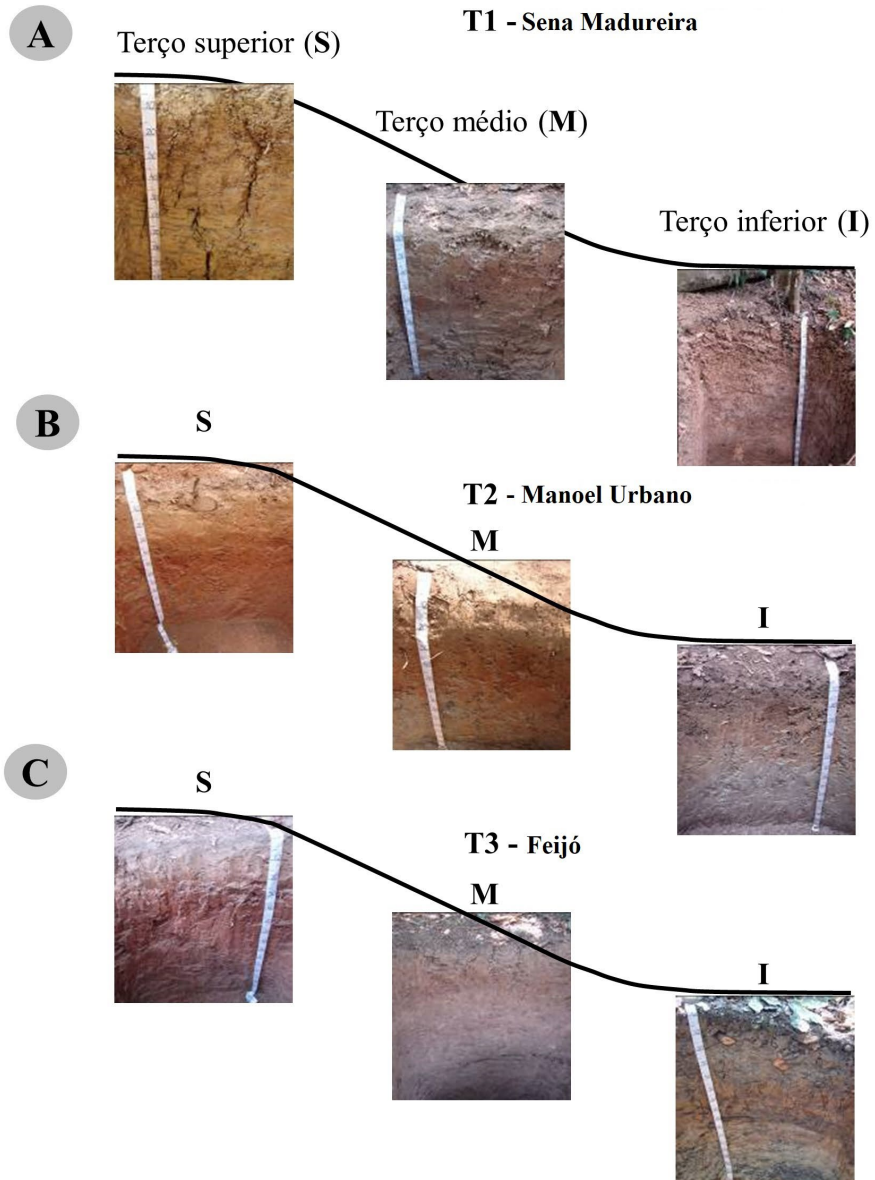


Figura 1. Perfis da topossequência 1, município de Sena Madureira, Regional do Purus, Acre (A); perfis da topossequência 2, município de Manoel Urbano, Regional do Purus, Acre (B); perfis da topossequência 3, município de Feijó, Regional do Tarauacá-Envira, Acre (C).

Fonte: Bernini (2010).

Tabela 1. Classificação dos perfis dos solos das topossequências estudadas de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS).

Topossequência/ perfil	Posição no relevo	SiBCS
Topossequência 1 – Sena Madureira		
T1P1	Terço superior (S)	Vertissolo Háplico Órtico típico
T1P2	Terço médio (M)	Cambissolo Háplico Alumínico gleissólico
T1P3	Terço inferior (I)	Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico
Topossequência 2 – Manoel Urbano		
T2P1	Terço superior (S)	Argissolo Vermelho Alumínico típico
T2P2	Terço médio (M)	Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico
T2P3	Terço inferior (I)	Gleissolo Háplico Ta Eutrófico típico
Topossequência 3 – Feijó		
T3P1	Terço superior (S)	Argissolo Vermelho Alumínico típico
T3P2	Terço médio (M)	Gleissolo Háplico Alumínico argissólico
T3P3	Terço inferior (I)	Plintossolo Háplico Eutrófico típico

Fonte: Bernini (2010) com modificações para SiBCS (Santos et al., 2018).

b) Análises espectroscópicas na região do ultravioleta-visível

O extrato alcalino (EA) foi obtido colocando-se uma amostra de terra, proveniente dos solos caracterizados (Tabela 1), com teor de carbono de 2 mg em 100 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (20 mg COT de EA L⁻¹), por um período de 24 horas, e separado por filtração (Canellas et al., 2000).

Os espectros na faixa do UV-visível foram obtidos em espectrofotômetro digital (modelo 22pc, da marca Spectrumlab), na faixa do visível para determinação das absorvâncias em 380 nm, 465 nm e 665 nm. Para avaliar o grau de humificação foi realizada a determinação da relação E4/E6 que corresponde à divisão do valor de absorvância em 465 nm pela obtida em 665 nm (Kumada, 1987).

c) Análises espectroscópicas na região do infravermelho

Para a caracterização espectroscópica dos ácidos húmicos (AH) da matéria orgânica do solo, a extração, fracionamento e purificação foram realizados segundo recomendado por Swift (1996). A amostra de solo foi pré-

tratada com HCl 0,1 mol L⁻¹ (Novotny, 2002), em seguida foram adicionadas quantidades de amostras com cerca de 1.000 mg de AH (estimados pelo fracionamento quantitativo) a 200 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ sob atmosfera de N₂. Após agitação por 24 horas, o material foi centrifugado a 10.000 g por 30 minutos. O sobrenadante foi recolhido e o pH ajustado para 2,0, por gotejamento de solução aquosa de HCl 20%. O resíduo foi novamente submetido à extração, da mesma forma, e o sobrenadante juntado ao anterior, ajustando-se, imediatamente, o pH para 2,0. O extrato acidificado foi reservado para precipitação do AH. Após 18 horas, o excesso de sobrenadante foi sifonado e descartado. O restante do material foi centrifugado a 5.000 g por 10 minutos, eliminando-se o sobrenadante. Para remoção dos sólidos solúveis em suspensão, os AH foram redissolvidos em solução de KOH a 0,1 mol L⁻¹, em que se adicionou KCl para atingir uma concentração de 0,3 mol L⁻¹ de K⁺ e, em seguida, centrifugou-se a 4.000 g por 15 minutos. Após essa etapa os AH foram purificados com solução de HF + HCl 0,5% (Schnitzer, 1982) por 24 horas e centrifugados a 5.000 g, repetindo-se o processo mais duas vezes. As amostras purificadas foram lavadas com água deionizada e transferidas para membranas de celofane de aproximadamente 100 mL. A diálise das amostras foi realizada em água deionizada em recipiente coletivo de 20 L (12 membranas por bateria), sendo a água trocada duas vezes ao dia, até que não houvesse valores maiores que 1 µS na medida de condutividade da água de diálise, 1 hora após a troca. As amostras foram então congeladas e liofilizadas. Após a liofilização foram mantidas em dessecador.

Os AH purificados foram caracterizados na região do infravermelho (IV) na faixa de 4.000 cm⁻¹–400 cm⁻¹, em pastilhas de KBr (2 mg de ácido húmico liofilizado + 200 mg de KBr), sendo utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (modelo 1600 séries FTIR, fabricado pela Perkin Elmer). Os diferentes grupos funcionais de carbono foram identificados conforme as bandas de absorção de infravermelho organizadas por Fontana (2009).

Resultados e Discussão

Carbono orgânico total

Nos horizontes superficiais foi observado que os teores de carbono orgânico total variaram de 26,5 g kg⁻¹ a 78,4 g kg⁻¹ (Tabela 2). O menor teor de COT encontrado no perfil T3-M (26,5 g kg⁻¹) pode ser em função da textura mais arenosa (55,1% de areia), ocasionando a remoção e posterior deposição de material para parte baixa da paisagem favorecendo o aumento do teor de COT nessa posição.

De maneira geral, os teores de COT na T1 e T2 aumentam em direção ao terço inferior da encosta (I), enquanto na T3 o maior valor foi observado no terço superior (S). Os maiores teores de COT encontrados em T1 e T2 podem ser decorrentes da deposição de sedimentos da parte superior acumulando-se no terço inferior (I) (Bernini, 2010), enquanto em T3 os elevados valores de fertilidade natural (V%=75) e teores de Ca+Mg da ordem de 17,5 cmol_c kg⁻¹ podem estar contribuindo para um maior aporte de serapilheira favorecendo os maiores teores de COT na porção superior.

Tabela 2. Carbono orgânico total (COT), absorvância na região do ultravioleta-visível do extrato alcalino (EA) dos horizontes superficiais A, de solos do terço superior (S), terço médio (M) e terço inferior (I) da elevação, nas topossequências dos municípios de Sena Madureira (T1), Manoel Urbano (T2) e Feijó (T3), Acre.

Topossequência/ perfil	COT	EA	380	465	665	E4/E6
	g kg ⁻¹		----- nm -----			
T1-S	36,7	6,0	1,336	0,853	0,298	2,9
T1-M	29,2	8,1	1,270	0,810	0,388	2,1
T1-I	46,0	8,1	1,379	0,830	0,303	2,7
T2-S	59,9	7,7	1,357	0,868	0,202	4,3
T2-M	59,1	8,9	1,323	0,746	0,247	3,0
T2-I	78,4	11,3	1,264	0,655	0,170	3,9
T3-S	77,8	11,7	1,275	0,676	0,154	4,4
T3-M	26,5	6,7	1,417	1,024	0,488	2,1
T3-I	29,6	14,0	0,918	0,653	0,328	2,0

Análises na região do ultravioleta-visível

Por meio dos resultados obtidos dos espectros de ultravioleta-visível (UV) em absorvância do extrato alcalino (EA), presentes na Tabela 1, observa-se uma menor intensidade de absorção com o aumento do comprimento de onda. Contudo, os menores valores de absorvância foram verificados no perfil T3-I (380 nm e 465 nm) e no perfil T3-S (665 nm) e os maiores no perfil T3-M em todos os comprimentos de onda. O padrão observado é concordante com a variação do EA, sendo verificados maiores valores das substâncias húmicas, presentes no EA, nos perfis localizados nas posições média e inferior da topossequência, com exceção do perfil T3-S em que se observa o maior valor de EA.

De maneira geral, a absorvância na região do UV-visível pode ser influenciada pelo pH (Fontana, 2006), em que o aumento da concentração de H^+ ou de sais resulta em um decréscimo nos valores de absorvância. Segundo Ghosh e Schnitzer (1980), a diminuição da absorvância pode ser atribuída à contração das moléculas com o aumento da força iônica ou da acidez. As moléculas se contraem cada vez mais até atingirem uma configuração semelhante à de um coloide esférico rígido, assumindo o menor tamanho possível para um coloide orgânico (Fontana, 2006).

Os valores obtidos da relação E4/E6 (Tabela 2) foram menores que 5,0, variando entre 2,0 e 4,4, o que sugere um elevado grau de condensação aromática e maior massa molecular (Saab; Martin-Neto, 2007). Segundo Kononova (1982), valores da relação E4/E6 menores que 5,0 são observados para os ácidos húmicos, enquanto para os ácidos fúlvicos os valores estão entre 6,0 e 8,0. Os baixos valores de E4/E6 observados nos perfis T1-M, T3-M e T3-I podem indicar maior resistência das substâncias húmicas ao processo de decomposição, portanto apresentando maior grau de humificação da matéria orgânica. Os perfis localizados na posição do terço médio encontram-se em uma região de instabilidade, favorecendo os produtos da decomposição da matéria orgânica, contribuindo para a redução de substâncias húmicas nesse ponto de paisagem.

Análises espectroscópicas na região do infravermelho

Os espectros no infravermelho, obtidos para os ácidos húmicos purificados (Figuras 2 a 4), demonstraram padrões muito similares, com picos fortes e evidentes na região em torno de 3.440 cm^{-1} – 3.300 cm^{-1} (estiramento O-H e N-H), 2.928 (estiramento assimétrico C-H de CH_2 e CH_3 alifático), 1.660 cm^{-1} – 1.630 cm^{-1} (estiramento C=O de amidas (amida I), C=C aromático, C=O de quinonase/ou de cetonas conjugadas). Bandas de absorção em torno de 1.020 cm^{-1} – 1.031 cm^{-1} correspondem a álcoois, éteres e carboidratos; pode haver presença Si nessa região devido ao estiramento Si-O.

Na faixa espectral de comprimentos em torno de 3.400 cm^{-1} , observa-se a presença de uma banda de absorção larga, de modo que a força das ligações intramoleculares indica a extensão do alargamento; quanto maior o número de ligações de hidrogênio, mais ácido é o material analisado e mais largo é a absorção nessa região (Dias et al., 2009). Segundo Freixo et al. (2002), as ligações entre o grupamento O-H são muito fortes (ligações de H^+), com menor vibração das moléculas, que resulta em uma banda larga, considerando as amostras analisadas no infravermelho.

Os ácidos húmicos do perfil da T1-S e T2-S apresentaram banda um pouco mais nítida na região de 2.928 cm^{-1} , juntamente com a banda próxima a 2.854 cm^{-1} , o que pode ser atribuído ao estiramento simétrico C-H de CH_2 e CH_3 alifático (Figuras 2 e 3). A baixa intensidade dos picos em 2.928 cm^{-1} indica baixa alifacidade, portanto, maior aromaticidade dos ácidos húmicos purificados, enquanto em 2.854 cm^{-1} revela maior presença de ramificações nas cadeias alifáticas, maior alifacidade (Canellas et al., 2001). Tan (2003) relata que os espectros com fraca absorção em 1.720 cm^{-1} e mais uma banda de absorção entre 2.900 cm^{-1} e 2.840 cm^{-1} seriam semelhantes aos espectros das huminas.

Nos espectros dos perfis da T1-S e T1-I em todos os perfis da T3, verificou-se a presença de ligeiros picos na região de absorção em torno de 2.364 cm^{-1} . Absorções semelhantes foram encontradas por Garcés (1987), *apud* Canellas et al. (2001), e atribuídas a vibrações de grupos COOH não ionizados.

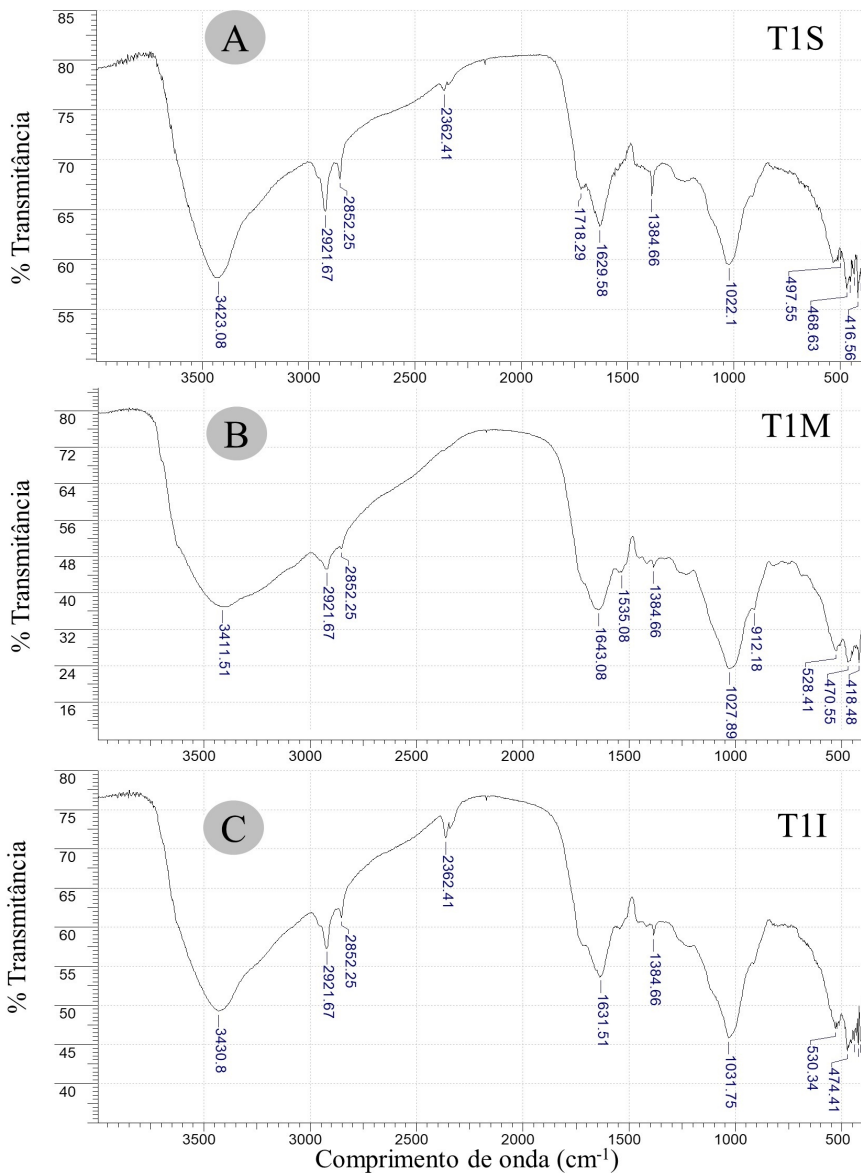


Figura 2. Espectros FTIR dos AH provenientes do horizonte A de solos do terço superior (A), terço médio (B) e terço inferior (C) da elevação, na topossequência do município de Sena Madureira (T1), Acre.

FTIR = Transformada de Fourier. AH = Ácidos húmicos.

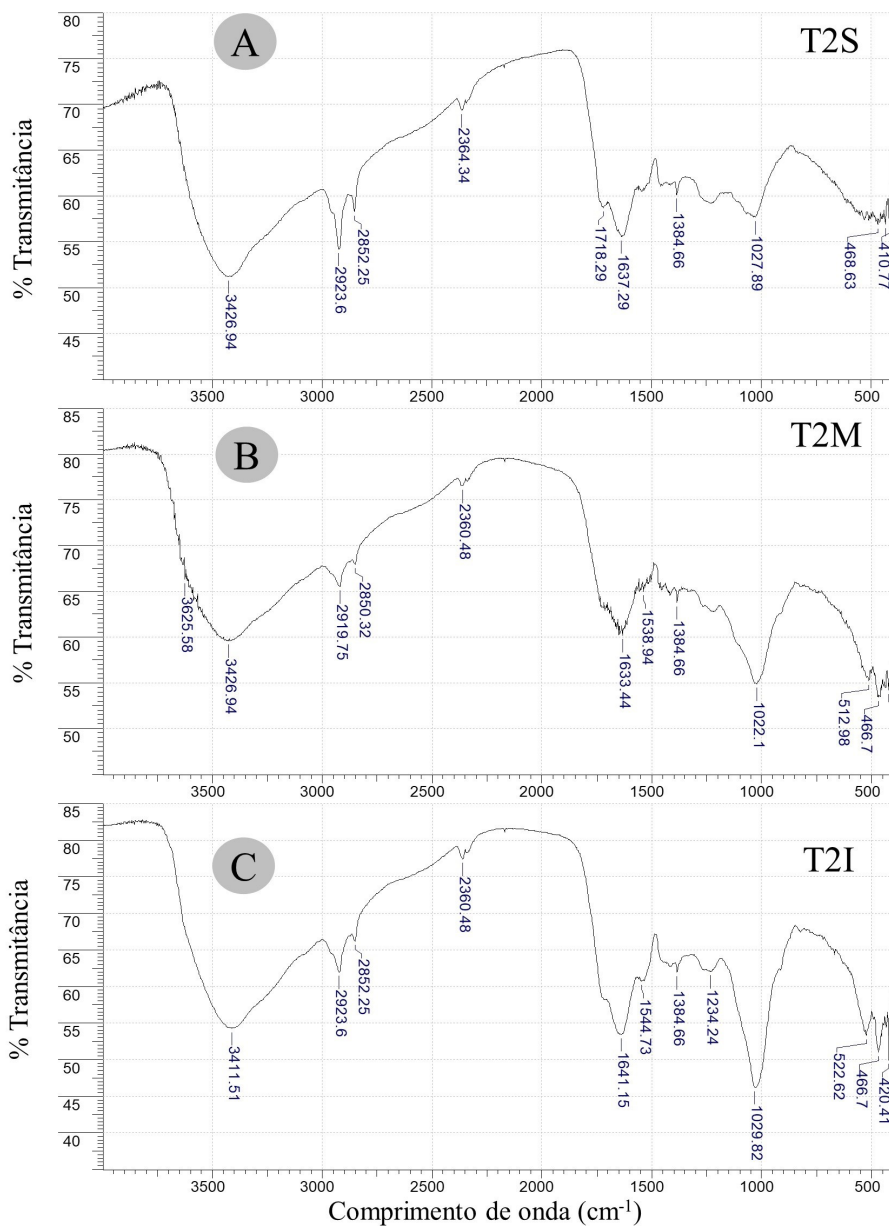


Figura 3. Espectros FTIR dos AH provenientes do horizonte A de solos do terço superior (A), terço médio (B) e terço inferior (C) da elevação, na toposequência do município de Manoel Urbano (T2), Acre.

FTIR = Transformada de Fourier. AH = Ácidos húmicos.

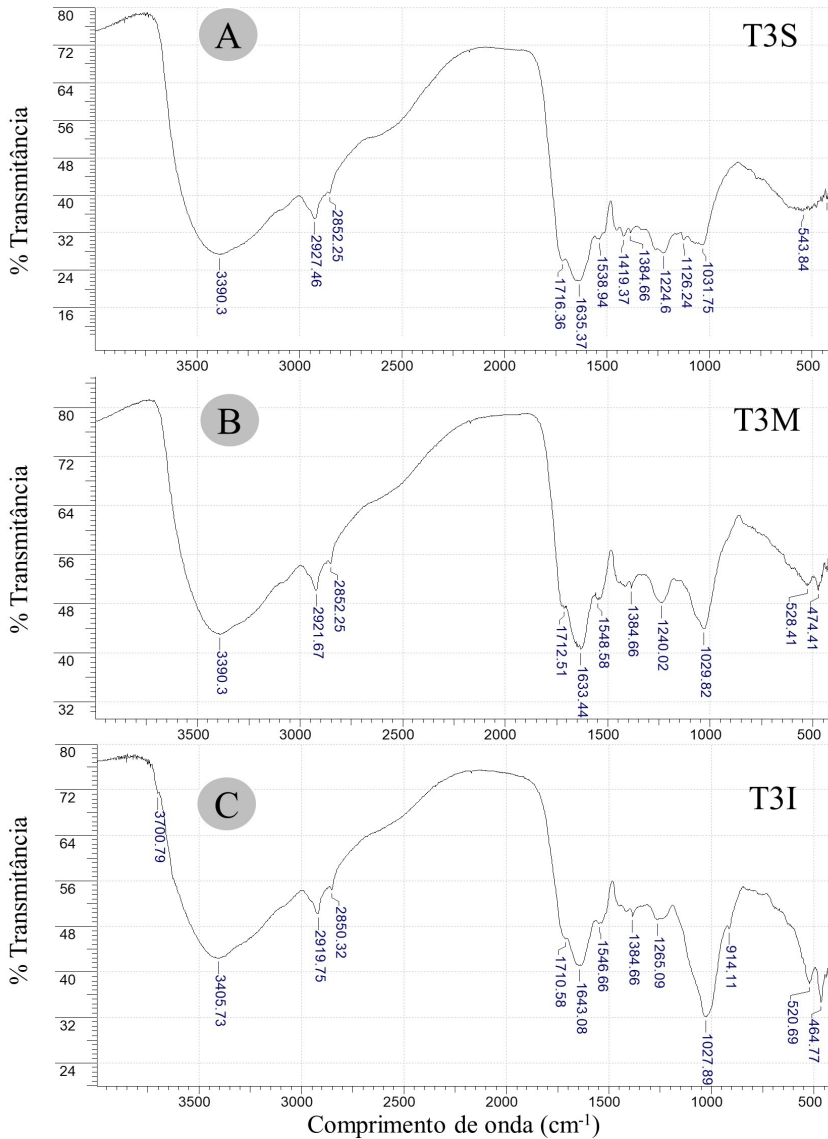


Figura 4. Espectros FTIR dos AH provenientes do horizonte A de solos do terço superior (A), terço médio (B) e terço inferior (C) da elevação, na toposequência do município de Feijó (T3), Acre.

FTIR = Transformada de Fourier, AH = Ácidos húmicos.

As principais diferenças espectrais encontram-se na região de impressão digital (*fingerprint*), localizada a partir de 1.800 cm^{-1} . Sendo assim, a banda localizada entre 1.720 cm^{-1} – 1.630 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico do grupo funcional C=O do COO^- , C=O cetônico e estiramento aromático do C=C (Figuras 2 a 4), além da deformação axial assimétrica do ânion carboxilato em ligação covalente com metal, referente à contribuição de amido, cetona ou quinona.

A banda de absorção mais acentuada entre 1.660 cm^{-1} – 1.630 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao aumento de duplas ligações conjugadas, indica maior condensação das moléculas, caracterizando um material mais humificado (Stevenson, 1994).

A banda de absorção próxima de 1.384 cm^{-1} aparece em todos os espectros, podendo ser decorrente da deformação O-H e estiramento C-O fenólico, estiramento simétrico COO^- , deformação de CH_2 e CH_3 , apresentando na topossequência 3 baixa intensidade de transmitância. Ainda na topossequência 3, picos em torno de 2.928 cm^{-1} , 1.628 cm^{-1} e 1.244 cm^{-1} e apenas um ombro em 1.720 cm^{-1} podem indicar a presença de ácidos húmicos mais evoluídos (Fontana, 2006).

A ocorrência de bandas na região de 1.250 cm^{-1} – 1.220 cm^{-1} , associada ao estiramento C-O, deformação O-H de COOH, parcialmente de estiramento C-O de aril éter, é mais evidente nas topossequências 2 e 3. De acordo com Piccolo e Stevenson (1982), *apud* Dias et al. (2009), a conversão de COOH para COO^- causa a perda de absorção na faixa próxima a 1.230 cm^{-1} .

Em trabalhos realizados sobre a caracterização dos ácidos húmicos com diferentes origens, Miikki et al. (1997), Santos Júnior (2003) e Ferreira (2008) atribuem a banda em torno de 1.030 cm^{-1} ao estiramento de C-O de polissacarídeos, além do estiramento Si-O devido a impurezas de minerais silicatados. Portanto, uma menor absorção na região dos espectros do perfil 1 da T2 e T3, presentes no terço superior de elevação, pode estar relacionada a condições mais favoráveis à decomposição da MOS, devido à melhor drenagem, gerando um maior consumo de carboidratos por parte dos microrganismos.

Os resultados obtidos por meio de análises de difração de raios X, para fração argila dos horizontes subsuperficiais provenientes dos mesmos perfis

e topossequências em Bernini et al. (2013a, 2013b), revelaram a presença dos minerais com maior predominância, como esmectita, mica e caulinita, além de quartzo e lepidocrocita, em proporções reduzidas e ausentes em algumas amostras, evidenciando que esses solos possuem baixo grau de desenvolvimento pedogenético.

As impurezas, similares às de esmectitas, foram constatadas no pico em torno de 1.020 cm^{-1} , deformação em 915 (AlAlOH) , absorção em 530 cm^{-1} – 430 cm^{-1} (regiões de sílica) (Russel; Fraser, 1994), comprovando a ineficiência da etapa de purificação, embora se tenha utilizado o tratamento com HF+HCl. Assim, esse padrão do espectro pode ser atribuído em parte à purificação ineficiente devido à forte interação entre a matriz mineral desses solos com a matéria orgânica, o que dificulta a remoção dos argilominerais (Pereira et al., 2021). Contudo, o tratamento com HF-HCl foi eficiente na remoção de minerais secundários como caulinita e gibbsita, apresentando espectros diferenciais antes e depois do processo de purificação dos ácidos húmicos (Benites et al., 1999).

Conclusões

No terço inferior da paisagem, tanto na topossequência 1 quanto na 2 há acúmulo dos teores de carbono orgânico total, enquanto na topossequência 3 o maior acúmulo foi observado no terço superior da paisagem.

A caracterização estrutural mediante FTIR mostrou um padrão molecular semelhante entre todos os AH estudados. Algumas diferenças foram observadas na intensidade das bandas de absorção, podendo indicar diferentes entornos químicos presentes nos ácidos húmicos, o que está relacionado com o processo de humificação ocorrido em cada perfil. No entanto, recomenda-se um estudo espectroscópico aliado à quimiometria para extrair maiores diferenças estruturais a partir de padrões de agrupamento.

Referências

- ACRE (Estado). Programa Estadual de Zoneamento Ecológico Econômico do Estado do Acre. **Zoneamento Ecológico-Econômico – ZEE/AC 2ª fase**. Rio Branco, AC: SECTMA, 2006. 1 CD-ROM.
- ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; FONTANA, A. Matéria orgânica e pedogênese. In: SANTOS, G. A.; SILVA, G. A.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 65-86.
- ANJOS, L. H. C.; SILVA, L. M.; WADT, P. G. S.; LUMBRERAS, J. F.; PEREIRA, M. G. **Guia de campo da IX Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos**. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 204 p.
- BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAFFER, C. E. R.; MARTIN-NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 3, p. 543-551, 1999.
- BERNINI, T. A. **Caracterização mineralógica, identificação das substâncias húmicas e quantificação do alumínio em solos da Formação Solimões - Acre**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Ciência do Solo) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- BERNINI, T. de A.; PEREIRA, M. G.; FONTANA, A.; ANJOS, L. H. C.; CALDERANO, S. B.; WADT, P. G. S.; MORAES, A. G. L.; SANTOS, L. L. Taxonomia de solos desenvolvidos sobre depósitos sedimentares da formação Solimões no estado do Acre. **Bragantia**, v. 72, n. 1, p. 71-80, 2013a.
- BERNINI, T. A.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. dos; PEREZ, D. V.; FONTANA, A.; CALDERANO, S. B.; WADT, P. G. S. Quantification of aluminium in soil of the Solimões Formation, Acre State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 6, p. 1587-1598, 2013b.
- BRASIL. Ministério das Minas e Energias. Departamento Nacional da Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL. **Folha SC. 19 Rio Branco**: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro: Divisão de Publicação, 1976. 464 p. (Levantamento de recursos naturais, 12).

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; SOBRINHO, N. M. B. B. Reações da matéria orgânica do solo. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Genesis, 1999. p. 69-89.

CANELLAS, L. P.; BERNER, P. G.; SILVA, S. G.; BARROS E SILVA, M.; SANTOS, G. A. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma toposequência no estado do Rio de Janeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 1, p. 133-143, 2000.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. de A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, 2001.

CAVALCANTE, L. M. **Relatório sobre a geologia do Estado do Acre**. Rio Branco, AC: SEMA: IMAC, 2006. Texto integrante do eixo recursos naturais do ZEE Fase II.

COULOMBE, C. E.; DIXON, J. B.; WILDING, L. P. Mineralogy and chemistry of Vertisols. In: AHMAD, N.; MERMUT, A. (Ed.). **Vertisols and technologies for their management**. Amsterdam: Elsevier Science, 1986. (Developments in soil science, 24).

DIAS, B. de O.; SILVA, C. A.; SOARES, E. M. B.; BETTIOL, W.; GUERREIRO, M. C.; BELIZÁRIO, M. H. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 4, p. 885-894, 2009.

FERREIRA, F. P. **Característica das substâncias húmicas extraídas do solo do manguezal de Pai Matos (Cananéia, SP, BR) e de marismas da Espanha (Galícia e Valência)**. 2008. 125 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

FONTANA, A. **Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica em solos do Brasil**. 2006. 60 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Ciência do Solo) – Programa de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

FONTANA, A. **Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no sistema brasileiro de classificação de solos**. 2009. 82 f. Tese (Doutorado em Ciências: Ciência do Solo) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

FREIXO, A. A.; CANELLA, L. P.; MACHADO, P. L. O. A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve-intra-agregado de dois Latossolos sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 2, p. 445-453, abr./jun. 2002.

GARCÍA, A. C.; SOUZA, L. G. A. de; PEREIRA, M. G.; CASTRO, R. N.; GARCÍA-MINA, J. M.; ZONTA, E.; BERBARA, R. L. L. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-10, 2016.

GARCÍA, A. C.; VAN TOL DE CASTRO, T. A.; SANTOS, L. A.; TAVARES, O. C. H.; CASTRO, R. N.; BERBARA, R. L. L.; GARCÍA-MINA, J. M. Structure–property–function relationship of humic substances in modulating the root growth of plants: a review. **Journal of Environmental Quality**, v. 48, n. 6, p. 1622-1632, 2019.

GHOSH, K.; SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. **Soil Science**, v. 129, n. 5, p. 266-276, May 1980.

HAYES, M. H.; SWIFT, R. S. Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water. **Advances in Agronomy**, v. 163, p. 1-37, 2020.

KONONOVA, M. M. **Materia orgánica del suelo**: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Barcelona: Oikos-tau, 1982. 364 p.

KUMADA, K. **Chemistry of soil organic matter**. Tokyo: Japan Scientific Societies, 1987. 241 p.

LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; DELARME LINDA, E. A.; ANJOS, L. H. C.; WADT, P. G. S. Fracionamento granulométrico e oxidável da matéria orgânica em solos sob pastagens no estado do Acre. In: SILVA, M. S.; ANJOS, L. H. C.; LUMBRERAS, J. F.; PEREIRA, M. G.; WADT, P. G. S. (Org.). **Pesquisas coligadas da IX Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos**: solos de formações sedimentares em sistemas amazônicos - potencialidades e demandas de pesquisa. Brasília, DF: Embrapa, 2019. V. 1. E-pub.

MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G. R. Matéria orgânica em solos desenvolvidos de rochas máficas no nordeste de Roraima. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 1, p. 53-60, 2009.

MIKKI, V.; SENESI, N.; HANNINEN, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. 2. Spectroscopic evaluation of humic acid structures. **Chemosphere**, v. 34, n. 8, p. 1639-1651, Apr. 1997.

NOVOTNY, E. H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas do solo sob diferentes sistemas de preparo**. 2002. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências: Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.

OLK, D. C.; BLOOM, P. R.; DE NOBILI, M.; CHEN, Y.; MCKNIGHT, D. M.; WELLS, M. J. M.; WEBER, J. Using humic fractions to understand natural organic matter processes in soil and water: Selected studies and applications. **Journal of Environmental Quality**, v. 48, n. 6, p. 1633-1643, 2019a.

OLK, D. C.; BLOOM, P. R.; PERDUE, E. M.; MCKNIGHT, D. M.; CHEN, Y.; FARENHORST, A.; HARIR, M. Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters. **Journal of Environmental Quality**, v. 48, n. 2, p. 217-232, 2019b.

PEREIRA, M. G.; FONTANA, A.; TAVARES, O. C. H.; LOSS, A.; SANTOS, O. A. Q.; GARCIA, A. C. Caracterização composicional e estrutural dos ácidos húmicos de solos de tabuleiros sob diferentes coberturas vegetais. **Revista Virtual de Química**, v. 13, n. 2, 2021.

PICCOLO, A.; STEVENSON, F. J. Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. **Geoderma**, v. 27, n. 3, p. 195-208, 1982.

RUSSEL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. In: WILSON, M. J. (Ed.). **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman & Hall, 1994. p. 12-67.

SAAB, S. da C.; MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação E4/E6: estudo de ácidos húmicos de Gleissolos por RMN de ^{13}C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 260-263, 2007.

SANTOS JÚNIOR, L. F. dos. **Estudo das frações obtidas no processo de extração alcalina de substâncias húmicas da turfa**. 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBREAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. de. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, A. L. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1982. p. 581-594.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1994. 496 p.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 3**. Madison: American Society of Agronomy, 1996. p. 1011-1020. (SSSA book series, 5).

TAN, K. H. Characterization of humic substance. In: TAN, K. H. **Humic matter in soil and the environment**. New York: Marcel Decker, 2003. 385 p.

YOEMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n. 13, p. 1467-1476, 1988.

Embrapa

Acre

Parceria



UFRRJ

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



PÁTRIA AMADA
BRASIL
GOVERNO FEDERAL