

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS PATO BRANCO
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

BARBARA ARRUDA NOGUEIRA

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE AMOSTRAS DE
SOLO SUBMETIDAS A TRATAMENTO TÉRMICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2014

BARBARA ARRUDA NOGUEIRA

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE AMOSTRAS DE
SOLO SUBMETIDAS A TRATAMENTO TÉRMICO**

Trabalho de conclusão de curso,
apresentado à Comissão de Diplomação do
curso de Bacharelado em Química Industrial
da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco,
como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Química industrial.
Orientadora: Dra. Larissa Macedo dos
Santos

Pato Branco – PR
2014

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE AMOSTRAS DE SOLO SUBMETIDAS A TRATAMENTO TÉRMICO** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **2.6/2013- B**.

Fizeram parte da banca os professores.

Prof. Dra. Larissa Macedo dos Santos

Prof Dr. Vanderlei Aparecido de Lima

Daiana Marafão

*"Ser feliz não é ter uma vida perfeita.
Mas usar as lágrimas para irrigar a tolerância.
Usar as perdas para refinar a paciência.
Usar as falhas para esculpir a serenidade.
Usar a dor para lapidar o prazer.
Usar os obstáculos para abrir as janelas da
inteligência."*

Augusto Cury

RESUMO

NOGUEIRA, A. Barbara. Caracterização espectroscópica de amostras de solo submetidas a tratamento térmico. 2014. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Química – Bacharelado em Química Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

A matéria orgânica do solo é um constituinte de grande importância para o desenvolvimento das plantas e micro-organismos. O aquecimento severo do solo é um fator que pode alterar as características da matéria orgânica do solo. Durante o aquecimento as propriedades do solo relacionadas com a matéria orgânica são alteradas, os microrganismos podem ser eliminados, entre outras características que também podem ser alteradas. A caracterização espectroscópica por meio do infravermelho com transformada de Fourier e a absorção de luz ultravioleta- visível permitem avaliar a matéria orgânica do solo sob o ponto de vista qualitativo. Deste modo o objetivo deste trabalho foi analisar amostras de ácido húmico extraídas de solo sob sistema de manejo plantio direto, em diferentes profundidades (0-5, 5-10 e 10-20 cm), após submetidas ao tratamento térmico (25, 100, 160 e 200 °C) por meio de análises espectroscópicas. Os resultados obtidos no presente trabalho podem ser considerados inovadores, uma vez que até o momento não foram relatados na literatura o estudo sobre tratamento térmico aplicado ao solo. Desta forma por meio da caracterização do ácido húmico por meio de infravermelho com transformada de Fourier foi possível observar que temperaturas acima de 100°C podem vir a influenciar a composição da matéria orgânica do solo. Nestas temperaturas verificaram-se que a intensidade dos picos e bandas diminuíram com o aumento da temperatura, provavelmente causado pela degradação parcial da matéria orgânica. Corroborando com estes resultados mostrou-se também que por meio de análise por espectroscopia de absorção de luz na região UV- Visível evidenciou-se que com o aumento da temperatura o grau de humificação diminui. Os conjuntos de dados foram tratados por quimiometria e estes, por meio de análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamentos hierárquicos (HCA), mostraram a separação das amostras em quatro grupos, de acordo com as temperaturas as quais foram submetidas.

Palavras- chave: Espectroscopia. Matéria orgânica. Tratamento térmico.

ABSTRACT

NOGUEIRA, A. Barbara. Spectroscopic characterization of the soil samples subjected to heat treatment. 2014. 49 f. Work Course Conclusion - Course in Chemistry - BS in Industrial, Chemistry, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2014.

The soil organic matter is a component of great importance for the development of plants and micro -organisms. Severe soil heating is a factor that can change the characteristics of soil organic matter. During heating the soil properties related organic matter are changed the microorganisms can be eliminated, among other characteristics that can also be changed. The characterization by infrared spectroscopy with Fourier transform and the absorption of ultraviolet-visible light to assess the soil organic matter from the point of view of quality, Thus the aim of this study was to analyze samples of humic acid extracted from soil under no-tillage management at different depths (0-5 , 5-10 and 10-20 cm) after subjected to heat treatment (25 , 100 , 160 to 200 ° C) by spectroscopic analysis. The results obtained in this work can be considered innovative , since so far have not been reported in the literature study on the heat treatment applied to the soil. Thus by means of the characterization of humic acid by Fourier transform infrared was observed that temperatures above 100 ° C may well influence the composition of soil organic matter. These temperatures it was verified that the intensity of peaks and bands decreased with increasing temperature, probably caused by the partial degradation of organic matter. Corroborating these results also showed that by spectroscopic analysis of light absorption in the UV-visible region it was observed that with increasing temperature decreases the degree of humification. The data sets were treated with chemo and these through principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) showed separation of the sample into four groups , according to the temperatures which were submitted .

Keywords: Spectroscopy. Organic matter. Heat treatment .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem ilustrativa de um sistema de plantio direto	21
Figura 2 - Representação dos principais tipos de vibrações moleculares que ocorrem com a absorção da radiação infravermelha	23
Figura 3 - Esquema simplificado de extração e purificação das substâncias húmicas do solo	28
Figura 4- Pastilha de KBr com amostra de ácido húmico para análise de FTIR	30
Figura 5 – Espectros de FTIR das amostras de ácidos húmicos coletadas na profundidade 5-10 cm	33
Figura 6 – Espectros de FTIR de todas as amostras de ácidos húmicos sob tratamento térmico	35
Figura 7- Gráfico de <i>scores</i> da PC1 <i>versus</i> PC2 <i>scores</i> para as amostras de ácido húmico submetidas ao tratamento térmico de 25, 100, 160 e 200 °C do intervalo de 3750 a 2750 cm ⁻¹	36
Figura 8- Dendrograma obtido das amostras de ácido húmico no intervalo de 3750 a 2750 cm ⁻¹ por HCA.....	37
Figura 9- Gráfico de <i>scores</i> da PC1 <i>versus</i> PC2 <i>scores</i> para as amostras de ácido húmico submetidas ao tratamento térmico de 25, 100, 160 e 200 °C do intervalo de 1824 a 1500 cm ⁻¹	38
Figura 10- Dendrograma obtido das amostras de ácido húmico no intervalo de 1824 a 1500 cm ⁻¹ por HCA.....	39
Figura 11- Gráfico da razão E ₄ /E ₆ das amostras de ácido húmico sob tratamento térmico, onde 1 (25 °C), 2 (100 °C), 3 (160 °C) e 4 (200 °C) nas profundidades 0-5, 5-10, 10-20 cm	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Definições para constituintes da MO do solo	17
Tabela 2– Razão E_4/E_6 das amostras de ácido húmico	39

LISTA ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácido Fúlvico
AH	Ácido Húmico
C	Carbono
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
HCA	Análise de agrupamentos hierárquico
HCl	Ácido Clorídrico
H	Hidrogênio
IHSS	Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas
KBr	Brometo de Potássio
MO	Matéria Orgânica
NaCl	Hidróxido de Sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
PCA	Ánálise dos Componentes Principais
PD	Plantio Direto
SH	Substâncias Húmicas
UV- Visível	Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 SOLO	14
3.1.1 Classificação do solo	14
3.2 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO	15
3.2.1 Fracionamento químico da matéria orgânica	16
3.2.2 Substâncias Húmicas	16
3.3 O EFEITO DO AQUECIMENTO NA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO ...	18
3.4 SISTEMA DE MANEJO DO SOLO	19
3.4.1 Plantio Direto	20
3.5 TÉCNICAS PARA ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO	21
3.5.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	22
3.5.2 Espectroscópica de absorção de luz UV- visível	23
3.6 ANÁLISE MULTIVARIADA	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 AMOSTRAS	26
4.2 CLIMA	26
4.3 TRATAMENTOS	26
4.4 PROFUNDIDADES	27
4.5 PREPARO DAS AMOSTRAS	27
4.5.1 Fracionamento químico da matéria orgânica	27
4.5.2 Secagem das amostras de ácido húmico à temperatura ambiente	28
4.5.3 Tratamento térmico das amostras de ácido húmico	28
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO	29
4.6.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	29
4.6.2 Espectroscópica de absorção de luz UV- visível	30
4.7 ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	32
5.1.1 Métodos espectroscópicos	32
5.1.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	32
5.1.2.1 Análise estatística PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de ácido húmicos submetidas ao tratamento térmico	34
5.1.2.2 Espectroscopia de absorção de luz no UV- Visível – Avaliação no grau de humificação	39
6 CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

A matéria orgânica (MO) do solo é uma mistura heterogênea e seu teor pode variar de 5 a 50 gkg⁻¹ nos horizontes minerais. É constituída de seres vivos e não vivos. Os vivos são as raízes de plantas e os organismos do solo, compondo aproximadamente 4% do total. Os seres não vivos representam a matéria macrorrgânica, formada de resíduos de plantas em decomposição (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011, p. 1).

A MO do solo é formada por diversos compostos, decorrentes do processo de humificação, resultando na formação de substâncias químicas que apresentam estruturas mais complexas e de menor estabilidade, definidas como substâncias humificadas e não humificadas (FONTANA, 2006, p. 11). As substâncias não humificadas são caracterizadas pelas proteínas e os produtos da sua decomposição, carboidratos, ácidos orgânicos, gorduras, ceras, entre outros. As substâncias humificadas estão relacionadas com a fertilidade do solo. São substâncias amorfas de coloração escura, constituído de uma variedade de estruturas e grupamentos funcionais (CUNHA et al., 2009, p. 1584).

As substâncias húmicas (SH) são obtidas através do método de fracionamento químico sendo assim constituídas por três frações de acordo com sua solubilidade, ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (SWIFT, 1996). São definidos como AF aqueles formados por grande quantidade de grupos funcionais oxigenados e solúveis em qualquer pH. Os AH são insolúveis em meio ácido e as huminas que representam a MO intimamente ligada à fração mineral do solo e assim sendo insolúvel em qualquer pH (CANELLAS et al., 2001, p. 1530).

A composição do AH no solo depende dos fatores de formação, composição, manejo do solo, aquecimento, entre outros. Quanto à influência da temperatura nas características da MO do solo, podemos destacar que durante o aquecimento as propriedades do solo relacionadas com a MO são alteradas, os microrganismos por serem seres vivos são mais sensíveis ao aquecimento,

com isso têm limites relativamente baixos, sendo que temperaturas altas são consideradas letais.

Quando a MO do solo é submetida ao aquecimento, muitas das substâncias contidas nela são liberadas em forma de óxidos, remanescendo os carbonatos, que frequentemente apresentam reação alcalina (BATISTA; REISSMANN; SOARES, 1997, p. 62). As propriedades físicas, químicas e microbiológicas relacionadas a MO do solo são mais susceptíveis a serem alteradas por aquecimento (DEBANO, 1989, p. 58).

Do ponto de vista agrônômico a MO está diretamente ligada à fertilidade do solo, uma vez que o aquecimento degrada a MO, inferindo negativamente sobre a fertilidade e a produtividade agrícola, gerando um solo “pobre” em nutrientes para o crescimento das culturas.

Devido as frequentes alterações que podem ocorrer na MO do solo, esta tornou-se nos últimos anos o principal alvo de estudo na ciência do solo e para caracterizá-la algumas técnicas espectroscópicas tem sido frequentemente utilizadas. Dos métodos espectroscópicos, destacamos o infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) o qual é útil na caracterização de grupos funcionais oxigenados e a absorção de luz ultravioleta- visível (UV- Visível) a qual permite analisar o grau de humificação da MO do solo.

Deste modo o objetivo deste trabalho foi analisar amostras de ácido húmico extraídas de solos sob sistema de manejo plantio direto, em diferentes profundidades (0-5, 5-10 e 10-20 cm), após submetidas ao tratamento térmico (25, 100, 160 e 200°C) por meio análises espectroscópicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi analisar amostras de ácido húmico extraídas de solos sob sistema de manejo plantio direto e integração lavoura-pecuária, nas camadas (0-5, 5-10 e 10-20 cm), depois de submetidas á tratamento térmico (25, 100, 160 e 200 °C) por meio de análises espectroscópicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fracionar o solo por meio do fracionamento químico da MO sugerido pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS).
- Caracterizar as amostras de AH após tratamento térmico por meio de FTIR e absorção de luz UV- visível.
- Aplicar a análise quimiométricas nos conjuntos de dados para auxiliar a interpretação dos dados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SOLO

O solo é o corpo natural da superfície terrestre, é uma mistura de compostos minerais e orgânicos, constituídos pela ação de agentes físicos, químicos e biológicos (MILLIOLI, 2009, p. 20).

É formado principalmente por minerais, proporção que pode variar dependendo do tipo de solo em média 5% de MO (MEURER, 2010, p. 17).

Os solos são constituídos de três fases: líquida (água com substâncias dissolvidas), gasosa (ar que preenche o espaço aéreo do solo) e sólida (composto principalmente por minerais), está associado à MO (MARTINS, 2009, p. 24).

3. 1.1 Classificação do solo

Os solos são classificados a partir dos dados morfológicos, físicos, químicos, e mineralógicos do perfil que o representa. O solo analisado nesse trabalho é classificado como Latossolo (EMBRAPA, 2009, p. 83). Os Latossolos são solos minerais, não- hidromórficos, muito profundos (raramente sua espessura é inferior a um metro), tem sequencia de horizontes A, B e C pouco diferenciadas, geralmente escuras no A, vivas no B e mais claras no C.

Frequentemente os Latossolos são solos bastante evoluídos, resultantes de fortes modificações no seu material constituinte, (EMBRAPA, 2009, p. 83) estáveis e submetidos ao processo mecânico, alterações ou desintegrações nas rochas superficiais. Por essas razões são bastante pobres em nutrientes necessários as culturas, com fertilidade química geralmente baixa, entretanto

com propriedades físicas muito favoráveis ao crescimento de plantas e à produção agrícola (AZEVEDO; BONUMÁ, 2004, p. 609).

Os Latossolos são solos de cor vermelha, alaranjada ou amarela, muito porosos, com textura variável e apresentam baixa capacidade de troca de cátions e teores de óxidos de ferro (FAVORETTO, 2007, p. 59).

Em geral, são solos fortemente ácidos, com baixa saturação por bases, típicos das regiões equatoriais e tropicais, mas ocorrendo também em zonas subtropicais. Normalmente são encontrados em relevo plano, embora possam ocorrer em áreas mais acidentadas (EMBRAPA, 2009, p. 84).

3.2 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

A definição sobre MO do solo é muito conceituada em inúmeras referências na literatura científica existindo muitas semelhanças em sua abordagem. Dessa forma, optou-se por destacar algumas que melhor apropriam a este trabalho.

A MO do solo é resultado da degradação biológica de plantas e animais, uma mistura de compostos em vários estágios em decomposição, sendo assim, de suma importância para o desenvolvimento das plantas, microorganismos e essencial para a qualidade e produtividade dos solos agrícolas (STEVENSON, 1994, p. 1).

A MO funciona como um reservatório de nutrientes do solo, pois nela encontram-se presentes os microrganismos que participam dos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes, proporcionando maior eficiência na capacidade das plantas em reter esses nutrientes no solo (STEVENSON, 1994, p. 1).

“A agregação da MO ao solo reforça a sua estrutura física e biológica, acarretando maior eficiência na capacidade das plantas em absorver os nutrientes” (FAVORETTO, 2007, p. 19).

Os principais constituintes da MO são: Carbono (52-58%), oxigênio (O) (34-39%), hidrogênio (H) (3,3-4,8%) e nitrogênio (N) (3,7-4,15%) (MEURER, 2010, p. 60).

A MO do solo pode ser dividida em componentes húmicos e não-húmicos. Segundo (Forgerini, 2012, p. 32) as substâncias não húmicas, são proteínas e produtos da sua decomposição como carboidratos, ácidos orgânicos, gorduras, ceras, entre outros. Esses componentes formam entre 10 e 15% da quantidade total de MO do solo. As SH compreendem a maior porção da MO do solo, compondo uma fração estável e um produto de intensa transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa e polimerização dos compostos orgânicos. Formam entre 85 e 90% da MO do solo possuindo decomposição relativamente mais lenta (CANELLAS et al., 2001, p. 1530).

3.2.1 Fracionamento químico da matéria orgânica

Devido a sua heterogeneidade, a MO tem sido fracionada para estudos mais detalhados, procurando separar frações homogêneas quanto à natureza, função e dinâmica, em três grupos, cada um deles nas suas diferenças de solubilidade a pH alcalino ou ácido (RODRIGUES, 2007, p. 28).

Com o propósito de facilitar a caracterização da MO, o fracionamento químico separa as frações da MO do solo. Consistem na extração de SH do solo, obtendo três principais componentes (AH, AF e huminas) levando em consideração as propriedades de solubilidade de cada fração em diferentes pH (CANELLAS et al., 2001, p. 1530).

Os solos minerais, os componentes orgânicos e inorgânicos estão associados, sendo assim indispensável primeiramente separá-los a fim de estudá-los mais detalhadamente.

Para tal procedimento, utiliza-se o método sugerido pela IHSS (SWIFT, 1996).

3.2.2 Substâncias Húmicas

As SH ou fração estável constituem um grande número de compostos orgânicos formados no ambiente, atuam como um reservatório de nutrientes e mantém o equilíbrio do solo (MARTINS, 2009, p. 30). São de alta importância ambiental, substâncias extremamente complexas, de coloração escura, que aumentam a retenção de calor pelo solo promovendo a germinação de sementes e o desenvolvimento de raízes, alto peso molecular e correspondem à quase totalidade da MO do solo (FORGERINI, 2012, p. 33).

As SH são os componentes mais estáveis da MO representando até 80% do C presente no solo (SANTOS, 2006, p. 22). As SH são consideradas o estágio final da evolução dos compostos de C no solo, sendo assim, os componentes mais recalcitrantes da MO do solo (STEVENSON, 1994).

Por serem constituídas por variedade de compostos orgânicos, podem apresentar estruturas variadas, normalmente apresentando grupos funcionais comuns, principalmente fenólicos e carboxílicos (SARGENTINI et al., 2001, p. 339).

As SH são divididas em três constituintes principais: AF, AH e huminas (MEURER, 2010, p. 64) (Tabela 1). Os AF são a fração solúvel sob qualquer valor de pH, os AH consistem na fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído e as huminas consistem na fração que não é solúvel em qualquer condição de pH e sofre poucas modificações por não serem separadas da fração mineral do solo (CANELLAS; SANTOS, 2005, p. 11).

Tabela 1 – Definições para constituintes da MO do solo

Termos	Definição
SH	Substâncias de coloração escura, compreendem a maior porção da MO do solo, fração estável, estrutura complexa e indefinida. São resultados da decomposição de vegetais e animais.
AH	Maior massa molar, maior conteúdo de carbono, fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído.
AF	Menor massa molar, maior solubilidade, maior conteúdo de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, fração solúvel sob qualquer valor de pH.
Humina	Fração que não é solúvel em qualquer condição de pH e sofre poucas modificações por não ser separada da fração mineral do solo.

Fonte: Adaptado de MEURER (2010).

Para a caracterização da MO do solo, primeiramente, é realizado o fracionamento do solo seguido da liofilização dos AH, estabelecida pela IHSS (SWIFT, 1996). Este procedimento (fracionamento químico, que será discutido a seguir) é usado para facilitar a análise da MO do solo mais humificada.

3.3 O EFEITO DO AQUECIMENTO NA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

A MO atua como o principal reservatório de nutrientes para as plantas que são liberados durante a decomposição, resultando uma eficiente fonte constante de nutrientes que mantém perdas por lixiviação em níveis baixos (DEBANO, 1990, p. 151).

A baixa temperatura de ignição da MO do solo tem sido estudada para temperaturas que variam de 100 a 500°C. O aquecimento do solo resulta principalmente na destilação dos compostos voláteis, ocorrendo perdas apreciáveis em temperaturas que variam abaixo de 100°C até 200°C. Estes aquecimentos são responsáveis pela remoção de 85% da MO do solo (HOSKING, 1938, p. 383).

O fogo afeta significativamente as propriedades do solo já que a MO, localizada perto ou na superfície do solo é rapidamente queimada. As modificações que a MO sofre com o aquecimento afetam várias propriedades microbiológicas e químicas. Com isso alguns nutrientes são volatilizados e perdidos durante o aquecimento (DEBANO, 1990, p, 151).

Em ambientes onde a temperatura raramente se aproximam de 38°C os nutrientes contidos na MO do solo são reciclados por processo de decomposição biológica e a umidade é suficiente para sustentar a atividade microbiana ativa (microrganismos decompõem a MO lentamente liberando nutrientes essenciais para as plantas). Durante um aquecimento severo, várias transformações irreversíveis ocorrem na MO do solo (DEBANO, 1990, p. 152).

Quando a MO do solo é submetida ao aquecimento, muitas das substâncias contidas nela são liberadas em forma de óxidos, remanescendo os carbonatos, que frequentemente apresentam reação alcalina (BATISTA; REISSMANN; SOARES, 1997, p. 62).

Uma série de transformações físicas e químicas da MO do solo são afetadas durante a combustão. Primeiramente, a umidade livre é vaporizada quando a temperatura se aproxima de 100°C. A lignina e hemicelulose começam a se degradar a temperaturas entre 130 e 190°C. Quando são atingidas temperaturas abaixo de 280°C, a lignina e a hemicelulose já perderam 35% do total do peso. As reações que ocorrem abaixo de 200°C são endotérmicas (reações que necessitam a absorção de calor) e as superiores a 280°C são exotérmicas (reações que produzem calor). Acima de 1000°C, o C é consumido na superfície rapidamente (DEBANO, 1990, p. 152).

As propriedades físicas, químicas e microbiológicas relacionadas a MO do solo são mais susceptíveis de serem alterado por aquecimento. Diversas características do solo, por exemplo, estrutura, capacidade de troca de cátions, disponibilidade de nutrientes e atividade microbiológica, são altamente dependentes da MO, que começa a ser alterada quimicamente quando aquecida a 200°C e é completamente destruída quando atinge 450°C (DEBANO, 1989, p. 58). Propriedades físicas como o teor de argila, durante um aquecimento, são raramente afetadas, exceto na superfície do solo imediato durante um incêndio muito intenso (DEBANO, 1990, p. 153)

3.4 SISTEMA DE MANEJO DO SOLO

Os sistemas de manejos por adotarem várias técnicas de cultivos causam intenso revolvimento do solo, causando a degradação e redução do conteúdo da MO e destruição de agregados (SPOHR, 2007, p. 22), que podem influenciar nas propriedades do solo. Assim antes de estabelecer um sistema de cultivo é preciso estipular qual manejo será adequado para cada tipo de

solo, pois este quando passa a ser cultivado, pode sofrer degradação em seus atributos físicos, químicos e biológicos.

O manejo dado ao solo é uma prática simples e indispensável ao bom desenvolvimento das culturas para proporcionar alta produtividade, porém práticas de preparo inadequadas podem influenciar no conteúdo da MO, conseqüentemente sendo responsáveis pela diminuição de húmus, alterando as características primárias do solo e assim provocando o decaimento da produção das culturas (EMBRAPA..., 2013b).

Dentre os sistemas de manejo existentes, o estudado neste trabalho será: plantio direto (PD).

3.4.1 Plantio Direto

O PD é um sistema conservacionista, solos preparados sob sistema de PD, acumulam na sua superfície material orgânico, aumentando assim os teores de MO do solo.

O sistema de PD é visto como uma prática sustentável que preserva solo e água tem contribuído para reduzir diversos problemas causados pela forma tradicional de manejo do solo. Neste sistema não ocorre o revolvimento do solo, o plantio é realizado sobre a palha aumentando assim a conversação e atividade biológica do solo (Figura 1). É caracterizado pela manutenção, durante o ano todo, de plantas em desenvolvimento e de raízes vivas (EMBRAPA..., 2013a).



**Figura 1 - Imagem ilustrativa de um sistema de plantio direto
Fonte: (EMBRAPA..., 2013a).**

O PD compreende um conjunto de técnicas integradas que visa melhorar as condições ambientais (água, solo, clima) e para isso três princípios básicos devem ser respeitados no cultivo: menor tráfego, cobertura permanente (morta e viva) e a rotação de culturas. O solo com o sistema de PD é visto como um solo rico em MO, ou húmus, com nutrientes e sua temperatura é mantida estável. O Brasil é líder em produção agrícola utilizando o sistema de PD (EMBRAPA..., 2013a).

3.5 TÉCNICAS PARA ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

Vários métodos analíticos são utilizados para o estudo da MO do solo, dentre estas, destacamos as técnicas espectroscópicas, a FTIR o qual é útil na

caracterização de grupos funcionais oxigenados e a absorção de luz UV-Visível a qual permite analisar o grau de humificação da MO do solo.

O estudo espectroscópico vem sendo utilizados para fornecer informações a respeito da caracterização do C orgânico do solo, o envolvendo na sua maioria os AH, por isso vêm sendo objeto de estudos mais detalhados pela capacidade de expressar as transformações ocorridas nos solos (FONTANA, 2006, p. 20).

3.5.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A região de interesse para a espectroscopia é a compreendida entre 4000-400 cm^{-1} (STEVENSON, 1994).

A FTIR é uma ferramenta que permite estudar sobre a natureza química, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais que contêm O, a presença de proteínas e carboidratos, e a eficiência do processo de purificação da amostra quanto a contaminantes como argilas, metais e sais (STEVENSON, 1982).

FTIR baseia-se na absorção na região do infravermelho, em comprimentos de onda característico, que é causada por movimentos rotacionais e vibracionais de diversos grupos moleculares e ligações químicas existentes numa molécula, fazendo com que cada ligação química vibre numa faixa espectral específica que vai refletir o ambiente químico de inserção de cada grupo de átomo analisado (STEVENSON, 1994).

Dois tipos fundamentais de vibrações moleculares podem ser destacados (Figura 2): O estiramento, onde os átomos vibram no mesmo eixo, variando a distância entre eles e a deformação, em que a posição dos átomos em vibração mudam em relação ao eixo de ligação (STEVENSON, 1994).

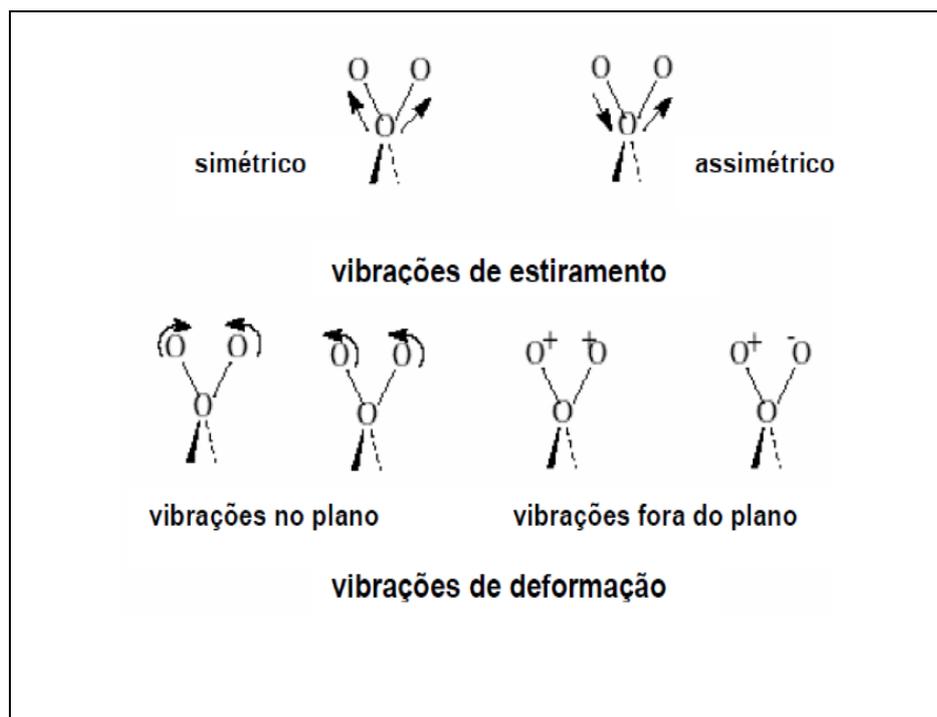


Figura 2 - Representação dos principais tipos de vibrações moleculares que ocorrem com a absorção da radiação infravermelha
 Fonte: (STUART, 1996).

Através dessa técnica podem-se obter informações das SH tais como, grupos funcionais carboxílicos, amina, carbonila, hidroxila, alcoóis, componentes aromáticos, alifáticos e outros (SOLOMON et al., 2005, p. 115).

A FTIR tem sido amplamente usada para a pesquisa de SH e tem proporcionado uma compreensão sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais contendo O nas SH (STEVENSON, 1994).

Para avaliação dos espectros, são observadas as posições das bandas de absorção na região espectral do infravermelho e a intensidade dessas bandas, as quais podem ser usadas para confirmar a existência de determinados grupos funcionais e obter informações sobre a estrutura química existente na MO do solo.

3.5.2 Espectroscópica de absorção de luz UV- visível

A espectroscopia na região de UV- Visível envolve transições eletrônicas é usada, principalmente, para determinar a relação E_4/E_6 (razão entre as absorvâncias em 465 e 665 nm). De acordo com (Stevenson, 1994) esta razão é usada para indicar o grau de humificação da MO do solo, sua aromaticidade e o grau de condensação dos núcleos aromáticos.

Quando a razão E_4/E_6 apresenta uma razão baixa indica constituintes aromáticos mais humificados, razão alta, significa estruturas alifáticas menos humificadas, assim quanto menor a razão maior o grau de condensação dos AH (STEVENSON, 1994).

Segundo (Stevenson, 1994) a baixa razão E_4/E_6 está diretamente relacionada com o aumento da massa molecular e a condensação dos C aromáticos, e é inversamente relacionada à quantidade de grupos alifáticos.

Essa relação é amplamente utilizada na caracterização de SH, o que levou a ser motivo de controvérsia na literatura. (Chen et al., 1977, p. 357) demonstraram que a relação E_4/E_6 está relacionada com o tamanho das SH, porém os estudos de (Kononova et al., 1966) indicam que essa relação apresenta compostos com maior quantidade de cadeias alifáticas, e baixos valores indicam a presença de compostos com cadeia aromática, apresentando correlação negativa com o aumento de estruturas aromáticas. De acordo com (Landgraf; Rezende, 1997) AH extraídos de diferentes regiões geográficas ou de diferentes origens não-pedogênicas não podem ser comparados para esta relação em razão de sua dependência sobre o conteúdo de cinzas, pH e constituintes.

3.6 ANÁLISE MULTIVARIADA

A estatística multivariada aplicada à química é frequentemente utilizada no tratamento de dados analíticos (NETO; MOITA 1998). Essa área da quimiometria aperfeiçoa ferramentas computacionais que permitem examinar os resultados obtidos por meio de análises espectroscópicas, a fim de

corroborar a existência de semelhanças entre as amostras que, por sua vez, correspondem às similaridades na composição química (CORREIA; FERREIRA 2007).

Os métodos estatísticos multivariados consideram as amostras e as variáveis em seu conjunto, possibilitando retirar informações complementares que a análise univariada não consegue evidenciar. Um dos objetivos na utilização da quimiometria é reduzir a representação dimensional dos dados, arranjando-os em uma estrutura que simplifique a visualização de todo o conjunto de dados (MOURA, et al., 2006).

As duas técnicas de análise multivariada mais conhecidas são a análise de agrupamentos hierárquico (HCA) e a análise de componentes principais (PCA).

HCA e PCA possibilitam a visualização gráfica de todo o conjunto de dados, mesmo quando o número de amostras e variáveis é elevado. A HCA busca agrupar as amostras que são semelhantes entre si, baseando-se na similaridade dos participantes de um mesmo grupo e nas diferenças entre os membros de grupos diferentes. A representação gráfica obtida é chamada de dendrograma, um gráfico bidimensional independentemente do número de variáveis do conjunto de dados, permitindo a visualização das distâncias entre as amostras ou variáveis (MOITA; MOITA 1998). Neste diagrama, a escala varia de zero (amostras sem similaridades) a um (amostras similares) (PANERO; SILVA 2008).

A utilização da PCA destina-se reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados originais, conservando a maior quantidade de variância possível. O novo conjunto de variáveis, denominadas componentes principais, são ortogonais entre si e, desse modo, não correlacionadas (CHRISTIE, 1995). A PCA decompõe uma matriz de dados brutos representado em duas matrizes, uma *scores* e a outra *loadings*, cujos eixos são componentes principais nos quais os dados são projetados (PANERO; SILVA 2008 e CORREIA; FERREIRA 2007). Os *scores* são as projeções das amostras na direção das componentes principais, a medida que *loadings* são os cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável original (FERREIRA; MONTANARI; GAUDIO 2002). O estudo conjunto dos *scores* e *loadings* possibilita ainda estimar o domínio de cada variável em cada amostra (PANERO, et al., 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS

As amostras de solo cedidas referem-se a um experimento de Integração Lavoura-Pecuária, que vem sendo executado por doutorandos do Programa de Pós-Graduação em Agronomia- PPGAG. As amostras foram coletas na propriedade do Sr. Caetano Pacheco, localizada no município de Abelardo Luz-SC. O solo analisado é classificado como Latossolo, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos da Embrapa (EMBRAPA, 2009, p. 83). Latossolos são solos minerais, não- hidromórficos, muito profundos (raramente sua espessura é inferior a um metro), tem sequencia de horizontes A, B e C pouco diferenciados.

4.2 CLIMA

O clima da região apresenta estações térmicas, com média do mês mais quente (fevereiro) de 23,2 a 25,8 °C e média do mês mais frio (julho) de 11, 3 a 13,0 °C. A precipitação pluviométrica total anual pode variar de 1.790 a 2.280mm, com o total anual de dias de chuva entre 118 e 146 dias (GOULART, 2006, p. 20). A classificação climática segundo Köeppen é Cfa, subtropical úmido.

4.3 TRATAMENTOS

As amostras de solo utilizadas neste trabalho foram coletadas de uma área cultivada em PD e com Integração Lavoura-Pecuária.

4.4 PROFUNDIDADES

As profundidades avaliadas foram de 0-5, 5-10 e 10-20 cm.

4.5 PREPARO DAS AMOSTRAS

4.5.1 Fracionamento químico da matéria orgânica

A extração de SH foi realizada conforme a metodologia sugerida pela IHSS (SWIFT, 1996). Inicialmente, para a realização da extração, foram pesados 20g da amostra de solo e adicionados 200 mL da solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ a estas amostras, as quais foram deixadas durante uma hora sob agitação. Em seguida as amostras foram deixadas em repouso por 4 horas, para separar o sobrenadante do resíduo por decantação. O sobrenadante é o extrato 1 de AF. Em seguida adicionou-se 200 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, permanecendo em agitação por 4 horas. Após este período deixou-se em repouso durante 16 horas para separar o sobrenadante do resíduo por decantação. Centrifugou-se o sobrenadante, por 10 minutos para a eliminação da argila. Em seguida i acidificou-se o sobrenadante com 8 mL da solução HCl 6 mol L⁻¹ até pH 1-2 sob agitação constante deixando em repouso por mais 12 horas, para decantação. Retirou-se o sobrenadante, que é o extrato 2 do AF, e o precipitado (fração do AH) foi transferido para um frasco de resíduo, levado à estufa (40 °C) pra retirar o excesso de líquido, depois foi congelado e liofilizado (Figura 3).

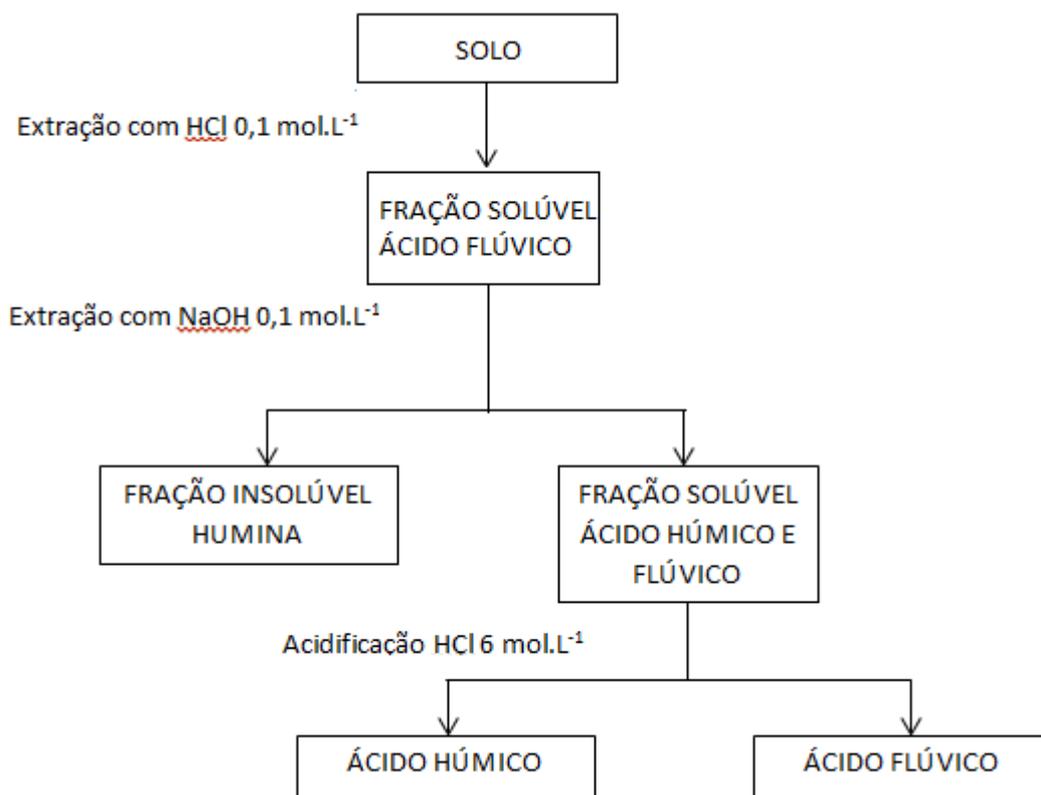


Figura 3 - Esquema simplificado de extração e purificação das substâncias húmicas do solo

4.5.2 Secagem das amostras de ácido húmico à temperatura ambiente

Foram pesado aproximadamente 2g de cada amostra de AH, transferidas para um vidro relógio e deixadas secar à temperatura ambiente (± 25 °C) cobertas por um papel alumínio (com pequenos furos), depois de secas as amostras foram trituradas com o auxílio de um almofariz e pistilo e peneiradas em peneiras de 2 mm de malha para posteriormente serem realizadas análises de FTIR e UV- Visível.

4.5.3 Tratamento térmico das amostras de ácido húmico

Após a liofilização dos AH, estes foram pesados e transferidos para uma cápsula de porcelana e posteriormente acondicionadas em estufa e expostas à temperatura de 100 °C durante 1 hora e meia. Após o tratamento térmico as amostras foram transferidas para um dessecador para obterem sua temperatura ambiente e pesadas novamente e a diferença entre o peso inicial e final corresponde a massa perdida. Depois de secas e pesadas, as amostras foram trituradas com o auxílio de um almofariz e pistilo e peneiradas em peneira de 2mm de malha. Foi feito o mesmo procedimento para as demais temperaturas 160 e 200 °C.

As análises foram realizadas em uma estufa Medclave mod. 1, no Laboratório de Bioquímica, pertencente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO

Após o fracionamento químico e o tratamento térmico as amostras de AH foram caracterizadas usando as seguintes técnicas espectroscópicas: absorção de luz no UV- visível e FTIR.

4.6.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros foram obtidos a partir de 64 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} , empregando pastilhas de KBr (1,5 mg de amostra : 150 mg de KBr). As análises foram realizadas em duplicatas. (Figura 4).



Figura 4- Pastilha de KBr com amostra de ácido húmico para análise de FTIR

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier, pertencente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco.

4.6.2 Espectroscópica de absorção de luz UV- visível

As análises espectroscópicas de absorção de luz UV- visível foram feitas seguindo a metodologia de (CHEN, 1977) em quadruplicatas utilizando 2 mg de AH em 10 mL de NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, ajustadas para pH 8. Após preparadas, as soluções foram embrulhadas com papel alumínio e armazenadas em geladeira por 24 horas.

As leituras de absorbâncias foram realizadas nos comprimentos de onda de 465 nm (E_4) e 665 nm (E_6).

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 40, pertencente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco.

4.7 ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

Os resultados obtidos por meio das técnicas espectroscópicas foram tratados estatisticamente por meio PCA e HCA, utilizando o software Pirouette versão 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA). O pré-processamento dos dados utilizado neste trabalho foram o auto escalonamento, onde cada variável é centrada na média e dividida pelo seu desvio padrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A utilização dos métodos espectroscópicos propiciou um conjunto importante de resultados, os quais em conjunto puderam fornecer informações importantes a cerca da influencia da temperatura nas características da MO do solo em estudo.

5.1.1 Métodos espectroscópicos

5.1.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os experimentos de FTIR foram realizados com objetivo de obter informações sobre a composição de grupos funcionais e avaliar as diferenças ou semelhanças entre os espectros dos AH das amostras que foram submetidos aos diferentes tratamentos térmicos (Figura 5).

A partir dos espectros pode-se observar que os mesmos apresentaram similaridade quanto aos picos e bandas, porém pode-se observar uma diferença em relação às intensidades dos picos e bandas. Desta forma para facilitar a visualização optou-se por apresentar apenas os espectros referentes a camada de 5-10 cm de cada temperatura. Realizou-se o ajuste da linha de base nos espectros.

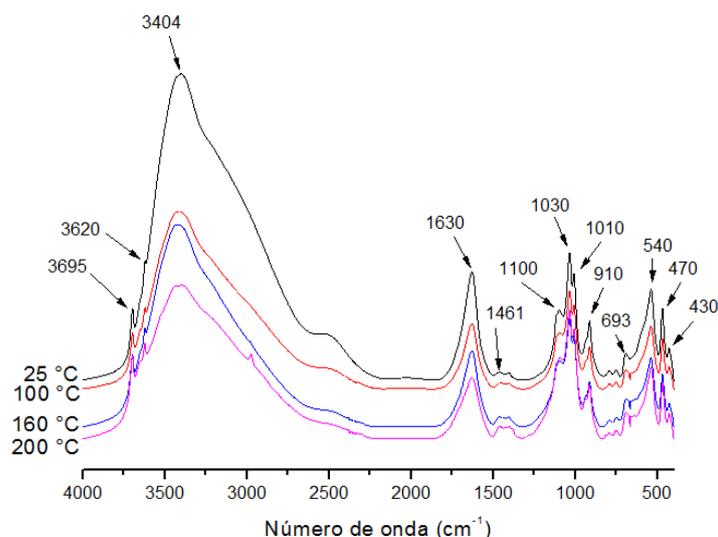


Figura 5 – Espectros de FTIR das amostras de ácidos húmicos coletadas na profundidade 5-10 cm

As intensidades dos espectros seguiram uma linearidade, tendo uma maior intensidade a amostra que não foi submetida ao tratamento térmico (25 °C) e a amostra submetida ao tratamento de 200 °C obtive uma menor intensidade, essa diferença pode ser atribuído ao aquecimento severo, pois durante o aquecimento as propriedades do solo relacionadas com a MO são alteradas relacionadas com a MO podem ser alteradas, pode ter havido degradação parcial da matéria orgânica do solo submetida ao tratamento térmico severo.

Os espectros de FTIR apresentaram regiões típicas da caulinita, com picos bem definidos em 1100, 1010 e 900 cm^{-1} (RUSSEL, 1987) (Figura 5).

Em todos os espectros de FTIR foram observados uma banda intensa e larga na região de alta frequência, entre 3600 a 3070 cm^{-1} , atribuída a vibrações de estiramento O-H de H ligado a grupos OH e, possivelmente, estiramento N-H, comprovando a presença abundante de grupos OH nos AH (NAKANISHI, 1962).

A presença de pico na região de 3695 cm^{-1} também foi observados em todos os espectros, indicando deformação axial de O-H em caulinita (RUSSEL, 1987).

De acordo com (Russel, 1987) o pico 3620 cm^{-1} é característico de deformação axial de O-H em caulinita e gibbsita.

Observou-se uma banda de absorção em 1630 cm^{-1} em todos os espectros, que pode ser atribuída a presença do íon carboxilato (deformação axial assimétrica) e vibrações de C=C em grupos aromáticos e vibrações C=O de grupos COO^- (carboxilato) (CANELLAS, et al., 2001). Por outro lado, na região 1420 a 1400 cm^{-1} , aparece uma absorção relativamente fraca que pode ser correspondente a deformação axial simétrica do ânion carboxilato, (RICCA, et al., 1993).

Foi observado em todos os espectros um ombro na região 1100 cm^{-1} , que pode ser atribuída à deformação angular de O-H em gibbsita (RUSSEL, 1987).

Também está presente em todos os espectros um sinal de absorção centrado em 1030 cm^{-1} , que pode ser atribuído à presença de carboidratos nas amostras de AH (CANELLAS, et al., 2001).

O pico que pode ser atribuído à deformação angular de O-H em gibbsita e caulinita foi constatado em todos os espectros em 1010 cm^{-1} de acordo com (RUSSEL, 1987).

A região entre 900 à 500 cm^{-1} , geralmente é atribuída a presença de impureza minerais, tais como caulinita, quartzo e montmorilonita (BLOOM; LEENHEER, 1989). O pico que representa a deformação angular de O-H em caulinita e gibbsita foi constatado em todos os espectros em 540 cm^{-1} de acordo com (RUSSEL, 1987).

O pico em 470 cm^{-1} foi observado em todos os espectros e pode ser atribuído à presença de goethita e o pico em 430 cm^{-1} à presença de gibbsita (RUSSEL, 1987).

5.1.2.1 Análise estatística PC1 *versus* PC2 para as amostras de ácido húmicos submetidas ao tratamento térmico

Na figura 6 são mostrados todos os espectros de FTIR. A partir desta observou-se similaridade entre os mesmos, quanto a posição dos picos e bandas, porém uma diferença quanto a intensidade dos mesmos entre as amostras. Deste modo, a fim de determinar se a separação discreta entre os espectros das amostras submetidas às diferentes temperaturas 25, 100, 160 e 200°C, são significativas, fez a análise estatísticas destes dados por meio da PCA e HCA.

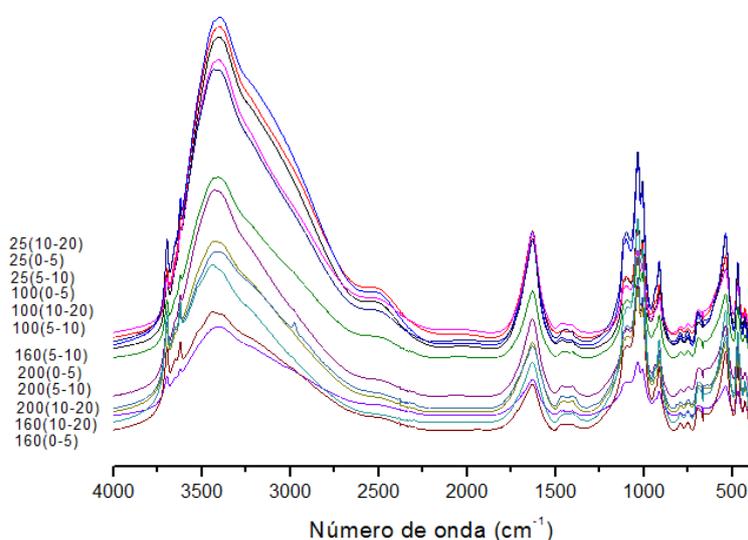


Figura 6 – Espectros de FTIR de todas as amostras de ácidos húmicos sob tratamento térmico

Para a análise estatística separou-se o espectro em dois intervalos. O primeiro compreende a faixa de 3750 a 2750 cm^{-1} e o segundo de 1824 a 1500 cm^{-1} . Estes foram escolhidos de acordo com a diferença visual observada por meio dos espectros para as amostras e de acordo com os parâmetros relatados na literatura. Por exemplo, (Chefetz, et al., 1996) e (Castilhos, et al., 2008) relataram que a região entre 1696 e 1530 cm^{-1} caracteriza os grupos aromáticos, e a região entre 3000 e 2800 cm^{-1} os grupos alifáticos. Deste modo, a escolha destas faixas espectrais permitirá inferir sobre a influência da temperatura nas características alifáticas e aromáticas das amostras de solo.

Na figura 7 encontra-se o gráfico referente à análise de PCA. Para esta análise estatística foi utilizado apenas o de 3750 a 2750 cm^{-1} , o qual refere-se a uma banda larga e intensa atribuída a vibrações de estiramento O-H de H ligado a grupos OH e, possivelmente, estiramento N-H, , deformação axial de O-H em caulinita e gibbsita. Com base nessa banda, observou-se por meio dos espectros (Figura 6), uma separação distinta das amostras. O tratamento térmico pode ter influenciado nas características desses grupos funcionais ou até degradado parte da matéria orgânica do solo.

A partir da PCA, observou-se uma nítida separação entre as amostras de 25 e 100°C em relação às de 160 e 200 °C segundo a PC1 (98,6%). Contudo segundo a PC2 (0,9%) observou-se apenas uma tendência de separação entre as amostras de 25 e 160°C das amostras de 100 e 200°C, a qual é insignificante visto a representatividade percentual (0,9%).

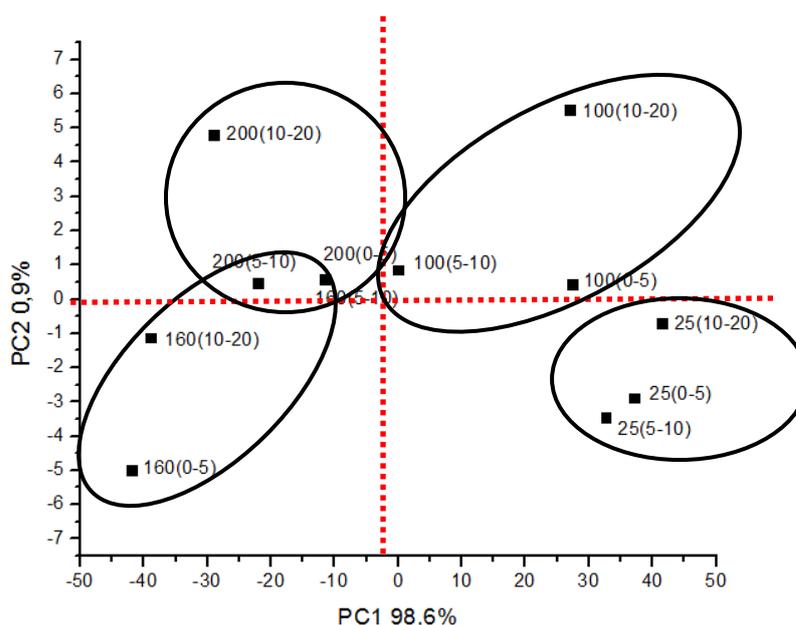


Figura 7- Gráfico de scores da PC1 versus PC2 scores para as amostras de ácido húmico submetidas ao tratamento térmico de 25, 100, 160 e 200 °C do intervalo de 3750 a 2750 cm^{-1}

Corroborando com os resultados obtidos por meio da PCA para o intervalo de 3750 á 2750 cm^{-1} tem-se o resultado obtido pela HCA (Figura 8),

onde pode-se observar uma maior similaridade entre as amostras de 200(0-5) e 200(5-10), 160(0-5) e 160(10-20), 100(0-5) e 100(10-20), 25(0-5) e 25(5-10) quando comparadas com as demais.

Pela HCA foi possível observar a mesma tendência de separação entre as amostras conforme as temperaturas as quais foram submetidas, contudo igualmente na PCA observou-se maior proximidade entre as amostras 160(5-10) e 100(5-10), talvez este possa ser justificado pelo fato das mesmas terem sido coletadas na mesma profundidade.

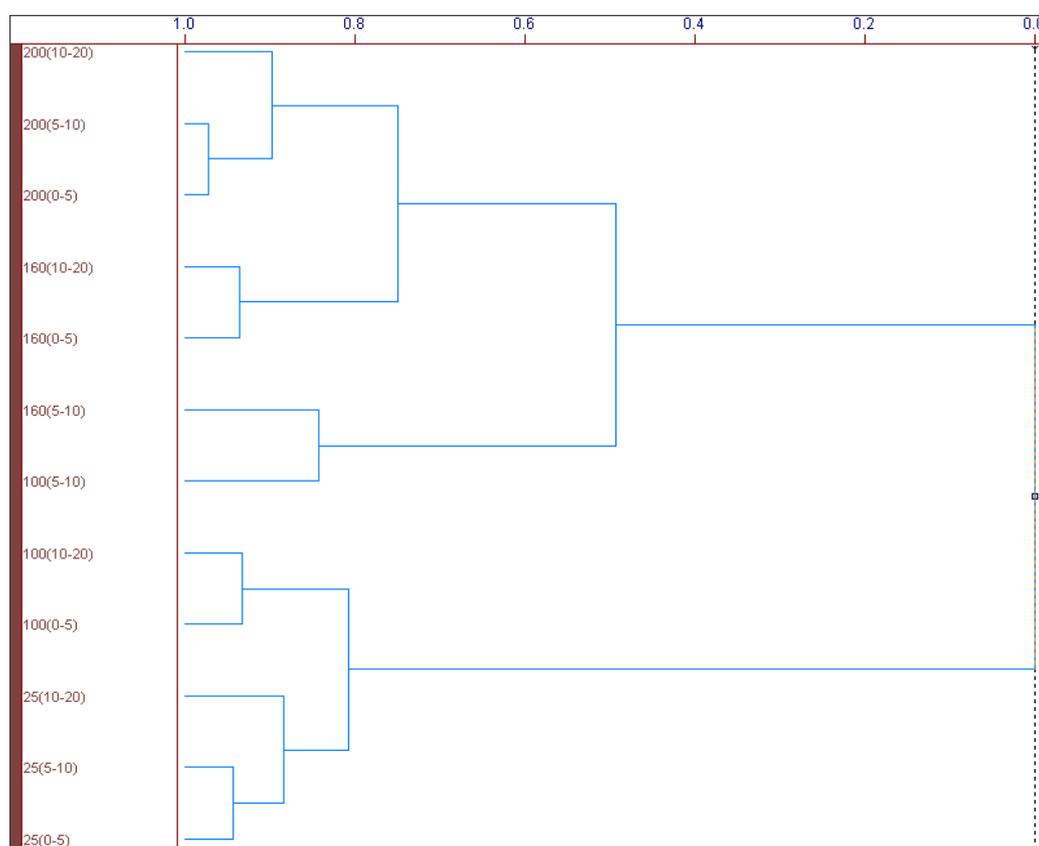


Figura 8- Dendrograma obtido das amostras de ácido húmico no intervalo de 3750 a 2750 cm^{-1} por HCA

Na figura 9 é mostrado o gráfico de PCA, para o intervalo de 1824 a 1500 cm^{-1} . Esse refere-se a uma banda atribuída a presença do íon carboxilato (deformação axial assimétrica). A partir dos resultados é possível observar que as amostras de AH diferem significativamente entre si, separando-se em quatro

grupos, conforme as temperaturas que as amostras foram submetidas, assim podemos inferir que o tratamento térmico pode influenciar as características da MO a partir da avaliação dessa região do espectro.

Por meio da Figura 9 observa-se uma nítida separação das amostras submetidas a 25 e 100°C em relação às amostras submetidas a 160 e 200 °C segundo a PC1 (99,5%). Contudo a separação observada segundo a PC2 apresenta apenas 0,5% dos dados, desta forma estatisticamente pode ser desconsiderada.

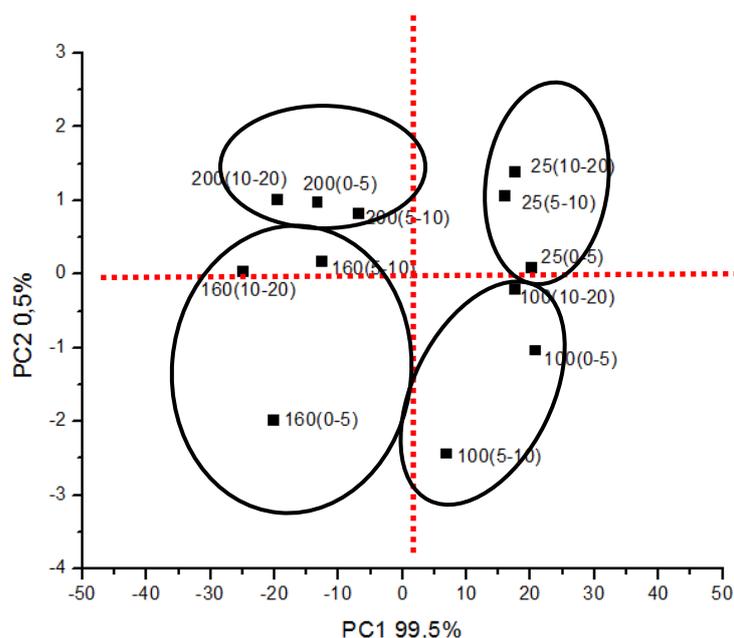


Figura 9- Gráfico de scores da PC1 versus PC2 scores para as amostras de ácido húmico submetidas ao tratamento térmico de 25, 100, 160 e 200 °C do intervalo de 1824 a 1500 cm^{-1}

Corroborando com os resultados obtidos por meio da PCA para o intervalo de 1824 a 1500 cm^{-1} tem-se o resultado de HCA (Figura 10). Onde foi possível observar a separação das amostras em dois grandes grupos sendo um grupo referente às amostras submetidas a temperaturas de 160 e 200 °C e o segundo grupo referente às amostras submetidas a temperaturas de 100 e 25 °C.

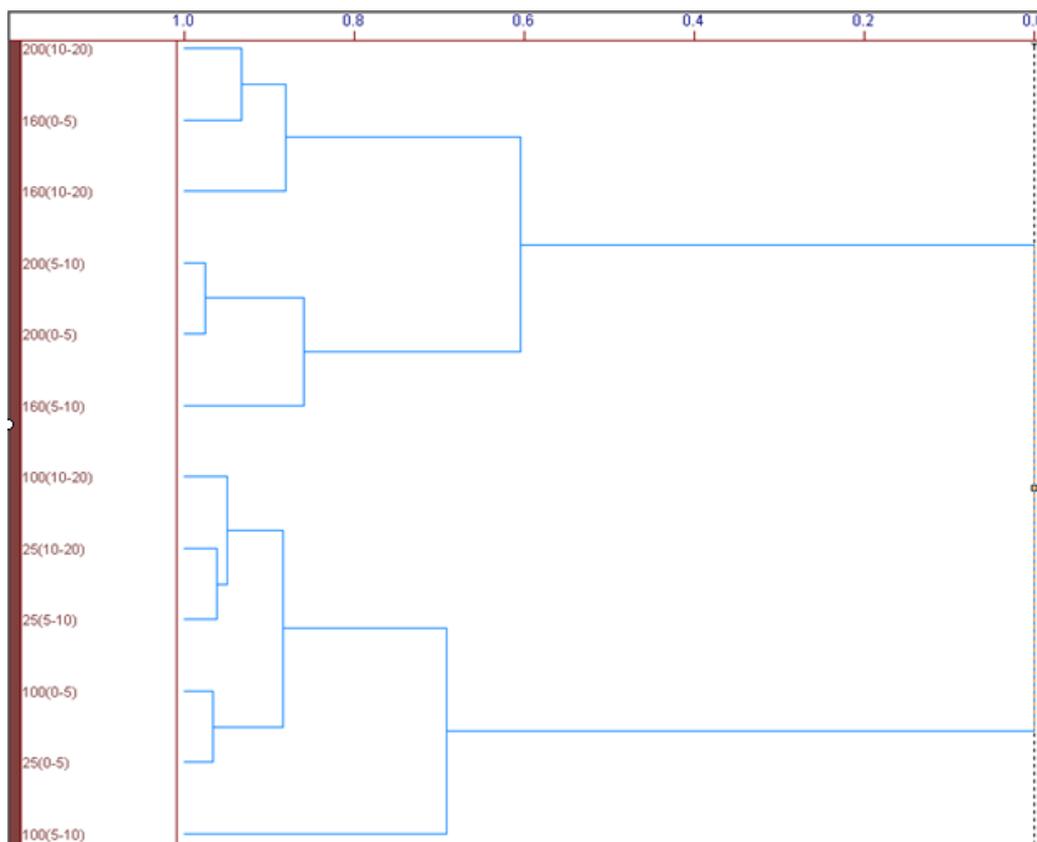


Figura 10- Dendrograma obtido das amostras de ácido húmico no intervalo de 1824 a 1500 cm^{-1} por HCA

5.1.2.2 Espectroscopia de absorção de luz no UV- Visível – Avaliação no grau de humificação

Os resultados obtidos através da análise por espectroscopia de absorção de luz UV- visível dos AH são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2– Razão E_4/E_6 das amostras de ácido húmico			
Amostras	Temperaturas (°C)	Profundidade (cm)	E_4/E_6
1	25	0-5	2,40±0,01
2	25	5-10	4,00±0,01
3	25	10-20	4,10±0,02
4	100	0-5	4,70±0,02
5	100	5-10	9,30±0,02
7	160	0-5	4,60±0,02
8	160	5-10	8,70±0,02
9	160	10-20	11,00±0,01

Amostras	Temperaturas (°C)	Profundidade (cm)	E ₄ /E ₆
11	200	5-10	5,00±0,01
12	200	10-20	11,50±0,01

n=4

A partir dos resultados mostrados na Tabela 2, pode-se observar que a razão E₄/E₆ difere significativamente entre si. A razão variou de 2,4±0,01 á 11,5±0,01.

As amostras de AH secas a temperatura de 25 °C de todas as camadas (0-5, 5-10 e 10-20 cm) e as submetidas a 100, 160 e 200 °C somente da camada (0-5 cm) apresentaram valores para a razão E₄/E₆ dentro da faixa esperada para AH extraídos de solos, que, segundo (Kononova, 1982), devem ser menores que 5,0. Este valor sugere que essas amostras de AH apresentam uma maior condensação estrutural, ou seja, maior número de estruturas aromáticas em comparação a estruturas alifáticas, em decorrência de um alto grau de humificação (SILVERSTEIN, et al, 1994). Resultados semelhantes foram encontrados por (Canellas, et al, 2000), que avaliou AH do composto de resíduos sólidos urbanos. No entanto nas profundidades de 5-10 e 10-20 cm para as amostras submetidas a 100, 160 e 200 °C apresentaram um alto valor da razão E₄/E₆ indicando uma maior presença de estruturas alifáticas do que aromáticas (KONONOVA, 1982). Pode-se relacionar essa diferença da razão com a mudança de temperatura que as amostras de AH foram submetidas.

Com isso pode-se observar que os valores encontrados no trabalho são similares ao comparado com a literatura, diversos autores relatam que a relação E₄/E₆ pode ser influenciada por diversos tipos de vegetação, composição da MO, formação do ambiente (hidromorfismo e oligotrofismo) que preservam o material vegetal e retardam a humificação (LANGRAF; REZENDE, 1997).

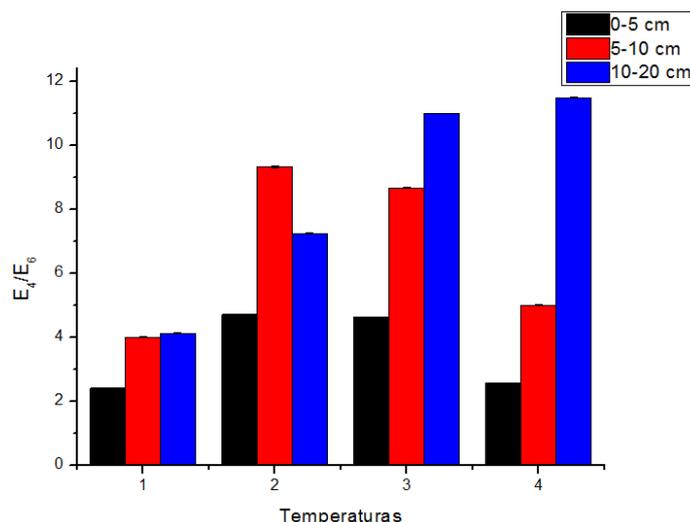


Figura 11- Gráfico da razão E_4/E_6 das amostras de ácido húmico sob tratamento térmico, onde 1 (25 °C), 2 (100 °C), 3 (160 °C) e 4 (200 °C) nas profundidades 0-5, 5-10, 10-20 cm

A partir dos resultados da razão E_4/E_6 das amostras de ácido húmico submetidos aos tratamentos térmicos (Figura 11) pode-se observar que para as temperaturas de 25 °C, 160 °C e 200 °C ocorre uma variação gradual da razão E_4/E_6 com a profundidade.

As amostras de AH que foram submetidas ao tratamento térmico de 25 °C, 160 °C e 200 °C apresentaram maior grau de humificação na camada superficial (0-5 cm) e sub superficial (5-10 cm), ou seja, menor valor da razão. Segundo Stevenson (1994) valores menores indicam aumento do peso molecular e maior condensação dos C aromáticos. Para as amostras que foram submetidas a essas temperaturas, conforme aumenta a profundidade ocorre uma diminuição da humificação da MO do solo.

Pode-se observar que na profundidade de 10-20 cm ocorre um crescimento linear da razão E_4/E_6 , onde a razão aumentou de 4,1 à 11,5.

Para as amostras submetidas a temperatura de 100 °C os valores não apresentam uma relação entre a razão E_4/E_6 e o aumento da profundidade. Deste modo, segundo Saab e Martin-Neto (2007) apesar dessa técnica apresentar uma simplicidade no procedimento experimental, essa deve ser utilizada em conjunto com outras técnicas para se obter resultados mais confiáveis, uma vez que a mesma apresenta resultados bastante contraditórios.

6 CONCLUSÃO

Os espectros de FTIR foram muito semelhantes entre si, observando os mesmos picos e bandas para as amostras, contudo intensidades distintas. Para as amostras que foram submetidas a temperatura maior que 100°C, observou-se uma diminuição na intensidade dos espectros, com isso pode-se concluir que a temperatura influenciou a estrutura MO. Todavia somente após a aplicação de tratamento estatístico foi possível inferir sobre a significância desta variação e diferença amostras entre si.

As análises estatísticas, PCA e HCA, dos resultados obtidos por meio de FTIR permitiram observar diferenças significativas entre as amostras submetidas aos diferentes tratamentos térmicos, e similaridade entre as amostras submetidas às mesmas temperaturas.

As amostras foram agrupadas de acordo com suas características intrínsecas. Quatro grupos foram formados segundo as análises por PCA. A componente que mais foi significativa na separação das amostras foi a PC1, tanto para o intervalo entre 3750 a 2750 cm^{-1} e 1824 a 1500 cm^{-1} . Deste modo, podemos concluir que tanto as características alifáticas quanto as características aromáticas da matéria orgânica do solo, foram influenciadas pela temperatura. Pode-se inferir que as altas temperaturas, 160 e 200°C, podem degradar parcialmente a matéria orgânica do solo, diminuindo assim as intensidades dos picos nas faixas espectrais entre 3750 a 2750 cm^{-1} e 1824 a 1500 cm^{-1} .

Os valores da razão E_4/E_6 das amostras de AH variaram de $2,4 \pm 0,01$ a $11,5 \pm 0,01$, e que apenas as amostras de AH secas a temperatura de 25 °C de todas as camadas (0-5, 5-10 e 10-20 cm) e as submetidas a 100, 160 e 200 °C somente da camada (0-5 cm) apresentaram valores para a razão E_4/E_6 dentro da faixa esperada para AH. Com isso pode-se concluir que um aquecimento realmente altera as propriedades do solo relacionadas com a estrutura da MO.

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, Antonio de C.; BONUMÁ, Angélica S. Partículas coloidais, dispersão e agregação em latossolos. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 32, n. 2, p. 609-617, mar-abr. 2004.

BATISTA, Antonio C.; REISSMANN, Carlos B.; SOARES, Ronaldo V. Efeitos da queima controlada sobre algumas propriedades químicas do solo em um povoamento de *Pinus taeda* no município de Sengés- PR. **Floresta**, v. 27, p. 59-70. 1997.

BLOOM, P. R.; LEENHEER, J. A. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: HAYES, M. H. B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R. L.; SWIFT, R. S. (Ed.). **Humic substances: II**. In search of structure. New York: J. Wiley, 1989. p. 410-446.

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 topossequência no Estado do Rio de Janeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, p. 133-143. 2000.

CANELLAS, Luciano P.; SANTOS, Gabriel de A.; RUMJANCEK, Victor M. et al. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, dez. 2001.

CANELLAS, Luciano P.; SANTOS, Gabriel A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes. 309 f. 2005.

CASTILHOS, R. M. V.; DICK, D. P.; CASTILHOS, D. D.; MORSELLI, T. B. A. G.; et al. Distribuição e caracterização de substâncias húmicas em vermicompostos de origem animal e vegetal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 32, p. 2669-2675, 2008.

CHEFETZ, B.; HATCHER, P.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**. v. 25, p. 776-785, 1996.

CHEN, Y.; SENESI, Nicola; SCHNITZER, Morris. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v. 41, p. 352-358. nov. 1977.

CHRISTIE, O. H. J. Introduction to multivariate methodology, an alternative way? **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 29, p. 177-188, 1995.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**. v. 30, p. 481-487, 2007.

CUNHA, Tony J. F.; BASSOI, Luís H.; SIMÕES, Marcelo L. et al. Ácidos húmicos em solo fertirrigado no vale do São Francisco. **Revista Brasileira da Ciência do Solo**, v. 33, p. 1583-1592, 2009.

DEBANO, Leonard F. Effects off ire on chaparral soils in Arizona and Califórnia and postfire management implications. In: **Symposium on Fire and Watershed Management** (1988: Sacramento). Proceedings. Gen Tech. Rep., U.S.D.S. Forest Service, Berkeley, PSw- 109, 1989, p. 55-62.

DEBANO, Leonard F. The effect off ire on soil properties. In: **Symposium on Management and Productivity of Westero-Montane Forest Soils, Boise, ID**. April 1990. 6p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA
Plantio diretoa

Disponível em:

<http://www.agrosustentavel.com.br/downloads/sistema_plantio_direto.pdf>.

Acesso em: 19 jul. 2013, 00:01

_____. **Cultura do Algodão no Cerrado- Manejo de Solosb**

Disponível em:

<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoCerrado/solos.htm>>. Acesso em: 19 jul. 2013, 00:16

_____. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro, 2009. 412p.

FAVORETTO, Célia M. **Caracterização da matéria orgânica humificada de um Latossolo Vermelho distrófico através da espectroscopia de fluorescência induzida por laser**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

FERREIRA, M. M.C.; MONTANARI, C. A.; GAUDIO, A. C. Seleção de variáveis em QSAR. **Química Nova**. v. 25, p. 439, 2002.

FORGERINI, Daniely. **Obtenção e caracterização de biofertilizantes a partir de técnicas de compostagem sólida**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências- Química analítica) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2012.

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

GOULART, Manoela C. da S. **Avaliação e propostas de sustentabilidade produtiva no “Assentamento Roseli Nunes” – Município de Abelardo Luz em Santa Catarina**. 2006, 61 f. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HOSKING, J. S. Ignition at low temperatures of organic matter in soils. **Journal of Agricultural Science**, v. 38, p. 393-400. Jul. 1938.

KONONOVA, Marieiia Mikhaaeilovna; NOWAKOWSKI, T. Z.; NEWMAN, A. C. D. **Soil organic matter: its nature, its role in soil formation and in soil fertility**. 2. ed. Moscou: Pergamon Press, 1966. 544p.

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

LANDGRAF, Maria D.; REZENDE, Maria O. O. Physicochemical characterization of humic acids extracted from vermicomposting obtained by animal manure. **Ciência e Cultura**, v. 49, p. 117-120, 1997.

MARTINS, Talita. **Caracterização mineralógica e da matéria orgânica do solo por técnicas espectroscópicas e DRX**. 2009. 179 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.

MEURER, Egnon J. **Composição da fase sólida orgânica do solo**. In: **Fundamentos da química do solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf LDTA, 2010, p. 266.

MILLIOLI, Váleria. S. **Avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo**. 2009. 200 f. Tese (Tese de doutorado-Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.

MOITA. N. J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**. v 21, p 467-469, 1998.

MOURA, M. C. S; LOPES, A. N.; MOITA, G. C.; NETO, J. M. M. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. **Química Nova**. v. 29, p. 429-435, 2006.

NAKANISHI, K. **Infrared absorption spectroscopy**. Tokyo: Nankondo, 1962. 233p.

NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**. v. 21, p. 467, 1998.

PANERO, F. S.; SILVA, H. E. B. Application of exploratory data analysis for the characterization of tubular wells of the North of Brazil. **Microchemical Journal**. v. 88, p. 194–200, 2008.

PANERO, F. S.; VIEIRA, M. F. P.; CRUZ, A. M. F. MOURA, M. F. V.; SILVA, H. E. B. Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. **Eclética Química**. v. 32, p. 33-40, 2009.

PRIMO, Dario C.; MENEZES, Rômulo S. C.; SILVA, Tácio da O. Sustâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v. 7, n. 5, p. 1-13, 2011.

RICCA, G.; FEDERICO, L.; ASTORI, C. & GALLO, R. Structural investigations of humic acid from leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis. **Geoderma**, v. 57, p. 263-274, 1993.

RODRIGUES, Pedro M. dos S. M. **Estudo sobre a matéria orgânica dissolvida na Albufeira do Caldeirão**. 2007. 265 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 2007.

RUSSEL, J. D. In **A handbook of determinative methods in clay mineralogy**; Wilson, M.J., ed.; Blackie & Sons: London, England, 1987, ch. 4.

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

SANTOS, Larissa M. dos. **Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2006.

SARGENTINI, Ézio J.; ROCHA, Julio C.; ROSA, André H. et al. Substâncias húmicas aquáticas: Fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 339-344, jun- set. 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSELER, G. C.; MORRIL, T. C.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5th ed., Guanabara Koogan S. A: Rio de Janeiro, 1994.

SPOHR, Renato B. **Influencia das características físicas do solo nas perdas de água por escoamento superficial no sul do Brasil e Uruguai**. 2007. 105 f. Tese (Tese de doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Rio Grande do Sul, 2007.

SOLOMON, Dawit.; LEHMANN, Johannes.; KINYANGI, James. et al. Carbon K-Edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon

speciation in soils. **Soil Science Society of American Journal**. Madison, v. 69, n. 1, p. 107-119, jan. 2005.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**: Genesis, composition, reactions. 2. ed. New York: John Wiley e Sons, 1994. 512p.

STEVENSON, F. J. **Húmus chemistry**: Genesis, composition, reactions. New York: John Wiley e Sons Inc, 1982. 443p.

STUART, Barbara. **Modern infrared spectroscopy**: Analytical chemistry by open learning. New York: John Willey, 1996, 179p.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L.; PAGE, A. L.; HELMKE, P. A.; LOEPPERT, R. H.; SOLTANPOUR, P. N.; TABATABAI, M. A.; JOHNSTON, C. T.; SUMNER, M. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. p. 1011-1020. (Soil Science Society of America Book Series, 5. Part 3. Chemical Methods).