

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS FRANCISCO BELTRÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL:  
ANÁLISE E TECNOLOGIA AMBIENTAL

LORENI TERESINHA ESPANIOL

**FRACIONAMENTO QUÍMICO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS  
HÚMICAS EXTRAÍDAS DE SOLOS SUBMETIDOS A PLANTIO DIRETO COM E  
SEM TERRACEAMENTO**

FRANCISCO BELTRÃO/PR

2022

**LORENI TERESINHA ESPANIOL**

**FRACIONAMENTO QUÍMICO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS  
HÚMICAS EXTRAÍDAS DE SOLOS SUBMETIDOS A PLANTIO DIRETO COM E  
SEM TERRACEAMENTO**

**CHEMICAL FRACTIONATION AND CHARACTERIZATION OF HUMIC  
SUBSTANCES EXTRACTED FROM SOIL SUBMITTED TO NO-TILL PLANTING  
WITH AND WITHOUT TERRACEMENT**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental  
da Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná.

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Thalita Grandó  
Rauen

**Coorientador:** Prof. Dr. Fabrício Luiz Fanta

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



LORENI TERESINHA ESPANIOL

**FRACIONAMENTO QUÍMICO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS  
EXTRAÍDAS DE SOLOS SUBMETIDOS A PLANTIO DIRETO COM E SEM TERRACEAMENTO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Meio Ambiente.

Data de aprovação: 19 de dezembro de 2022.

Dra. Thalita Grando Rauen, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Elisete Guimaraes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Jorge Luiz Mattias, Doutorado - Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 19/12/2022.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela força a mim concedida nesta trajetória.

Ao meu marido e toda minha família, pelo apoio neste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Thalita Grando Rauen, pelas orientações, confiança e conhecimento compartilhado como orientadora.

Ao Prof. Dr. Fabrício Luiz Faita, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, pelo apoio nas análises de caracterização, interpretação dos resultados e, a coorientação neste trabalho.

A Eduarda Ghellere Scherer, pelo apoio laboratorial na extração das substâncias húmicas.

Ao Laboratório de Análises de Solos UTFPR/IAPAR - Pato Branco, pelas análises de macronutrientes e micronutrientes.

Ao Programa de Demanda Social (DS) da CAPES, regulamentada pela Portaria nº 76, de 14 de Abril de 2010 da CAPES e pela Instrução Normativa nº 09/2020, de 20 de julho de 2020 da PROPPG - UTFPR.

Ao edital CP 01/2017 Programa da Rede Paranaense de Apoio a Agropesquisa e Formação Aplicada Fundação Araucária / Seti / Senar-PR. Coordenadora Dinéia Tessaro.

Pelo aporte financeiro para reagentes, pelo edital - CP 01/2017 Programa da Rede Paranaense de Apoio a Agropesquisa e Formação Aplicada Fundação Araucária / Seti / Senar-PR.

Ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia, laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados pelas análises de FTIR, DRX e TGA.

Ao Instituto de Química da UFRGS, pela análise elementar.

Muito obrigada!

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.”

(Isaac Newton)

ESPANIOL, Loreni T. **Fracionamento químico e caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos submetidos a plantio direto com e sem terraceamento.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2022.

## RESUMO

Sendo a agricultura uma das principais atividades do país, reconhece-se que algumas áreas agrícolas acabam por não receber as práticas corretas de manejo. Este trabalho tem por objetivo verificar se o tipo de manejo implica em diferenças estruturais nas substâncias húmicas dos solos. Foi feita a extração de substâncias húmicas de 15 amostras de solos: 5 de áreas de plantio com terraceamento; 5 sem terraceamento e também de 5 amostras de solo de mata nativa para controle, pela metodologia recomendada pela Sociedade Internacional de Substância Húmicas. Os ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) foram caracterizados por: rendimento, análise elementar, FTIR, DRX e TGA. Observou-se um maior rendimento de AH e AF das amostras de solos da mata nativa. A análise elementar apresentou que ambas as frações, das três áreas estudadas, apresentaram baixos valores de H/C, apontando um grau mais elevado de aromaticidade ou de insaturação. A análise DRX demonstrou que as amostras apresentaram alguns constituintes minerais. Por outro lado, na análise de FTIR, observou-se a presença de diversos grupos funcionais além de algumas impurezas minerais possivelmente oriundas do solo *in natura*. Para TGA, destacou-se a sobra de material não volatizado ao final do processo. Entretanto, não houve diferenças significativas na caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos substâncias húmicas de diferentes solos de lavoura.

**PALAVRAS-CHAVE:** conservação do solo; erosão; substâncias húmicas; terraços.

ESPANIOL, Loreni T. **Chemical fractionation and characterization of humic substances extracted from soil submitted to no-till planting with and without terracement.** Dissertation (Master of Environmental Engineering: Environmental Analysis and Technology) – Federal University of Technology – Paraná, Campi Francisco Beltrão, 2022.

### **ABSTRACT**

Since agriculture is one of the main activities in Brazil, it is recognized that some agricultural areas end up not receiving the correct management practices. This work aims to verify whether the type of management implies structural differences in humic substances in soils. Humic substances were extracted from 15 soil samples: 5 from terraced planting areas; 5 without terracing and also 5 soil samples from native forest for control, using the methodology recommended by the International Society for Humic Substances. Humic (AH) and fulvic (FA) acids were characterized by: yield, elemental analysis, FTIR, XRD and TGA. A higher AH and AF yield was observed in soil samples from the native forest. The elemental analysis showed that both fractions, from the three areas studied, had low H/C values, indicating a higher degree of aromaticity or unsaturation. DRX analysis showed that the samples had some mineral constituents. On the other hand, in the FTIR analysis, the presence of several functional groups was observed, in addition to some mineral impurities possibly originating from the soil in natura. For TGA, the remainder of non-volatilized material at the end of the process was highlighted. However, there were no significant differences in the characterization of humic or fulvic acids from different crop soils.

**KEY-WORDS:** soil conservation; erosion; humic substances; terraces.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Principais frações constituintes da matéria orgânica dos solos.....	18
<b>Figura 2:</b> Modelo tridimensional para a estrutura de ácidos húmicos.....	20
<b>Figura 3:</b> Vista aérea do local de coleta .....	26
<b>Figura 4:</b> Pontos de coleta das duas megaparcelas. ....	27
<b>Figura 5:</b> Fluxograma das etapas do processo de extração das substâncias húmicas.....	30
<b>Figura 6:</b> Extração e purificação química das frações da SH do solo por solubilidade.....	31
<b>Figura 7:</b> Gráfico de rendimento da obtenção de SH das amostras de solo nas diferentes áreas.....	35
<b>Figura 8:</b> Mapa georreferenciado com os pontos de menores valores para a relação N/C .....	40
<b>Figura 9:</b> Espectro de FTIR das amostras de AH e AF .....	46
<b>Figura 10:</b> Difratomogramas das amostras de ácido húmico oriundo da região sem terraceamento .....	48
<b>Figura 11:</b> Difratomogramas das amostras de ácido húmico oriundo da região com terraceamento .....	49
<b>Figura 12:</b> Difratomogramas das amostras de ácido húmico oriundo da região de mata nativa .....	50
<b>Figura 13:</b> Difratomogramas das amostras de ácido fúlvico oriundo da região sem terraceamento.....	51
<b>Figura 14:</b> Difratomogramas das amostras de ácido fúlvico oriundo da região com terraceamento.....	52
<b>Figura 15:</b> Difratomogramas das amostras de ácido fúlvico oriundo da região de mata nativa.....	53
<b>Figura 16:</b> DRX de alíquotas de solo da área sem terraço.....	54
<b>Figura 17:</b> DRX de alíquotas de solo da área com terraço.....	55
<b>Figura 18:</b> DRX de alíquotas de solo da área de mata nativa.....	55
<b>Figura 19:</b> Curvas de TGA para as diferentes frações de AH e AF de diferentes áreas.....	56



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Pontos de amostragem do solo <i>in natura</i> e nomenclatura aplicada....	28
<b>Tabela 2</b> - Pontos de amostragem e nomenclatura aplicada às áreas sem terraço, com terraço e mata nativa .....	32
<b>Tabela 3</b> - Razões elementares H/C e N/C das frações húmicas e fúlvicas provenientes do solo sem terraceamento .....	36
<b>Tabela 4</b> - Razões elementares H/C e N/C das frações húmicas e fúlvicas provenientes do solo com terraceamento .....	37
<b>Tabela 5</b> - Razões elementares H/C e N/C das frações húmicas e fúlvicas provenientes do solo da mata nativa.....	38
<b>Tabela 6</b> - Relação entre a quantidade de carbono orgânico da fração ácido húmico e ácido fúlvico, sem terraceamento.....	40
<b>Tabela 7</b> - Relação entre a quantidade de carbono orgânico da fração ácido húmico e ácido fúlvico, com terraceamento.....	40
<b>Tabela 8</b> - Relação entre a quantidade de carbono orgânico da fração ácido húmico e ácido fúlvico, mata nativa.....	41
<b>Tabela 9</b> - Atribuições das principais bandas no FTIR das substâncias húmicas estudadas.....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**AF** - Ácido Fúlvico

**AH** - Ácido Húmico

**BPR** - (*ball to powder ratio* - razão entre massa das esferas e massa da amostra)

**C** - Carbono

**CNANO** - Centro de Nanociência e Nanotecnologia

**CNHS** - Análise Elementar

**CO<sub>2</sub>** - Gás Carbônico

**COT** - Carbono Orgânico Total

**CT** - Com Terraceamento

**DRX** - Difractometria de Raios X

**FTIR** - Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho

**HU** - Humina

**IHSS** - Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas

**K** - Kelvin

**LAPMA** - Altas Pressões e Materiais Avançados

**MN** - Mata Nativa

**MOS** - Matéria Orgânica do Solo

**S** - Solo

**SH** - Substâncias Húmicas

**SPC** - Sistema Preparo Convencional

**SPD** - Sistema Plantio Direto

**ST** - Sem Terraceamento

**TFSA** - Terra Fina Seca ao Ar

**TGA** - Análise Termogravimétrica

**UFRGS** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
3.1 EROÇÃO: CAUSAS E CONSEQUÊNCIAS .....	17
3.2 TERRACEAMENTO AGRÍCOLA COMO SISTEMA DE MANEJO .....	17
3.3 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO .....	18
3.3.1 Substâncias Húmicas .....	19
3.4 SOLOS PRESERVADOS .....	21
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	22
3.5.1 Análise Elementar .....	22
3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	23
3.5.3 Difração de Raio X .....	23
3.5.4 Análise Termogravimétrica .....	24
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	24
4.1 HISTÓRICO DA ÁREA .....	24
4.2 AMOSTRAGEM .....	25
4.3 FRACIONAMENTO QUÍMICO .....	29
4.4 RENDIMENTO .....	33
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO HÚMICA E FÚLVICA .....	33
4.4.1 Análise Elementar .....	33
4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	33
4.4.3 Difração de Raios X .....	33
4.4.4 Análise Termogravimétrica .....	34
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
5.1 RENDIMENTO .....	35
5.2 ANÁLISE ELEMENTAR .....	36
5.3 FTIR .....	42
5.4 DRX .....	47
5.5 TGA .....	56
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	58
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	60
<b>ANEXOS</b> .....	68

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com a CONAB (2022), o Paraná alcançou o segundo lugar em produção de grãos no Brasil na safra de 2019/2020, obtendo uma produção de 41,1 milhões de toneladas, ficando atrás apenas do estado do Mato Grosso. Com a aceleração da agricultura no Paraná e também no Brasil, os sistemas de mitigação contra impactos causados pela erosão no solo acabam não recebendo a devida atenção, por consequência, transcorrendo a perda de matéria orgânica, nutrientes importantes, além da água e o solo em si.

Uma pesquisa do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR, 2018) estima que as lavouras temporárias perdem, por ano, aproximadamente 242 milhões de dólares em nutrientes que são levados pela erosão. O uso inadequado ou parcial do sistema de plantio direto no estado tem favorecido os processos erosivos, especialmente pela insatisfatória produção de palha e de raízes, pela adoção de sistemas pouco diversificados de produção (EMBRAPA, 2018).

Quando não utilizados corretamente, alguns sistemas de manejo influenciam na quebra dos ciclos biogeoquímicos no solo e, conseqüentemente, provocam impactos nas suas propriedades biológicas, físicas e químicas. Esses impactos podem promover a diminuição da sustentabilidade do agroecossistema, da atividade dos microrganismos presentes no solo, além do decréscimo de benefícios dos nutrientes relacionados com a matéria orgânica (MO) (FERREIRA *et al.*, 2015).

Com os impactos ambientais causados no solo, este tende a uma diminuição das suas características físicas, químicas e biológicas. Diante desse contexto, é imprescindível o manejo correto do solo, pois na matéria orgânica (MO), são encontradas as substâncias húmicas (SH), fração da matéria orgânica com maior reatividade, envolvidas na maioria das reações químicas do solo (CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015). Dentre as técnicas agrícolas empregadas na agricultura para amenizar a erosão, destaca-se a construção de terraços, que possibilitam um melhoramento na condição topográfica, mecanização das lavouras, além de disciplinar o escoamento das águas da chuva (VERDUM; VIEIRA; CANEPPELE, 2016).

Quanto às várias aplicações das SH, encontra-se sua utilização como insumos para manejo de diferentes culturas, promovendo benefícios para a estrutura física e química do solo e para o metabolismo da planta (CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015; SEREMETA, 2019). Considerando as substâncias húmicas como indicador de qualidade em relação ao solo e seu manejo, e que a utilização de sistemas de manejo adequados melhora o fornecimento de matéria orgânica e elevam a qualidade do solo, existe a necessidade de um entendimento da natureza e dos fatores que controlam a estabilização dessas substâncias, com ênfase na busca de práticas de manejo que contribuam para sua preservação (ROSA *et al.*, 2017). Sendo assim, o presente estudo tem por objetivo determinar a caracterização inicial (marco zero) das substâncias húmicas dos solos de duas áreas experimentais, a saber: com terraceamento (CT), sem terraceamento (ST), e uma área de controle: mata nativa (MN).

Este estudo compreende apenas a primeira etapa de um experimento de sete anos, para o qual outros grupos estão analisando as propriedades físicas e biológicas das mesmas amostras de solo, a fim de determinar quais são as implicações agrícolas e ambientais desses dois tipos de manejo e como ambos afetam as características do solo.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a caracterização inicial (marco zero) das substâncias húmicas dos solos de duas áreas experimentais, a saber: com e sem terraceamento, e uma de controle: mata nativa.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair as substâncias húmicas dos solos de áreas experimentais com terraceamento e sem terraceamento e área de controle: frações húmicas e fúlvicas.
- Determinar o rendimento de SH extraídas de acordo com sua origem.
- Comparar as características estruturais das frações húmicas e fúlvicas:
  - Determinar as razões H/C e N/C dos AH e AF através da análise elementar CHNS.
  - Analisar a presença de grupos funcionais presentes nos AH e AF, pela Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).
  - Determinar, qualitativamente, as fases cristalinas de AH e AF, por Difractometria de Raios X (DRX).
  - Quantificar a perda de peso das amostras de AH e AF em relação a temperatura através da Análise Termogravimétrica (TGA).
- Estabelecer as diferenças e semelhanças estruturais entre as amostras de AH e AF extraídos das áreas de mata nativa, plantio sem terraceamento e plantio com terraceamento.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 EROÇÃO: CAUSAS E CONSEQUÊNCIAS

A erosão é um problema ambiental que atinge áreas rurais, urbanas e naturais, causando prejuízos agrícolas e ecológicos (MORAIS; SALES, 2017). Tem como consequência a redução da capacidade produtiva do solo, o acréscimo do aporte de sedimentos e poluentes para os corpos de água, servindo, assim, como um indicador da vulnerabilidade ambiental (CUIABANO *et al.*, 2017).

A erosão trata-se de um processo natural, que tem por principais fatores condicionantes: a erosividade, a erodibilidade, o relevo e a cobertura vegetal. Ademais, é possível definir diversos outros fatores intensificadores ou amenizadores da erosão, como as práticas de manejo do solo, práticas conservacionistas e preservacionistas, desastres ambientais, mudanças climáticas, entre muitos outros que interferem de forma direta ou indireta nas etapas da erosão (BERTONI; NETO, 2012).

No Brasil, a erosão causada pela água da chuva é a forma mais significativa de degradação do solo conforme o uso e a cobertura do solo (ANACHE *et al.*, 2017). Nesse contexto, o conhecimento e controle da erosão são essenciais para o manejo e conservação do solo (CUNHA *et al.*, 2016), evidenciando que práticas inadequadas de plantio ocasionam perdas na lavoura, além de favorecer o processo erosivo.

#### 3.2 TERRACEAMENTO COMO TÉCNICA AGRÍCOLA

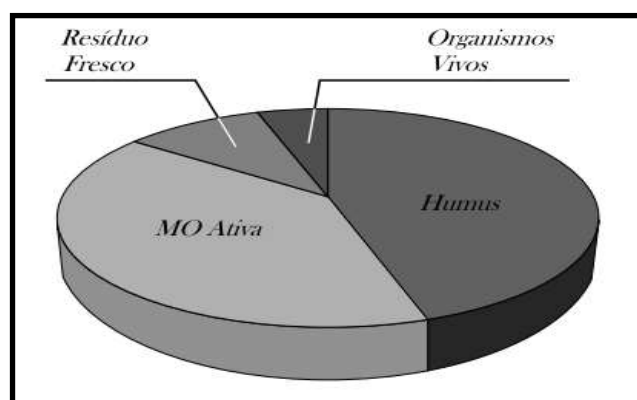
Muitas pesquisas na área da agricultura favorecem alternativas para minimizar a mobilização do solo, visando a preservação da matéria orgânica. Diante disso, os sistemas de plantio empregados nas lavouras estão diretamente conectados com a produtividade, pois a matéria orgânica do solo pode ser alterada de acordo com o sistema adotado, favorecendo no crescimento e qualidade dos cultivares (DEVIDE *et al.*, 2017). As práticas ligadas ao cultivo em nível e implantação de terraços, que constituem as práticas conservacionistas, corroboram para diminuição das perdas do solo, além de amenizar a emissão de CO<sub>2</sub> (BESEN *et al.*, 2018).

Os terraços podem ser utilizados com outras técnicas de proteção do solo, aumentando sua eficácia e obtendo um controle da água excessiva (VERDUM; VIEIRA; CANEPPELE, 2016). Os solos com boa permeabilidade e áreas com declive pouco acentuado possibilitam dispor de um terraço onde a infiltração da água ocorre lentamente, conservando a umidade por um longo tempo (PASINI *et al.*, 2017). A associação do sistema de plantio em terraços, a rotação de culturas e a preservação da palhada são fundamentais para a conservação do solo, prevenindo o solo da erosão e conservando suas propriedades (MANFRE *et al.*, 2019).

### 3.3 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

Resultado da mistura de componentes de origem biológica, microrganismos e materiais vegetais não decompostos, a matéria orgânica do solo (MOS) (Figura 1) desempenha um papel fundamental na capacidade produtiva do solo, pois conserva as propriedades físicas, químicas e biológicas deste recurso. O desenvolvimento progressivo da MOS ocorre por processos bioquímicos contendo microrganismos, resultando na mineralização e humificação do solo (CARDOSO; ANDREOTE, 2016). A proporção de decomposição da MO tem potencial de variação conforme a textura do solo, favorecendo o aumento ou diminuição do percentual de carbono e de nitrogênio ao longo do perfil (CASTRO; VIEIRA; WEBER, 2018).

**Figura 1** - Principais frações constituintes da matéria orgânica dos solos.



Fonte: Adaptado de Cardoso e Andreote (2016).



Na camada de 0 a 10 cm de profundidade do solo, geralmente encontra-se a maior parte do sistema radicular das plantas, o que possibilita incorporação da matéria orgânica diretamente nessa camada superficial do perfil do solo (NETO *et al.*, 2018). A retirada das camadas superficiais do solo resulta em baixos teores de matéria orgânica, refletindo na atividade do alumínio trocável, na diminuição de teores de nutrientes, na estrutura do solo e no poder de reter e armazenar água (ZUFFO; STEINER, 2018). Por outro lado, a utilização de sistemas de manejo que promovam contribuições de biomassa vegetal e a aplicação de fontes de fertilizante podem estimular alterações nas frações da MO do solo (OHLAND; LANA; FRANDOLOSO, 2018).

### 3.3.1 Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas são a fração mais estável da matéria orgânica do solo, que constituem de 85 a 90 % da reserva total do carbono orgânico do solo (MILORI *et al.*, 2002). Originam-se do processo de decomposição de resíduos vegetais e animais, formando estruturas moleculares através da interação por meio de forças não covalentes e de caráter hidrofóbico (PICCOLO, 2016). Muitos estudos comprovam que as substâncias húmicas têm capacidade de melhorar o desenvolvimento das plantas cultivadas em diversas condições. Esses benefícios podem ser encontrados tanto na raiz quanto no caule (OLAETXEA *et al.*, 2018).

Nardi *et al.* (2018) relatam que os efeitos das SH no crescimento das plantas podem depender de sua fonte, concentração, tamanho molecular e dos compostos nelas contidas. Não se sabe se essa atividade se deve à estrutura química dessas substâncias ou se hormônios provenientes de atividade microbiana, como o ácido indolacético, que podem ficar aprisionados nesses espaços vazios nas SH, influenciam nos efeitos de crescimento e desenvolvimento das células vegetais.

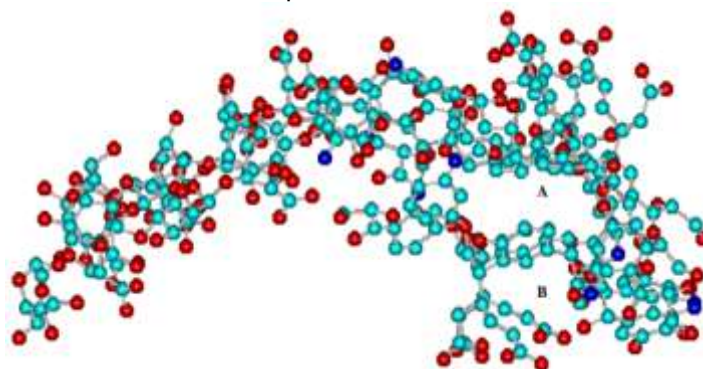
Constituindo a maior parte das substâncias húmicas, os ácidos húmicos (AH) se apresentam como precipitados escuros, insolúveis em ácidos minerais e solventes orgânicos. Por outro lado, os ácidos fúlvicos (AF) são solúveis em água, soluções ácidas e alcalinas, além de possuírem uma capacidade de

troca catiônica maior que os AH. A humina (HU) corresponde à fração menos humificada das substâncias húmicas, compostas de materiais complexos, quimicamente heterogêneos, inativos, insolúveis em soluções ácidas e alcalinas (CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015; MAPA, 2017).

Em meados do século XX, alguns pesquisadores apresentaram estruturas químicas para as SH. Schulten e Schnitzer (1993) propuseram uma estrutura de ácidos húmicos na qual o oxigênio está presente como grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, ésteres e éteres; já o nitrogênio se apresenta como heterocíclicas e como nitrilas. Para modelo de estrutura para os ácidos fúlvicos, Elkins e Nelson (2002) evidenciaram os principais grupos funcionais: carboxílicos e dicarboxílicos alifáticos e aromáticos, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, carbonilas, hidroxíácidos e ácido salicílico. Essas estruturas foram caracterizadas por grupos funcionais semelhantes com a presença de componentes alifáticos e aromáticos (SOUZA; SANTANA, 2014).

Sein *et al.* (1999) propuseram a existência de espaços vazios de diferentes tamanhos (letras A e B na Figura 2) nos AH, onde poderiam ser adsorvidos diferentes compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, além de elementos inorgânicos como argilas e óxidos-hidróxidos.

**Figura 2** - Modelo tridimensional para a estrutura molecular de ácidos húmicos.



Fonte: Sein *et al.*, 1999.

A Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) sugerem diferentes determinações de AH e AF. A IHSS recomenda que a determinação seja mediante a solubilização em meio básico, precipitação do AH em meio ácido e

a purificação do AF obtido pelo método de adsorção de resina DAX-8 (LAMAR *et al.*, 2014).

O ácido húmico é visto como a porção mais estável das SH, além de ser responsável pela fixação de carbono orgânico no solo. A estabilização ocorre devido à capacidade de formação de microagregados com as partículas do solo, e é frequentemente promovida pela intercalação dos minerais da argila e silte em microagregados e poros pequenos, estes dificultam que as enzimas hidrolíticas se encontrem com o substrato orgânico (BRUNETTI *et al.*, 2016).

Solúveis em qualquer pH, os ácidos fúlvicos apresentam peso molecular e estruturas aromáticas menores que os AH, mas, possuem a fração de compostos fenólicos e de grupos carboxílicos maiores, proporcionando melhor solubilidade em água e maior capacidade de troca catiônica (CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015). As mudanças por causa da adoção de diferentes sistemas de produção são esperadas na fração AF, refletindo na primeira fase em direção à estabilização da matéria orgânica (ROSA *et al.*, 2017).

Em maior quantidade que o AH e o AF, a humina é a primeira substância extraída no fracionamento da matéria orgânica (BRONDI *et al.*, 2016). Em qualquer valor de pH, a humina constitui a fração insolúvel em água (VEOBIDES-AMADOR; GURIDI-IZQUIERDO; VAZQUEZ-PADRON, 2018). Correspondendo à porção das SH menos humificadas, esta fração compõe um resíduo extraível, composto por materiais complexos, quimicamente heterogêneos, inativos, insolúveis em soluções ácidas e alcalinas (CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015).

### 3.4 SOLOS PRESERVADOS

Em solos preservados, como os solos de matas nativas, o carbono se apresenta em maiores níveis comparados aos solos utilizados na agricultura (MENEZES *et al.*, 2017). Explica-se este fato, pelo aumento na deposição de materiais orgânicos nos sistemas naturais, além de haver a ausência de revolvimento do solo, possibilitando o acúmulo de carbono orgânico. As funções metabólicas do solo nas quais o gás carbônico é produzido sofre influência da constante incorporação de resíduos, proporcionando o aumento

da biomassa microbiana e da atividade biológica, resultando na liberação de gás carbônico (LAZZARETTI *et al.*, 2019).

A ligação entre a taxa de decomposição da camada de material orgânico presente na superfície do solo de florestas (serapilheira) e a disponibilidade de nutrientes cria um ciclo de retorno positivo. Destaca-se que quanto mais rica a serapilheira, mais rapidamente a matéria orgânica é degradada e mais rapidamente os nutrientes são reciclados através das redes tróficas do solo, e a vegetação também apresenta crescimento mais acelerado. Nas florestas tropicais, a abundância de calor e umidade permite uma rápida decomposição da serapilheira, qualquer que seja sua riqueza de nutrientes (PONGE, 2013).

Em estudo realizado comparando a fertilidade do solo da pastagem com a mata nativa, Rudnick *et al.* (2015) constataram que a quantidade de MO do solo de mata nativa foi maior que nos solos de pastagens, salientando que solos não antropizados aparecem com carga maior de MO, quando comparados com solos de cultivos agrícolas. Silva *et al.* (2018) relacionou o solo da mata nativa com uma cultura de uvas e pastagem, onde constatou que a mata nativa apresentou valores menores de densidade do solo, resultado que se deve aos maiores teores de matéria orgânica e menores influências de máquinas agrícolas e circulação de pessoas e animais na área. Também se verificou valores elevados da umidade do solo, demonstrando a importância da matéria orgânica e das camadas de serapilheira e vegetação nessas áreas.

### 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.5.1 Análise Elementar

A fonte de matéria orgânica, assim como o local de formação, pode definir a composição elementar das substâncias húmicas. A análise elementar é importante, pois fornece um panorama sobre a composição geral da molécula. As razões atômicas H/C, N/C e O/C podem ser utilizadas para indicação do grau de condensação, transformações diagenéticas e ambientais, condições estas sob as quais as substâncias húmicas foram desenvolvidas (SANTOS *et al.*, 2018).

A análise elementar oferece dados sobre porcentagens de carbono, elementos de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. A relação H/C é considerada como o índice de aromaticidade e a razão O/C estima a abundância de oxigênio contido em grupos funcionais. A relação C/N indica o grau de incorporação de nitrogênio na SH, o grau de humificação e o comportamento recalcitrante (SILVA *et al.*, 2018)

### 3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de infravermelho se destaca na identificação da composição química de amostras de solo por sua versatilidade. Utilizando uma radiação de baixa energia, essa técnica faz com que haja uma vibração do conjunto de átomos sem a presença de reação (VALLIS; SCHARDOSIN; SAAB, 2017). Através da espectroscopia no infravermelho é possível explorar o estado físico, admitir a realização de análises rápidas, limpas, não havendo a necessidade de reagentes agressivos e tratamento da amostra (DEPCIUCH *et al.*, 2016).

A FTIR se torna precisa na identificação dos grupos funcionais, assim como para compreender as interações entre as SH e os metais presentes na amostra, apesar de apresentar restrições quanto à caracterização estrutural (SANTOS *et al.*, 2018). Todavia, as técnicas espectroscópicas são importantes para a caracterização dos AH, pois permitem a compreensão das suas características quantitativas e qualitativas (CUCCHI *et al.*, 2017).

### 3.5.3 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raio-X (DRX) permite identificar os argilominerais presentes na amostra (SANTOS; TEIXEIRA, 2017). Também é possível determinar o diâmetro de materiais sólidos (LIMA; NASCIMENTO; COSTA, 2017). Nas fases cristalinas é onde ocorre a repetição de uma célula unitária e são caracterizadas pelos picos no difratograma, sendo que só a partir delas é possível calcular o diâmetro do material (PEREZ *et al.*, 2016).

Apesar da simplicidade da técnica DRX, estudos bem mais técnicos e específicos mostram que, quando usada em sua plenitude, fornece subsídios para caracterização detalhada de inúmeros materiais, principalmente para

amostras de monocristal ou estruturas cristalinas mais complexas. É importante salientar que a técnica é semi-destrutiva e o pó do material utilizado nas análises pode ser reutilizado em outras técnicas analíticas como FTIR (NASCIMENTO-DIAS, 2021).

#### 3.5.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica se apresenta como uma ferramenta analítica mais simples para determinar parâmetros cinéticos de materiais orgânicos ou quantificar a perda de peso de uma amostra em relação a temperatura e tempo. Esta análise pode ser realizada de duas maneiras: isotérmica e não isotérmica. O modelo isotérmico não é utilizado amplamente devido à maior taxa de erro em relação ao modelo não isotérmico. Os métodos não isotérmicos são bastante adotados para a determinação do parâmetro cinético, são relativamente mais confiáveis e menos demorados (MISHRA; MOHANTY, 2018; FÉLIX *et al.*, 2017).

A termogravimetria fundamenta-se na medição da massa da amostra em função do tempo, durante a elevação da temperatura. Os cálculos são apresentados na fração de perda de peso ou conversão, baseados em função da massa inicial, da massa atual e da massa no final da análise (FARIAS *et al.*, 2020).

É frequente a utilização da perda da massa pela temperatura para AH, em que se observam dois picos principais. O primeiro, em temperatura baixa, atribuído à decomposição de celulose; outro pico, em temperatura mais alta, associado à decomposição de celulose + lignina. As etapas fundamentais da pirólise que as substâncias húmicas normalmente admitem são desidratação até 473K, destruição dos grupamentos funcionais entre 520 e 580K e decomposição do núcleo central a temperatura superior a 673K (BRIGHENTI; REIS; REIS, 2010).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 HISTÓRICO DA ÁREA

A área escolhida para o estudo trata-se de terreno utilizado para cultivo de grãos sob plantio direto, por vinte anos, pelo curso de Agronomia da UTFPR *Campus* Dois Vizinhos. Entre os cultivares plantados destacam-se a aveia, soja, milho e feijão, utilizando manejo convencional com uso de defensivos agrícolas. Com a aprovação do projeto FRACIONAMENTO QUÍMICO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLO EM ÁREAS AGRÍCOLAS COM E SEM CONTROLE DE EROSÃO, fomentado pela Fundação Araucária, foi implementado o experimento para estudar se o plantio direto pela técnica com terraceamento beneficiaria o combate à erosão de solos.

Foram criadas duas megaparcelas: uma parcela com terraceamento e outra sem a técnica, com um total de 19.231 m<sup>2</sup> cada. Após um ano da implantação, considerado o “marco zero” do experimento, foi realizada a primeira coleta dos solos que são o objeto de estudo desta dissertação.

### 4.2 AMOSTRAGEM

Foram coletadas amostras de solo de 32 pontos de cada uma das três áreas, a saber: área de plantio com terraceamento, sem terraceamento e de solo de mata nativa para controle. Na sequência, as 32 amostras de cada megaparcela e da área de controle foram agrupadas por proximidade a fim de se obter apenas 5 amostras por área, garantindo, contudo, a maior representatividade de solo de cada uma delas.

Os pontos ficaram distribuídos em forma de grade quadriculada projetada sobre o relevo para as megaparcelas, sendo cada vértice, equivalente a um ponto de coleta a uma distância de 24m entre si. O procedimento de secagem do solo coletado foi realizado através da terra fina seca ao ar (TFSA) e, posteriormente, armazenado para a extração das substâncias húmicas. Abaixo, na Figura 3, observam-se: a área de mata nativa e as áreas com e sem terraceamento utilizadas para o experimento. Na Figura 4 constam os pontos de coleta nas duas megaparcelas.

No método de TFSA, a amostra é submetida à fragmentação manual seguida de secagem ao ar ou em estufa a 40 °C. A separação das frações é realizada por peneiramento nas peneiras de malha de 20 mm e de 2 mm, obtendo-se: calhaus, cascalhos e terra fina seca ao ar, assim como outros materiais (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

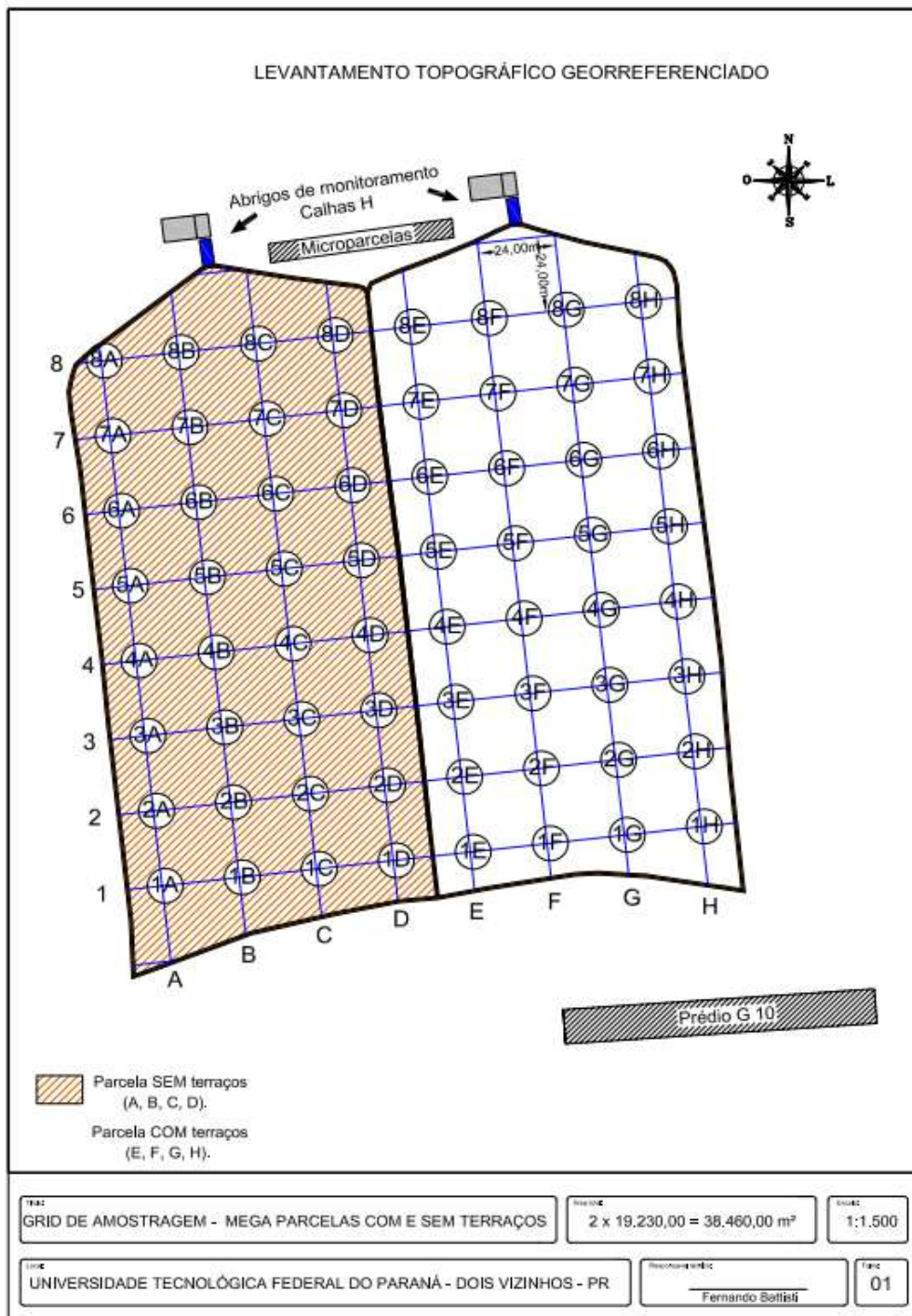
**Figura 3** - Vista aérea do local de coleta: A = área da mata nativa; B = área com terraceamento; C = área sem terraceamento.



Fonte: UTFPR, Dois Vizinhos (2023).



**Figura 4** - Pontos de coleta das duas megaparcelas. Linha 1 = pontos mais altos. Linha 8 = pontos mais baixos. Letras ABCD = com terraço; EFGH = sem terraço



Fonte: Autoria própria.

Para melhor organização e compreensão das análises, pontos do solo *in natura* foram agrupados e nomenclatura atribuída (Tabela 1).

Tabela 1 - Pontos de amostragem do solo *in natura* e nomenclatura aplicada.

AMOSTRAGEM	PONTOS	NOMENCLATURA APLICADA
<i>in natura</i> (Sem terraço)	B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	SST01
	A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	SST02
	A <sub>5</sub> B <sub>5</sub> + C <sub>5</sub> D <sub>5</sub>	SST03
	B <sub>6</sub> C <sub>6</sub> + C <sub>7</sub> D <sub>7</sub>	SST04
	A <sub>7</sub> B <sub>7</sub> + B <sub>8</sub> C <sub>8</sub>	SST05
<i>in natura</i> (Com terraço)	F <sub>1</sub> G <sub>1</sub> + F <sub>2</sub> G <sub>2</sub>	SCT01
	E <sub>3</sub> F <sub>3</sub> + G <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	SCT02
	E <sub>5</sub> F <sub>5</sub> + G <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	SCT03
	F <sub>6</sub> G <sub>6</sub> + G <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	SCT04
	E <sub>7</sub> F <sub>7</sub> + F <sub>8</sub> G <sub>8</sub>	SCT05
<i>in natura</i> (Mata nativa)	P <sub>1</sub> P <sub>2</sub> + P <sub>4</sub> P <sub>5</sub>	SMN01
	P <sub>7</sub> P <sub>8</sub> + P <sub>10</sub> P <sub>11</sub>	SMN02
	P <sub>13</sub> P <sub>14</sub> + P <sub>17</sub> P <sub>18</sub>	SMN03
	P <sub>19</sub> P <sub>20</sub> + P <sub>22</sub> P <sub>23</sub>	SMN04
	P <sub>25</sub> P <sub>27</sub> + P <sub>30</sub> P <sub>32</sub>	SMN05

S: solo; ST: sem terraço; CT: com terraço; MN: mata nativa. Fonte: Autoria própria.

### 4.3 FRACIONAMENTO QUÍMICO

O fracionamento das substâncias húmicas para obtenção dos ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas foi realizado em laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus* Francisco Beltrão, utilizando a metodologia da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) e adaptada por Dick (2020). Para esse procedimento, inicialmente pesou-se 50 g de cada amostra de solo, misturou-se em 1 L de solução de HCl 1,0 mol/L<sup>-1</sup>, com pH entre 1 e 2, colocou-se para agitar com o agitador mecânico durante 1 hora. Logo após, as amostras permaneceram em repouso por 24 horas para que a fração de massa mais elevada decantasse, AH e HU, e o primeiro extrato da fração ácido fúlvico (AF) dispersa no sobrenadante fosse descartado.

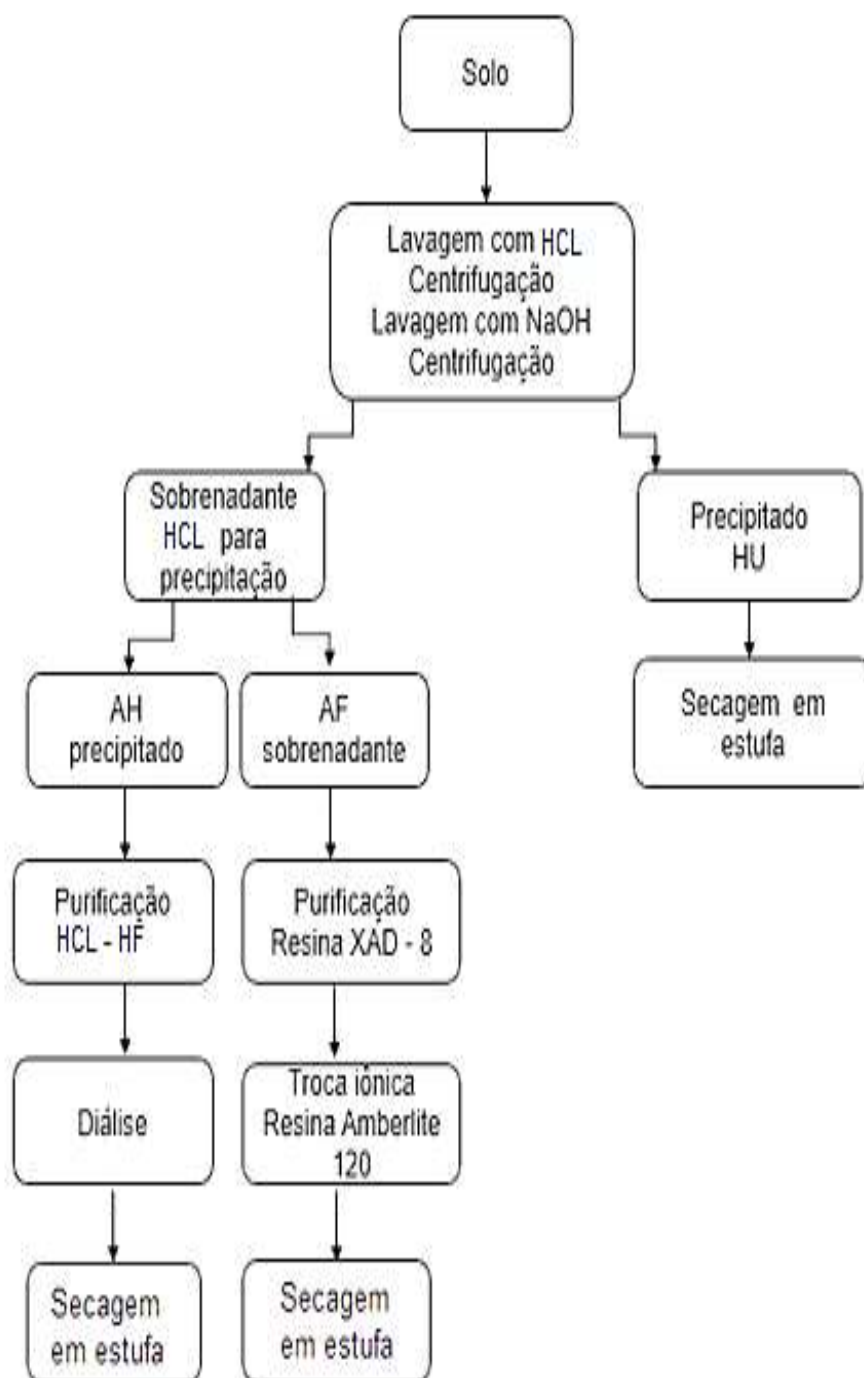
Ao precipitado foi adicionado 1 L de NaOH 1,0 mol/L<sup>-1</sup>, sob agitação mecânica por 4 horas, seguida de repouso por 24 horas. Nessa etapa, ocorreu a solubilização das frações de AH e AF no sobrenadante alcalino, separados da fração HU, insolúvel em qualquer pH (Figura 6-A). O sobrenadante foi transferido para os tubos de Falcon e encaminhado à centrifugação por 10 minutos e 3000 rpm, com o intuito de precipitar o restante da fração HU que poderia estar misturada ao sobrenadante.

A fração HU foi colocada em placas de Petri e levada para a estufa 60°C por 6 horas para secagem e, subsequentemente, a maceração, armazenada para análises.

Na solução remanescente, composta das frações AF e AH, foi adicionado HCl comercial, em constante agitação, até chegar a pH 1. A solução permaneceu em repouso por 24 horas para precipitação da fração AH, que é insolúvel em pH ácido. O sobrenadante, contendo a fração AF (Figura 6-B), foi removido pelo processo de centrifugação, e ao precipitado, agora fração AH (Figura 6-C), foi adicionado 1L da solução HCl 0,1 mol/L<sup>-1</sup> e HF 0,3 mol/L<sup>-1</sup> em béquer de plástico, em seguida, manteve-se em agitação por 12 a 16 horas, sendo novamente centrifugada e o sobrenadante descartado. A fração AH foi transferida para membranas (SERVAPOR, dialysis tubing, MWCO 12000 - 14000 RC, diâmetro 21mm) onde permaneceu por 3 dias em diálise com água

destilada, trocando-se a água diariamente até teste negativo para cloreto com  $\text{AgNO}_3$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$  (Figura 6-D). As amostras dialisadas (Figura 6-E) foram secadas em estufa a  $60^\circ\text{C}$  e reservadas para análises (Figura 6-F).

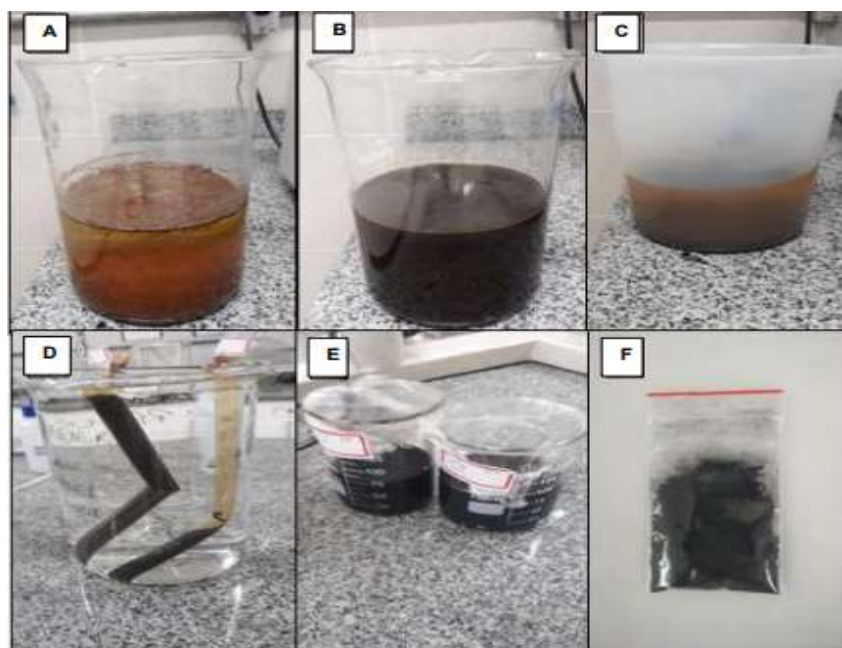
**Figura 5** - Fluxograma das etapas do processo de extração das substâncias húmicas.



Fonte: Autoria própria.

A fração AF foi purificada através da coluna com resina XAD-8, em seguida, a amostra passou pela resina Amberlite IRA 120 (H<sup>+</sup>) para dessalinização por troca iônica. Para se obter a redução do volume, utilizou-se o evaporador rotativo, obtendo-se 60 mL do AF, o qual foi seco em estufa a 60°C. O sólido obtido foi reservado para posterior análise.

**Figura 6** - Extração e purificação química das frações da SH do solo por solubilidade: (A) extração da fração humina; (B) extração da fração de ácido fúlvico; (C) acidificação para extração do ácido húmico; (D) processo de diálise da fração ácido húmico; (E) fração ácido húmico para secagem; e, por fim (F) ácido húmico seco em estufa.



Fonte: Autoria própria.

Ao final da extração dos AH e AF, pontos de amostra foram agrupados devido ao percentual de rendimento de amostra final ficar incompatível para a realização das análises, conforme Tabela 2. A tabela demonstra também a nomenclatura aplicada para cada ponto amostral, tanto para AH quanto para AF.

**Tabela 2** - Pontos de amostragem e nomenclatura aplicada às áreas sem terraço, com terraço e mata nativa.

AMOSTRAGEM	PONTOS	NOMENCLATURA APLICADA (AH)	NOMENCLATURA APLICADA (AF)
Sem Terraço	B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	AHST01	AFST01
	A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	AHST02	AFST02
	A <sub>5</sub> B <sub>5</sub> + C <sub>5</sub> D <sub>5</sub>	AHST03	AFST03
	B <sub>6</sub> C <sub>6</sub> + C <sub>7</sub> D <sub>7</sub>	AHST04	AFST04
	A <sub>7</sub> B <sub>7</sub> + B <sub>8</sub> C <sub>8</sub>	AHST05	AFST05
Com Terraço	F <sub>1</sub> G <sub>1</sub> + F <sub>2</sub> G <sub>2</sub>	AHCT01	AFCT01
	E <sub>3</sub> F <sub>3</sub> + G <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	AHCT02	AFCT02
	E <sub>5</sub> F <sub>5</sub> + G <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	AHCT03	AFCT03
	F <sub>6</sub> G <sub>6</sub> + G <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	AHCT04	AFCT04
	E <sub>7</sub> F <sub>7</sub> + F <sub>8</sub> G <sub>8</sub>	AHCT05	AFCT05
Mata Nativa	P <sub>1</sub> P <sub>2</sub> + P <sub>4</sub> P <sub>5</sub>	AHMN01	AFMN01
	P <sub>7</sub> P <sub>8</sub> + P <sub>10</sub> P <sub>11</sub>	AHMN02	AFMN02
	P <sub>13</sub> P <sub>14</sub> + P <sub>17</sub> P <sub>18</sub>	AHMN03	AFMN03
	P <sub>19</sub> P <sub>20</sub> + P <sub>22</sub> P <sub>23</sub>	AHMN04	AFMN04
	P <sub>25</sub> P <sub>27</sub> + P <sub>30</sub> P <sub>32</sub>	AHMN05	AFMN05

AH: ácido húmico; AF: ácido fúlvico; ST: sem terraço; CT: com terraço; MN: mata nativa.

Fonte: Autoria própria.

#### 4.4 RENDIMENTO

O rendimento ( $\eta$ ) da extração foi determinado dividindo-se a massa das frações húmicas e fúlvicas obtidas pela massa inicial de solo de acordo com a equação abaixo:

$$\eta\% = \frac{\text{massa orgânica (AH + AF)}}{\text{massa inicial do solo In Natura}} \times 100$$

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO HÚMICA E FÚLVICA

As análises de caracterização foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), especificamente no laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) e no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO).

##### 4.4.1 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada através do equipamento CHN SO PE 2400 séries II, marca PerkinElmer.

##### 4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Para a espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de fourier (FTIR), uma fração das amostras de AH e AF foi adicionada à KBr, misturada em almofariz, e compactada na forma de discos com aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . As medidas de FTIR foram adquiridas no modo de transmitância na faixa espectral de 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , em uma média de 32 varreduras, em um equipamento Bomem - Hartmann & Braun.

##### 4.4.3 Difração de Raios-X

A difração de raios X (DRX) foi realizada utilizando um difratômetro Rigaku - Ultima IV, equipado com fonte de Cu ( $K\alpha$  médio:  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 20 mA. Os difratogramas foram coletados em um intervalo angular de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  em  $2\theta$  com uma variação angular de  $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$ . Para as amostras de AH e AF, as medidas foram realizadas nos materiais na forma de pó, como obtidos da extração, uma vez que já apresentavam granulometria adequada para esta análise. Contudo, para as medidas de DRX das amostras de solo *in natura*, foi necessário submeter à moagem em moinho de bolas do tipo planetário, por 2 horas, à 450 rpm e com BPR 5:1, utilizando 5 esferas de aço inox.

#### 4.4.4 Análise Termogravimétrica

As medidas de termogravimetria foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu DTA-50, sendo que as alíquotas com aproximadamente 10 mg foram adicionadas em cadinhos de platina e aquecidos até  $1000^\circ\text{C}$  com uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{minutos}$  sob fluxo de argônio. A variação da massa em função da temperatura foi registrada e normalizada posteriormente para fins de comparação.



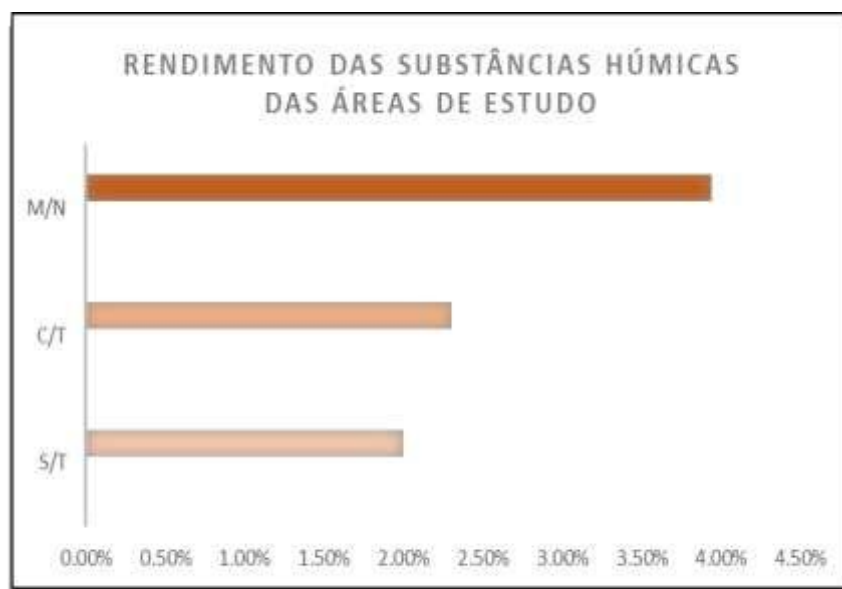
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 RENDIMENTO

O cálculo de rendimento médio aproximado resultou em um percentual maior das SH na área de mata nativa (Figura 7), todavia, para a área sem terraceamento, o rendimento médio prevaleceu menor quando comparado com a área com terraceamento, caracterizando a importância da prática de manejo na agricultura.

As SH realizam uma interação para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais. Essas características podem indicar o estágio de manejo do solo em áreas agrícolas, assim, de acordo com o sistema de plantio implantado, é possível ocorrer o beneficiamento das frações húmicas do solo (MACHADO *et al.*, 2020).

**Figura 7** - Gráfico de rendimento da obtenção de SH das amostras de solo nas diferentes áreas: sem terraço (ST), com terraço (CT) e mata nativa (MN).



Fonte: Autoria própria.

## 5.2 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar do conteúdo de C, H e N são essenciais para a distinção da origem da amostra. Na maioria das vezes, os resultados da análise elementar implicam que frações de tamanho molecular menor compreendem uma proporção alifática maior do que átomos de carbono aromáticos, além de uma porcentagem alta de átomos de oxigênio ligados a grupos alquil e ácido carboxílico (RIGOBELLO *et al.*, 2017). As Tabelas 3, 4 e 5, abaixo, apresentam os dados dessas relações nas amostras de AH e AF extraídas dos diferentes solos (plantio sem terraceamento, plantio com terraceamento e mata nativa).

De acordo com Silva e colaboradores (2018), a diminuição nos valores de H/C implica em um aumento do grau de humificação, em contrapartida, os valores altos indicam maior alifacidade e menor teor de estruturas aromáticas em substâncias húmicas. Cunha *et al.* (2007) observaram essa diminuição para amostras AH de substratos, corroborando com este presente estudo, destacando, assim, que a razão atômica H/C menor obterá maior resistência da amostra à termodegradação, indicando alta resistência das estruturas aromáticas aos processos de oxidação.

Cotta (2019) destaca que a razão H/C é especialmente associada ao grau de condensação ou de aromaticidade, e este, ao grau de humificação, sendo que a maior quantidade de grupos alifáticos são tipicamente menos humificados. Este autor, em pesquisa, evidenciou uma diminuição significativa da razão C/N em amostras de AH. Quanto às razões H/C, não chegou a nenhuma conclusão evidente, devido ao tempo de formação do ácido húmico ocorrer em curto espaço de tempo, processo este de biorremediação aplicando vermicompostagem.

**Tabela 3** - Razões elementares H/C e N/C das frações húmicas e fúlvicas provenientes do solo sem terraceamento.

Ponto de amostragem	H/C	N/C
	%	
AHST01	0,08	0,08
AHST02	0,09	0,09
AHST03	0,08	0,09
AHST04	0,08	0,09
AHST05	0,09	0,09
AFST01	0,10	0,06
AFST02	0,10	0,07
AFST03	0,10	0,07
AFST04	0,14	0,08
AFST05	0,11	0,08

AH: ácido húmico; AF: ácido fúlvico; ST: sem terraceamento. Fonte: Autoria própria.

**Tabela 4** - Razões elementares H/C e N/C das frações húmicas e fúlvicas provenientes do solo com terraceamento.

Ponto de amostragem	H/C	N/C
		%
AHCT01	0,08	0,07
AHCT02	0,08	0,08
AHCT03	0,08	0,08
AHCT04	0,09	0,09
AHCT05	0,08	0,08
AFCT01	0,08	0,06
AFCT02	0,08	0,07
AFCT03	0,09	0,10
AFCT04	0,08	0,08
AFCT05	0,09	0,08

AH: ácido húmico; AF: ácido fúlvico; CT: com terraceamento. Fonte: Autoria própria.

Rigobello *et al.* (2017), em análise das frações de SH, concluiu que a parte representada pelo AH apresentou menores razões atômicas H/C, indicando mais frações aromáticas. A razão H/C é geralmente menor para AH do que para AF, assim como foi observado em duas frações de SH aquáticas e SH da turfa.

Nas amostras de solo com terraceamento (Tabela 4), os valores de H/C se definiram baixos, já para N/C, prevaleceu um valor mais alto 0,10. Na Tabela 5, que corresponde à área de mata nativa, observam-se também os valores entre 0,10 e 0,11 para N/C. Nessa ocasião, também se destaca o valor de 0,13 para a razão H/C. Para os valores baixos da relação N/C, pressupõem-

se que o processo de mineralização secundária é maior, evidenciando a baixa resistência dessas frações a este processo (SOARES *et al.*, 2018).

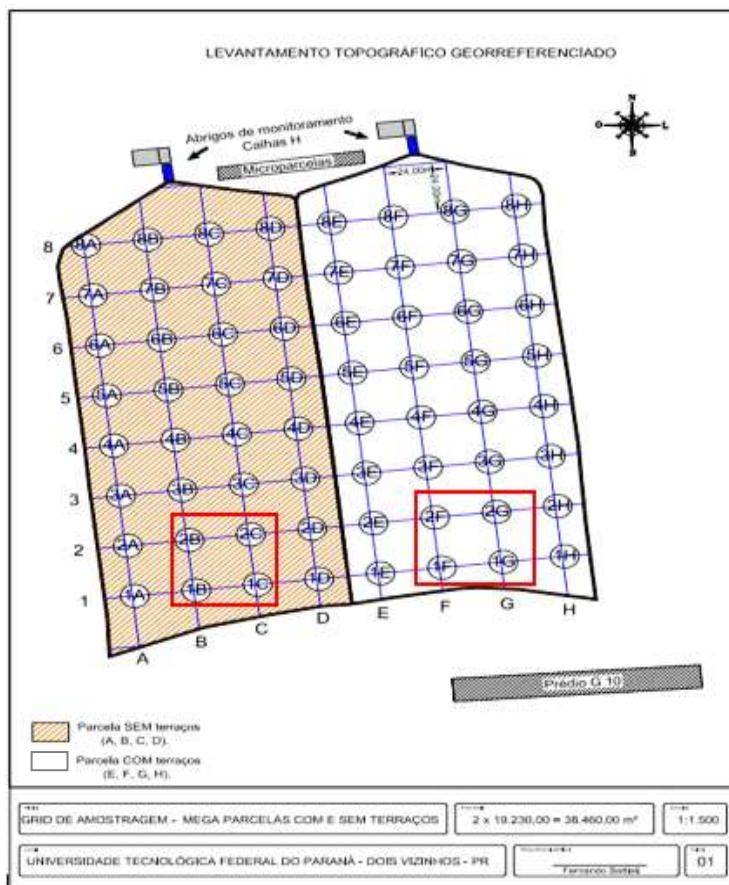
**Tabela 5** - Razões elementares H/C e N/C das frações húmicas e fúlvicas provenientes do solo da mata nativa.

Ponto de amostragem	H/C	N/C
	%	
AHMN01	0,10	0,09
AHMN02	0,12	0,11
AHMN03	0,10	0,11
AHMN04	0,11	0,11
AHMN05	0,10	0,10
AFMN01	0,12	0,10
AFMN02	0,11	0,10
AFMN03	0,13	0,10
AFMN04	0,12	0,11
AFMN05	0,09	0,09

AH: ácido húmico; AF: ácido fúlvico; MN: mata nativa. Fonte: Autoria própria.

A Figura 8, do mapa topográfico georreferenciado, apresenta os pontos que apresentaram menores valores para N/C, destacando-se a fração de ácido fúlvico.

**Figura 8** - Mapa georreferenciado com os pontos de menores valores para a relação N/C.



Fonte: Autoria própria.

Em relação à análise do teor de carbono das frações, a fração de AF constituiu o menor teor, implicando na relação  $C_{AH}/C_{AF}$  superior a 1,0 (Tabelas 6, 7 e 8). Isso pode significar que as SH presentes nas amostras estão em formas mais recalcitrantes devido à presença de grupos funcionais mais aromáticos, indicando maior grau de polimerização e a menor facilidade ao ataque microbiano. Valores próximos a 1 da relação significam maior equilíbrio entre as frações humificadas e que são mais reativas; e valores maiores que 1 indicam um predomínio de fração ácido húmico em detrimento da fração AF (BORGES *et al.*, 2015).

Sousa *et al.* (2020) identificou, em estudo, que a relação  $C_{AH}/C_{AF}$  variou entre 0,6 (eucalipto) e 1,1 (floresta nativa). Destacando que a fração  $C_{AH}/C_{AF}$  eucalipto representa predomínio do C das frações ácidos fúlvicos sobre o C da fração ácidos húmicos. Por outro lado, valores superiores a 1, da relação,

indicam perda seletiva da fração mais solúvel (PFLEGER; CASSOL; MAFRA, 2017).

**Tabela 6** - Relação entre a quantidade de carbono orgânico da fração ácido húmico e ácido fúlvico, sem terraceamento.

Relação $C_{AH}/C_{AF}$ (%)	
AHST01/AFST01	1.75
AHST02/AFST02	1.42
AHST03/AFST03	2.03
AHST04/AFST04	3.75
AHST05/AFST05	1.64

Fonte: A autoria própria.

A fração AH de 5 substratos orgânicos analisados por Silva *et al.* (2018) apresentaram valores superiores a 0,5, sugerindo, assim, a presença de uma quantidade significativa de grupos funcionais oxigenados, como carboxílicos e carboidratos.

**Tabela 7** - Relação entre a quantidade de carbono orgânico da fração ácido húmico e ácido fúlvico, com terraceamento.

Relação $C_{AH}/C_{AF}$ (%)	
AHCT01/AFCT01	1.63
AHCT02/AFCT02	1.41
AHCT03/AFCT03	1.25
AHCT04/AFCT04	1.20
AHCT05/AFCT05	1.39

Fonte: A autoria própria.

Todas as relações  $C_{AH}/C_{AF}$  analisadas neste estudo apresentaram valores acima de 1, indicando que as áreas estudadas caracterizam situações de estado transformador da matéria orgânica do solo pelo processo de humificação, resultados similares foram observados por Pflieger *et al.* (2017), que avaliou as alterações na quantidade e proporção das substâncias húmicas da matéria orgânica em solo representativo do Planalto Catarinense, devido à substituição da vegetação natural por cultivo de *Pinus taeda*.

**Tabela 8** - Relação entre a quantidade de carbono orgânico da fração ácido húmico e ácido fúlvico, mata nativa.

Relação $C_{AH}/C_{AF}$ (%)	
AHMN01/AFMN01	1.85
AHMN02/AFMN02	1.36
AHMN03/AFMN03	1.74
AHMN04/AFMN04	1.67
AHMN05/AFMN05	1.71

Fonte: Autoria própria.

### 5.3 FTIR

O resultado desta técnica fornece informações qualitativas e indica a presença dos grupos funcionais de cada amostra. Os espectros obtidos pela análise se originam de variações de energia que são produzidas nas transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro (SOARES, 2020).

Englobando o sistema de substâncias húmicas, bandas de absorção de infravermelho normalmente devem ser avaliadas minuciosamente, pois sua interpretação pode não ser segura. A presença de funções oxigenadas favorece a interação de substâncias húmicas com compostos orgânicos e inorgânicos (SILVA *et al.*, 2018).

A Figura 9 representa os espectros de FTIR das amostras de AH e AF,



ressaltando-se que para esta análise foram selecionados os pontos onde não foram observados halos amorfos na análise de DRX. Comprimentos de onda de 3435 e 3389  $\text{cm}^{-1}$ , como demonstra a Figura 9, denotam a aparência de OH, álcoois e fenóis, mas, prevalecendo em menor incidência nos AF. Estes resultados corroboram com o estudo de bandas de AH e AF de Machado *et al.* (2020), nesta ocasião, os valores de 3400 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  indicaram estiramento COOH em pontes H. Situação similar ocorreu com Pereira *et al.* (2021), onde foram observados picos intensos na região de 3440-3380  $\text{cm}^{-1}$ , valores estes atribuídos ao estiramento de O-H em grupo fenólico OH- contribuição de OH alifático, H<sub>2</sub>O e NH.

À banda 2940 e 2930  $\text{cm}^{-1}$  se atribui estiramento axial simétrico e assimétrico de C-H alifático (CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>), valores também encontrados por Pereira *et al.* (2021). A banda em torno de 2845  $\text{cm}^{-1}$  foi igualmente observada em estudo do mesmo autor, indicando estiramento simétrico de C-H em CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> alifáticos.

Na região de 1725-1720  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de C=O em COOH e cetonas), os picos suaves são indicativos da interferência de impurezas minerais (Pereira *et al.* (2021). Costa *et al.* (2018) encontrou, em análise FTIR de substâncias húmicas aquáticas, a banda em torno de 1720  $\text{cm}^{-1}$ .

A banda 1630  $\text{cm}^{-1}$  normalmente se localiza em frequências maiores e se destaca mais nas frações de AH, atestando, portanto, um maior grau de N e insaturação nas amostras de AH (RAUEN, 2005). Na faixa de 1592-1638  $\text{cm}^{-1}$ , é provável a presença de uma série de trechos simétricos e de ligações C=O de COO- amidas e quinonas. De acordo com Rigobello *et al.* (2017), a banda entre 1640 e 1620  $\text{cm}^{-1}$  é mais complexa, entretanto, relata que as bandas próximas a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , como é o caso do presente estudo, no valor de 1410  $\text{cm}^{-1}$ , indicam estiramento simétrico COO, deformação simétrica CH e estiramento CO do OH fenólico.

A presença de deformações angulares das ligações O-H em grupos carboxílicos e ligações C-O, em ésteres e a presença de fenóis é característica da faixa variando entre 1270 e 1225  $\text{cm}^{-1}$  (Silva *et al.*, 2018). Bandas foram observadas na região entre 1025 e 1085  $\text{cm}^{-1}$  e podem ser atribuídas ao estiramento de CO de álcoois e/ou fenóis e/ou carboidratos, ou mesmo a

impurezas do silicato (Si-O), valores aproximados são evidenciados por Rigobello *et al.* (2017). Os espectros obtidos para SH estudadas foram semelhantes aos encontrados na literatura, bandas típicas de substâncias húmicas.

Machado *et al.* (2020), em seu trabalho de pesquisa, observou que houve picos específicos em comprimentos de onda abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , reforçando os valores do presente estudo, correspondendo ao alongamento do CO em polissacarídeos e CH aromático. Porém, para AF, verificou-se poucos desses picos sob as amostras analisadas, fato este pode estar associado às frações de ácido fúlvico se apresentarem menos estáveis.

Aguiar (2015) ressalta que valores entre  $1100$  e  $460\text{ cm}^{-1}$  são característicos das impurezas minerais e quartzo. Autores como Hanke e Dick (2017), em análise de AH e HU, observaram que o AH apresentou maiores intensidades relativas dos grupos carboxílico e aromático. O trabalho desses autores demonstra que esses grupos aromáticos são mais funcionalizados por grupos hidrofílicos, o que pode se justificar pela extração em meio alcalino.

A Tabela 9 relaciona as principais bandas de absorção com as atribuições aproximadas dos espectros no FTIR, observadas para SH nas amostras estudadas.

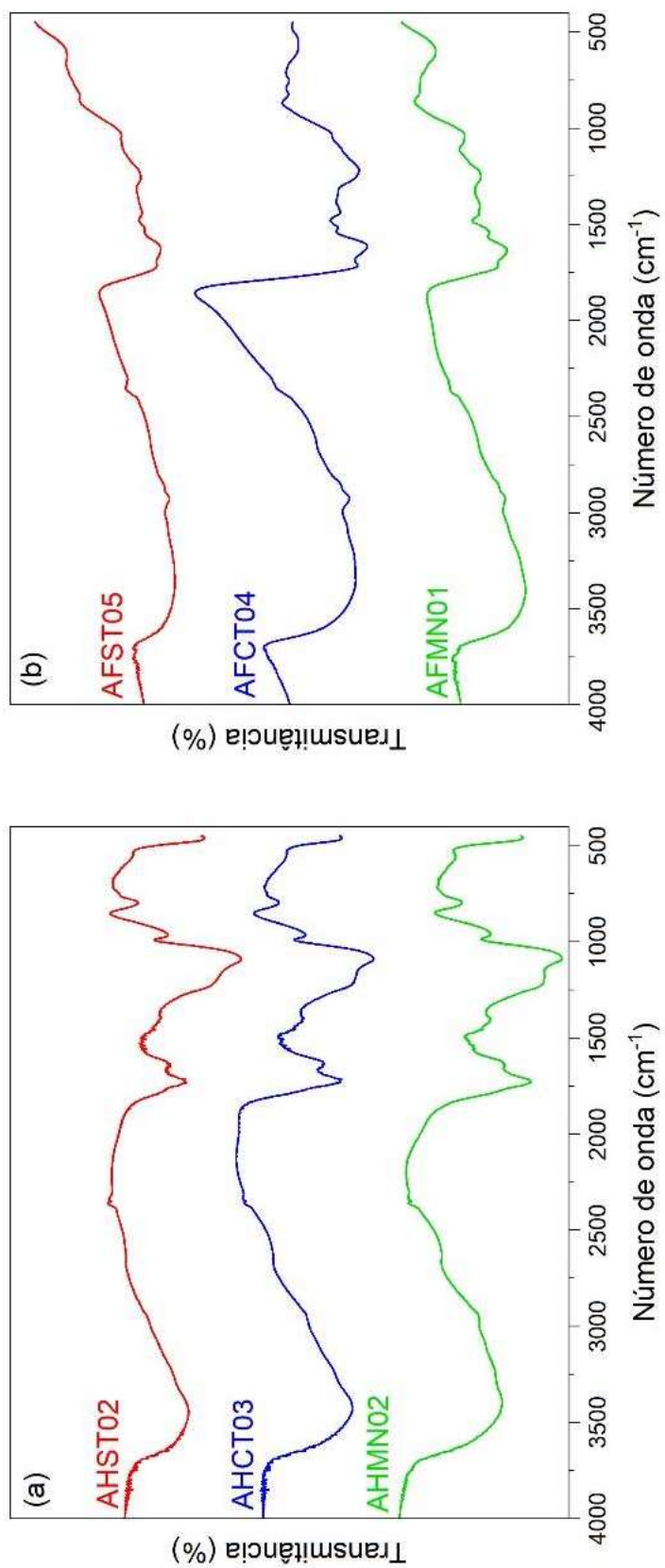
Os solos e SH são bastante similares entre si quanto à composição química, entretanto, durante o fracionamento químico pode ocorrer contaminação cruzada ou falhas na extração, não eliminando por completo os constituintes minerais característicos (AGUIAR, 2015).

**Tabela 9** - Atribuições das principais bandas no FTIR das substâncias húmicas estudadas.

Pontos	Nº de ondas para AH (cm <sup>-1</sup> )	Nº de ondas para AF (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Referências
1	3435	3389	Estiramento OH de fenóis e álcoois, além de água, presente como impureza. Vibração da ligação Al-OH	Machado <i>et al.</i> , 2020. Pereira <i>et al.</i> , 2021.
2		2930	Estiramento axial simétrico e assimétrico de C-H alifático (CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> ).	Pereira <i>et al.</i> , 2021.
3		2845		
4	2940	2925	Na região atribuída ao alongamento simétrico das ligações C-H.	Silva <i>et al.</i> , 2018.
5	1725	1720	Estiramento C=O, de grupos carboxílicos.	Costa <i>et al.</i> , 2018.
6	1630	1592-1638	Presença de uma série de trechos simétricos, de ligações C=O de COO-amidas e quinonas secundárias.	Silva <i>et al.</i> , 2018.
7	1410		Deformações das ligações C-H dos grupos metil e metileno.	Silva <i>et al.</i> , 2018.
8	1220	1202-1270	Presença de deformações angulares das ligações O-H em grupos carboxílicos e ligações C-O em ésteres e a presença de fenóis	Silva <i>et al.</i> , 2018.
9	1085	1025	Estiramento de CO de álcoois e/ou fenóis e/ou carboidratos ou as impurezas do silicato (Si-O).	Rigobello <i>et al.</i> , 2017.
10	*957		Alongamento do CO em polissacarídeos, e CH aromático.	Machado <i>et al.</i> , 2020.
11		*630-570	*Estiramento da Ligação Si-O. *Impurezas minerais (caulinita e gibbsita) e quartzo.	*Pereira <i>et al.</i> , 2021. *Aguiar (2015).
12	*798			
13	*558			

\* Possíveis grupos devido à resíduos dos minerais constituintes do solo *in natura*.

Fonte: Autoria própria.

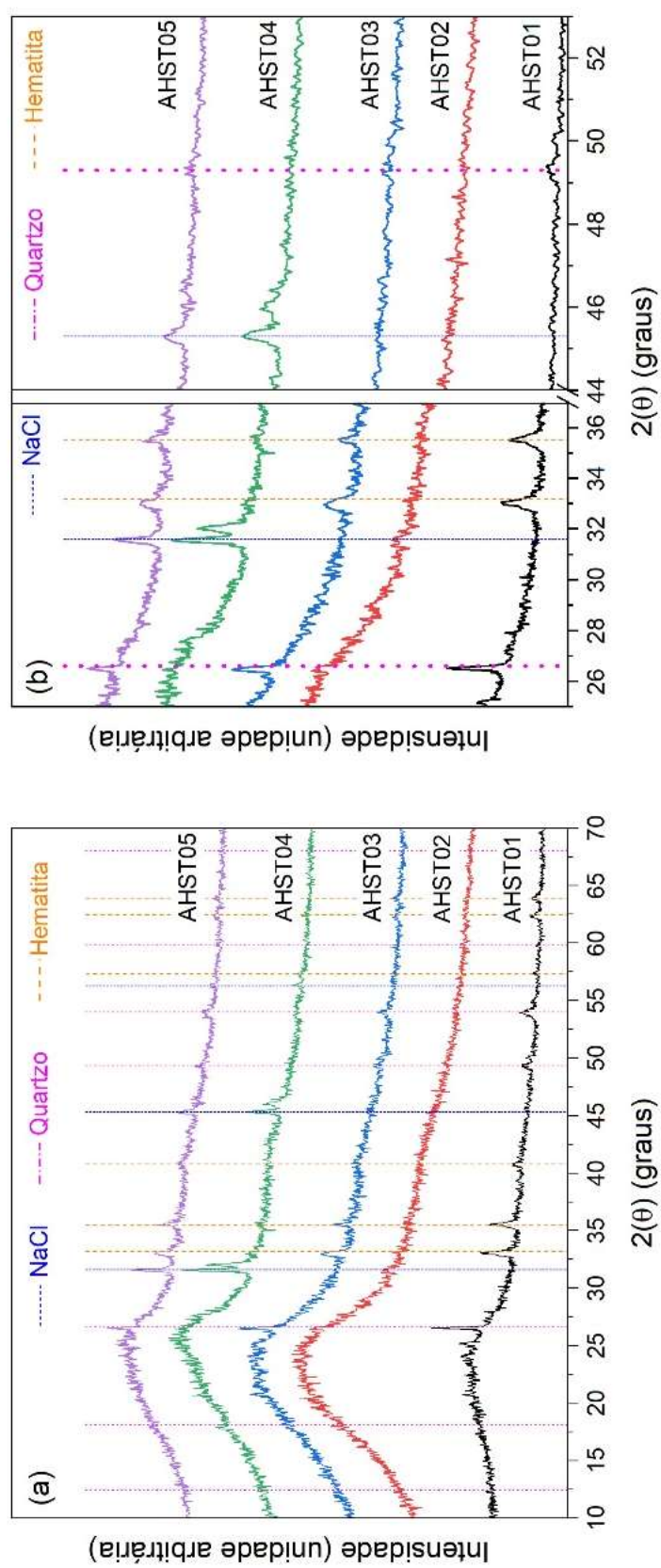


Fonte: Autoria própria.

#### 5.4 DRX

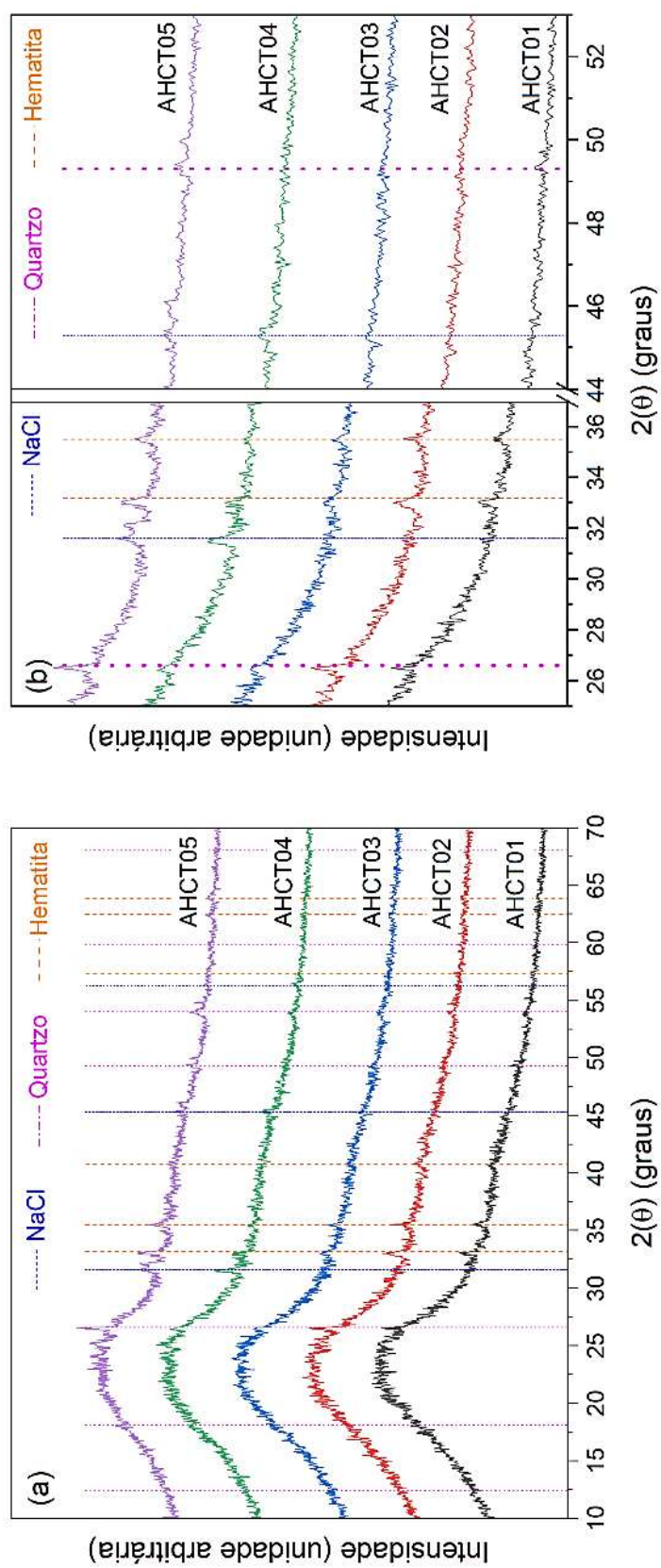
Tanto as amostras de AH quanto de AF apresentaram halos amorfos que estão indicados nos difratogramas dos respectivos ácidos húmico e fúlvico. Contudo, algumas amostras apresentaram alguns picos estreitos característicos de fases cristalinas. Utilizando banco de dados cristalográficos ICDD-PDF, identificou-se as fases cristalinas como sendo quartzo ( $\text{SiO}_2$ ),  $\alpha$ -hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e NaCl. A existência dessas fases inorgânicas pode ser atribuída ao processo de extração, tratando-se de resíduos da parte inorgânica, provenientes dos solos de origem, que podem ter permanecido nessa fração (SANTOS, 2018). Assim, as Figuras 10, 11, 12, 13, 14 e 15 apresentam os difratogramas para os grupos analisados de AH e AF, onde as respectivas Figuras (b), de cada grupo, apresentam os difratogramas com uma ampliação para melhor visualização das amostras que possuem impurezas e das amostras que apresentam maior pureza orgânica.

Figura 10 - Difratogramas das amostras de ácido húmico oriundo da região sem terraceamento.



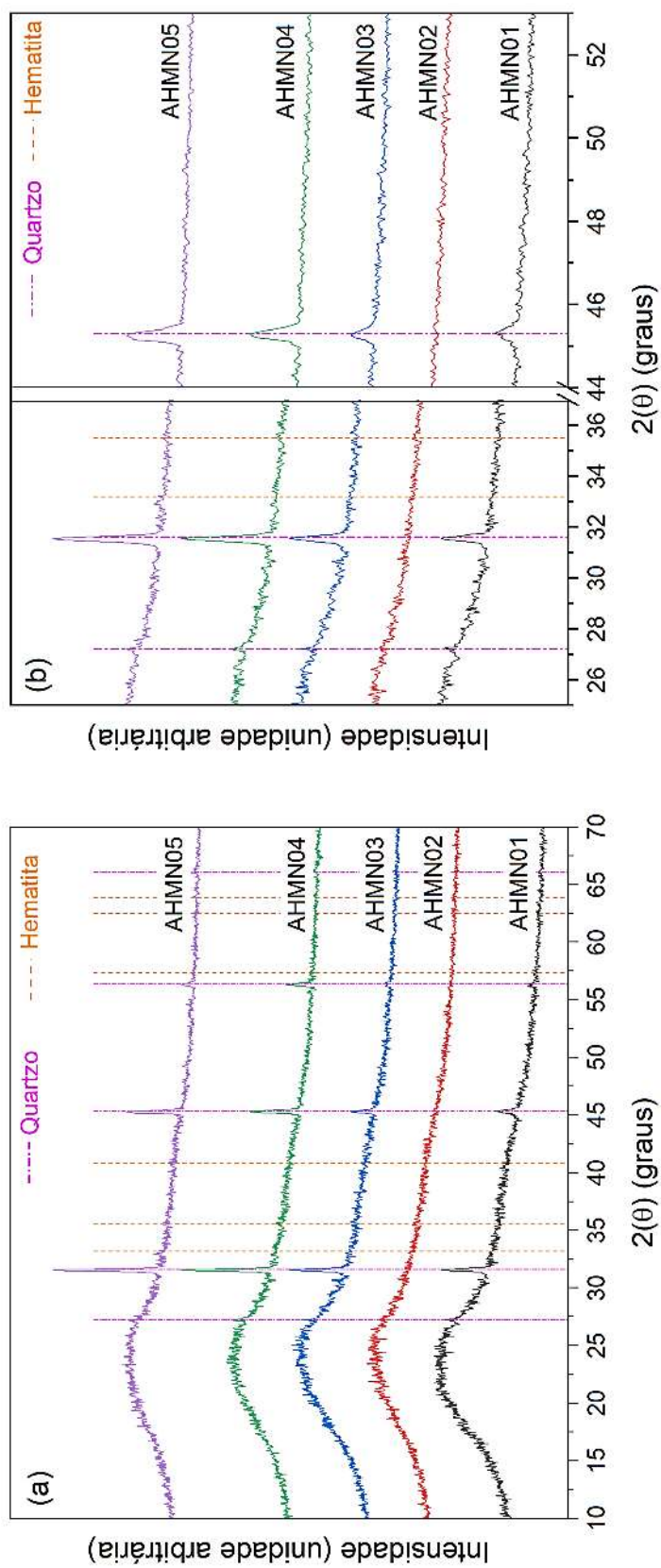
Fonte: Autoria própria.

Figura 11 - Difratogramas das amostras de ácido húmico oriundo da região com terraceamento



Fonte: Autoria própria.

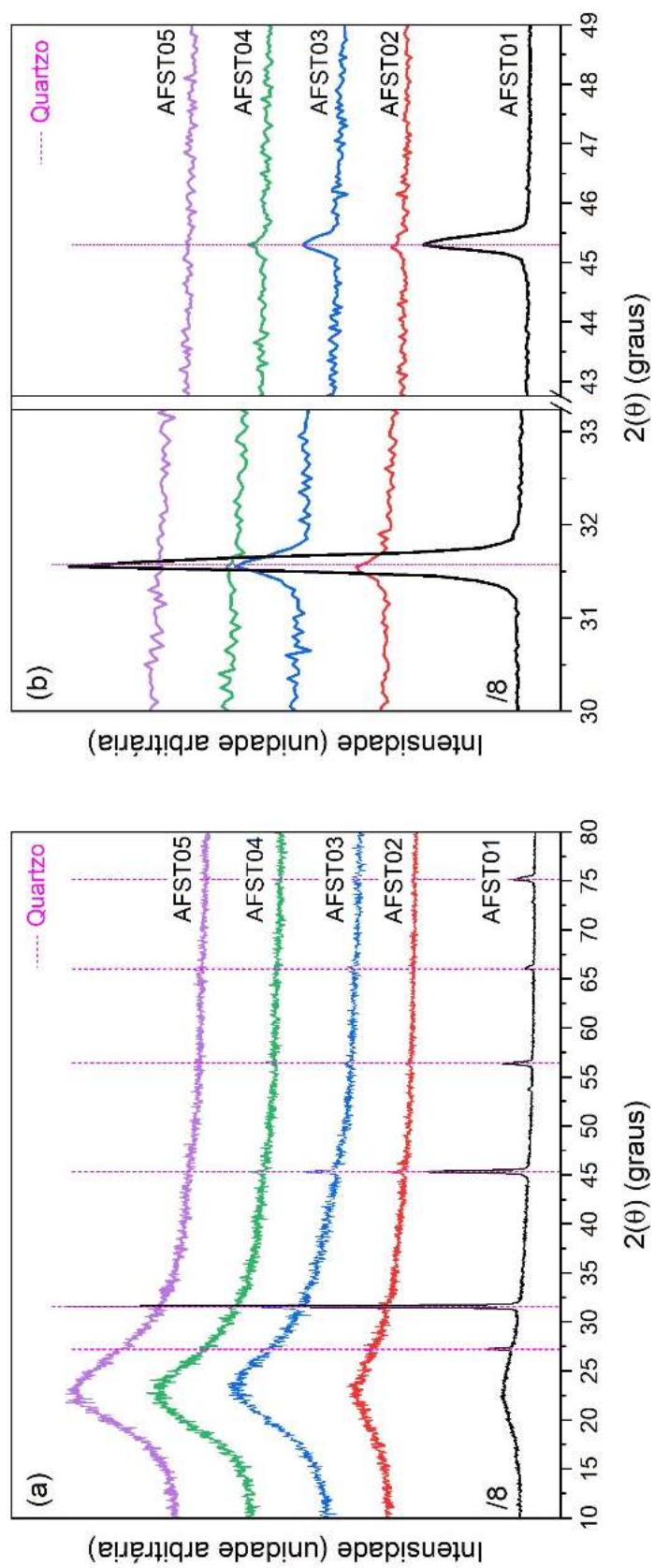
Figura 12 - Difractogramas das amostras de ácido húmico oriundo da região de mata nativa.



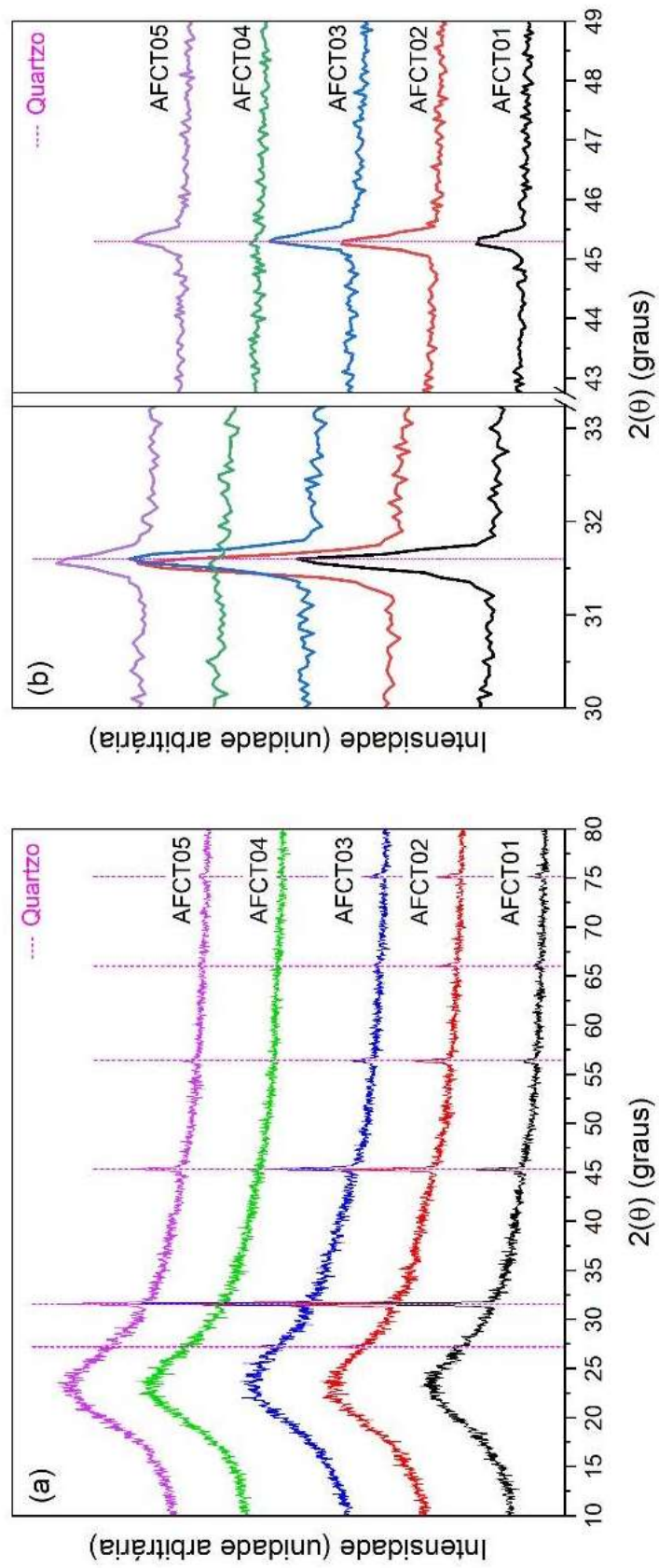
Fonte: Autoria própria.



Figura 13 - Difratogramas das amostras de ácido fúlvico oriundo da região sem terraceamento.

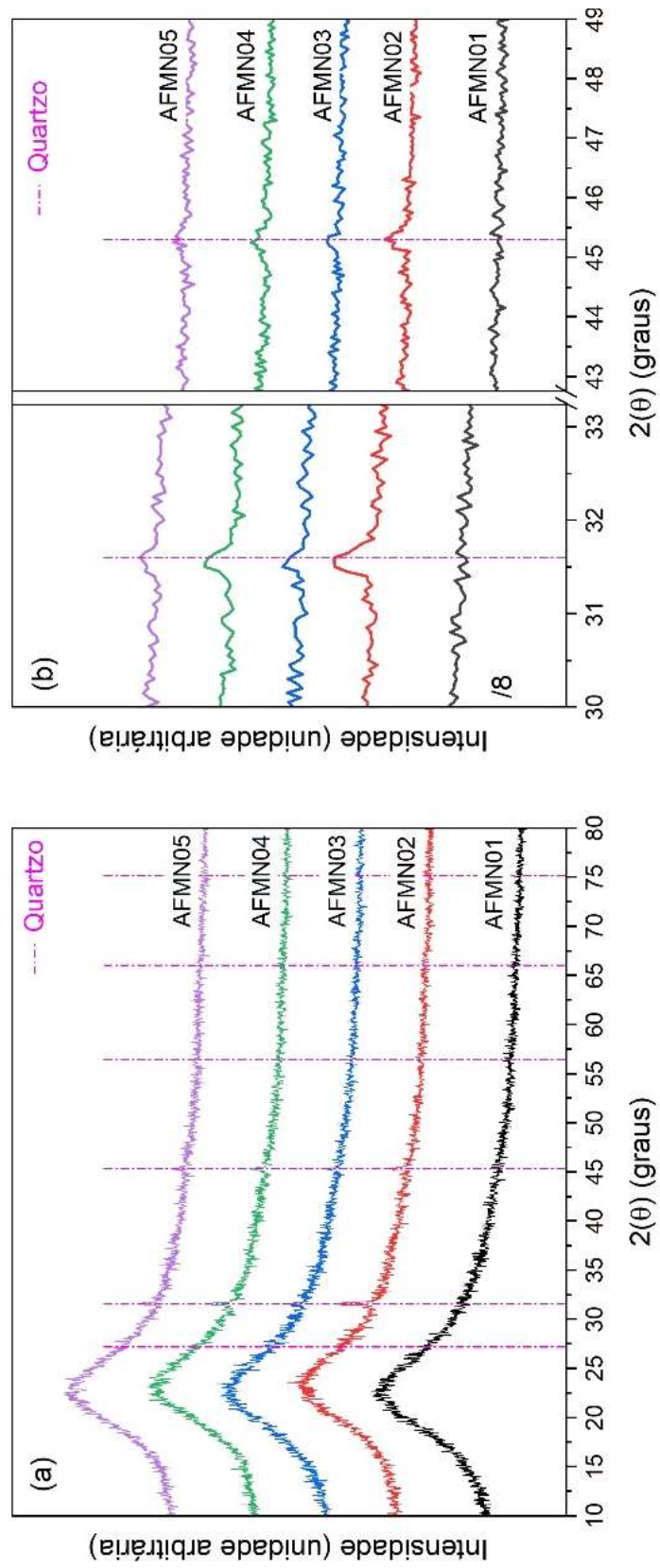


Fonte: Autoria própria.

**Figura 14** - Difratogramas das amostras de ácido fúlvico oriundo da região com terraceamento

Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Difratogramas das amostras de ácido fúlvico oriundo da região de mata nativa.

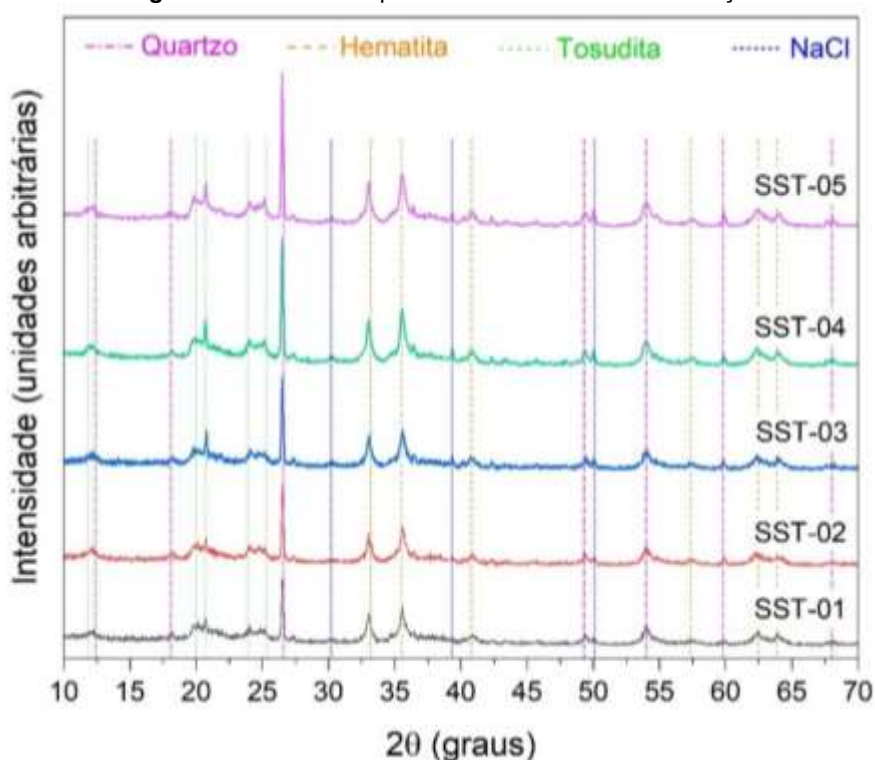


Fonte: Autoria própria.

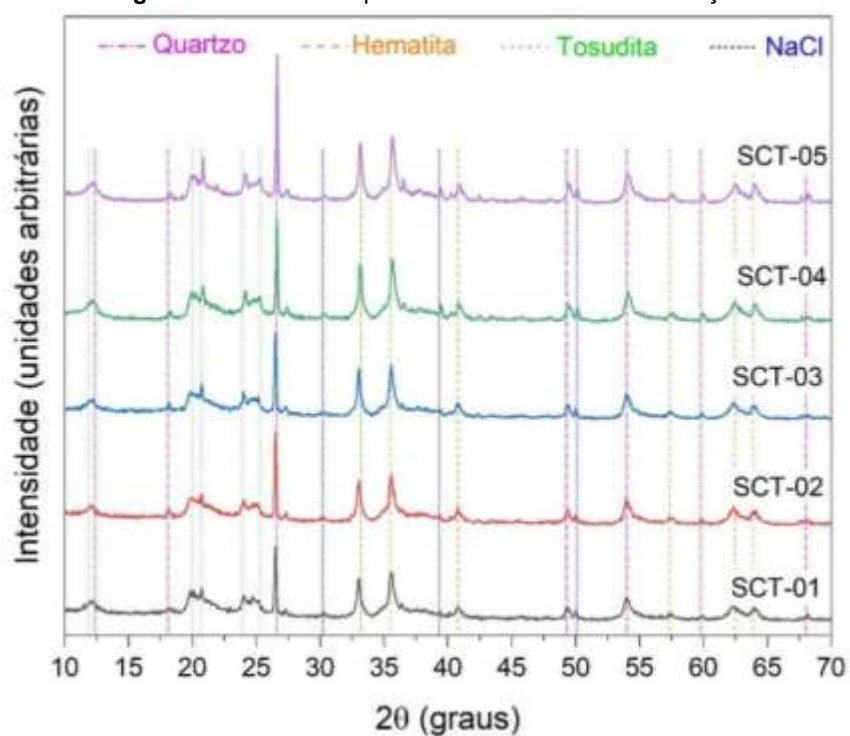
Utilizando a análise de DRX, foram observadas situações distintas entre AF e AH das três áreas. Nas frações de AH, observou-se a presença de quartzo, hematita e NaCl; entretanto, nas frações de AF, prevaleceu só a presença de quartzo, evidenciando que o processo de extração pode estar relacionado com o resultado no qual as fases cristalinas permaneceram presentes em todas as etapas até o final do procedimento. As amostras que apresentaram apenas halos amorfos foram as utilizadas nas análises de FTIR e TGA, uma vez que possuíam apenas ou maior percentual de material orgânico.

Desta forma, foram realizadas medidas de DRX em amostras de solo *in natura* (Figuras 16, 17 e 18) a fim de desconsiderar eventuais contaminações cruzadas ao longo do processo e/ou investigar se a origem das fases inorgânicas seria do próprio solo coletado.

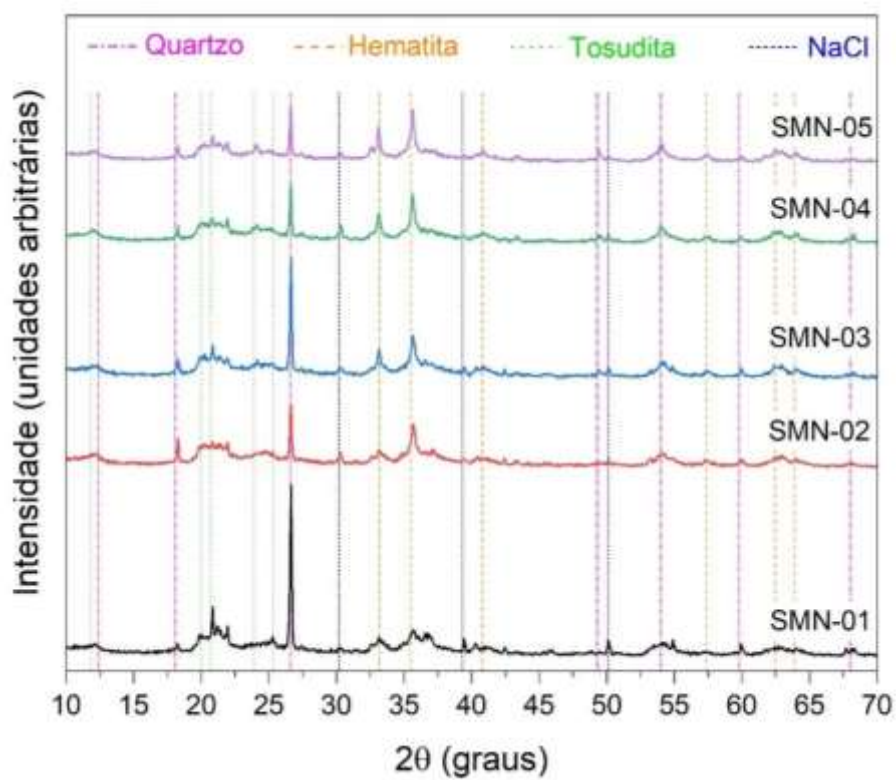
Figura 16 - DRX de alíquotas de solo da área sem terraço.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 17** - DRX de alíquotas de solo da área com terraço.

Fonte: Autoria própria.

**Figura 18** - DRX de alíquotas de solo da área de mata nativa.

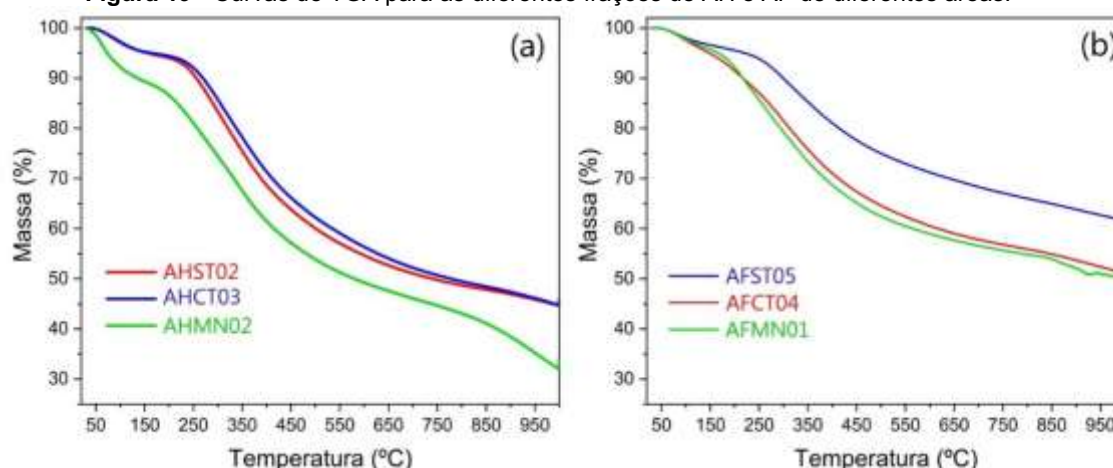
Fonte: Autoria própria.

A fase cristalina de quartzo dispôs de maior incidência nas áreas com e sem terraceamento, esta situação cogita-se estar relacionada com a carreação dos outros materiais que podem se apresentar menos densos, no caso, a hematita e tosudita, facilitando esta carreação por parte das precipitações, prevalecendo a sobra de mais quartzo em solo. Esta observação pode ter relação com o rendimento de SH, sendo que a mata nativa obteve um percentual maior que as outras regiões, pois essa área apresenta menor quantidade deste mineral. Outro mineral encontrado nas áreas estudadas foi a tosudita, que é composta por alumínio, magnésio, manganês, silício, sódio, água e oxigênio.

## 5.5 TGA

Analisando as curvas termogravimétricas de todas as amostras, nota-se que houve uma perda de massa contínua, as amostras não apresentaram picos definidos, o que impossibilita uma determinação precisa dos eventos de perda de massa. Analisando a Figura 19, nota-se que o AF apresenta uma maior resistência à decomposição térmica do que o AH, fator que pode estar atribuído à maior quantidade de grupos aromáticos presentes em sua estrutura, estes que são mais resistentes à degradação térmica.

**Figura 19** - Curvas de TGA para as diferentes frações de AH e AF de diferentes áreas.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 19-a, pode ser constatado que o percentual de degradação da massa da amostra AHMN foi maior que das amostras de AHST e AHCT. Também é possível observar que a sobra de material para AHMN fica em torno de 45%, entretanto, para as outras duas amostras, a perda foi de 55%, evidenciando que constituintes minerais não volatizaram no decorrer do processo.

De acordo com Swiech *et al.* (2017), em temperaturas abaixo de 400°C, a perda de massa é geralmente resultado da decomposição ou eliminação de grupos funcionais contendo oxigênio, enquanto acima de 400°C, reflete o alto teor de aromáticos.

Para a fração de AF, na Figura 19-b, as curvas correspondentes a AFCT04 e AFMN01 obtiveram comportamentos semelhantes, com perda de material em torno de 55%. Entretanto, a amostra AFST05 correspondeu a 65%, com maior quantidade de material resistente à queima. Resultado este que corrobora com pesquisa realizada por Moraes *et al.* (2011), na qual a perda de massa na fração AF foi de 55% maior que os outros tratamentos do estudo.

## 6. CONCLUSÃO

A caracterização química pela análise elementar dos ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) extraídos dos solos experimentais submetidos a duas diferentes técnicas de manejo (CT e ST) não demonstrou diferenças significativas nas estruturas químicas entre os AH de solo CT e ST, nem entre AF de solos CT e ST. O solo cultivado já possui degradação (o que é esperado) quando comparado ao solo de controle - Mata Nativa (MN). O resultado obtido está coerente com o esperado para esta etapa do estudo, visto que são consideradas amostras do marco zero da implantação do experimento. Por outro lado, o rendimento na obtenção de AH e AF dos solos da área de controle (MN) foi maior que o das áreas experimentais. As razões elementares de hidrogênio/carbono (H/C) e nitrogênio/carbono (N/C) das frações extraídas da MN foram levemente maiores que as razões das provenientes dos outros solos (regiões CT e ST), indicando que o teor de H e de N está favorecido no solo da MN. Ainda, destaca-se que os menores valores para a razão N/C foram obtidos para os pontos de maior altitude das parcelas. Por sua vez, a razão de Carbono Orgânico,  $C_{AH}/C_{AF}$  nas parcelas de solo ST foi maior e com maiores diferenças entre os pontos que nas outras duas áreas

Análises de FTIR e DRX revelaram que, além dos diversos grupos funcionais dos compostos orgânicos e padrão estrutural amorfo, havia presença de impurezas minerais em ambas as frações. A presença destes minerais no solo *in natura* das diferentes áreas (ST, CT e MN) foi observado também por análises de DRX. Isso indica que o processo de fracionamento das substâncias e/ou a purificação não foi completamente eficiente, o que não prejudicou significativamente na caracterização e quantificação das substâncias húmicas. Contudo, esse resultado não interferiu na caracterização química das substâncias húmicas.

A análise de TGA mostrou que a amostra que apresentou menor perda de massa foi a do AF proveniente do solo da região ST, no entanto, podendo-se inferir em maior quantidade de material mineral agregado à fração húmica. Já a amostra que apresentou menor perda de massa foi o AH proveniente da Mata Nativa, inferindo-se, portanto que o processo de extração das mesmas estava com melhor purificação.



A presença de resíduos minerais evidencia que, uma melhor purificação das amostras, durante o processo de fracionamento, irá apresentar maiores detalhes das caracterizações química, podendo revelar diferenças mais evidentes entre as amostras de AH e AF das diferentes parcelas.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, Leticia Magalhães de. **Caracterização de diferentes solos por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

ANACHE, J.A.A.; WENDLAND, E.C.; OLIVEIRA, P.T.S.; FLANAGAN, D.C.; NEARING, M.A. Runoff and soil erosion plot-scale studies under natural rainfall: A meta-analysis of the Brazilian experience. *Catena*, v. 152, p. 29-39, 2017.

BERTONI, J.; NETO, F. L. **Conservação do Solo**. 8. ed. São Paulo: Ícone, 2012.

BESEN, M. R *et al.* Práticas conservacionistas do solo e emissão de gases do efeito estufa no Brasil. **Scientia Agropecuaria** [online], v. 9, n. 3, pg.429-439, 2018.

BORGES, C. S. *et al.* Agregação do solo, carbono orgânico e emissão de CO<sub>2</sub> em áreas sob diferentes usos no Cerrado, região do Triângulo Mineiro. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, p. 660-675, 2015.

BRIGHENTI, C. R.; REIS, E. L; REIS, C. Características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem. **Eclética Química**, v. 35, p. 69-82, 2010.

BRONDI, A. M. *et al.* Quantification of Humic and Fulvic Acids, Macro and Micro Nutrients and C/N Ratio in Organic Fertilizers. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 47, n. 22, p. 2506-2513, 2016.

BRUNETTI, G. *et al.* Characterization of Clay-and Silt-Sized Fractions and Corresponding Humic Acids Along a Terra Rossa Soil Profile. **Clean-Soil, Air, Water**, v. 44, n. 10, p. 1375-1384, 2016.

CARDOSO, E. J. B. N.; ANDREOTE, F. D. **Microbiologia do Solo**. 2 ed. Piracicaba: ESALQ, 2016.

CARON, V. C.; GRAÇAS, J. P.; CASTRO, P.R.C. **Condicionadores do solo: ácidos húmicos e fúlvicos**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2015.

CASTRO, G. C.; VIEIRA, C. R.; WEBER, O. L. S. Carbono orgânico e nitrogênio total nas frações granulométricas e húmicas em solos sob diferentes texturas. **Nativa - Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v. 6, n. 3, p.575-581, 2018.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/>. Acesso em: 22 de novembro de 2022.

COSTA, J. A. S. *et al.* Extração e Caracterização de Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA) Extraídas de Amostras Coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana, Sergipe, Brasil. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 12, n. 3, p. 07-23, 2018.

COTTA, JUSSARA APARECIDA DE OLIVEIRA. Ácidos húmicos: A ácido dinâmico de mineralização biorremediação por vermicompostagem de solos contaminados por diesel. Universidade Federal de Itajubá. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, vol. 8, p. 01-20, 2019.

CUCCHI, P. A. *et al.* Estudo do processo de compostagem por meio do teor de cinzas. **Synergismus Scyentifica UTFPR**, Pato Branco, v. 12, n. 1, p. 52–58, 2017.

CUIABANO, M. N. *et al.* Vulnerabilidade ambiental à erosão hídrica na sub-bacia do córrego do Guanabara/Reserva do Cabaçal – MT, Brasil. **Geociências**, v. 36, n. 3, p. 543 - 556, 2017.

CUNHA, J. E. *et al.* Escoamento superficial e perdas de solos por erosão hídrica em uma topossequência sobre o arenito Caiuá no noroeste do Estado do Paraná. **Bol. Geografia**, v. 34, n. 1, p. 141-153, 2016.

CUNHA, T.J.F. *et al.* Fracionamento químico da matéria orgânica e características de materiais húmicos de solos com horizonte a antrópico da matéria Amazônia (Terra Preta). **Acta Amazônica**, 2007.

DEPCIUCH, J. *et al.* Application of Raman spectroscopy and infrared spectroscopy in the identification of breast cancer. **Applied spectroscopy**, v. 70, n. 2, p. 251-263, 2016.

DEVIDE, A. C. P. *et al.* Cultivo da mandioca de mesa em plantio direto e convencional sobre diferentes culturas de cobertura. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.6, n.2, p. 274-285, 2017.

ELKINS, K. M; NELSON, D. J. Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 228, p. 205-225, 2002.

EMBRAPA. 2018. Disponível em:[https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/36905812/erosao-causa-prejuizos-economicos-e-ambientais-no-parana#:~:text=Apenas%20nas%20lavouras%20tempor%C3%A1rias%2C%20oParana%C3%A1%20\(lapar\)%20Tiago%20Telles](https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/36905812/erosao-causa-prejuizos-economicos-e-ambientais-no-parana#:~:text=Apenas%20nas%20lavouras%20tempor%C3%A1rias%2C%20oParana%C3%A1%20(lapar)%20Tiago%20Telles). Acesso: 17 de maio de 2022.

FARIAS, B.M. *et al.* Investigação cinética da pirólise de biomassa amazônica por termogravimetria. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 49400-49418, 2020.

FÉLIX, C. R. de O. *et al.* Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria (Rio de Janeiro) [online]**, v. 22, n. Suppl 1, 2017.

FERREIRA, G. B. *et al.* Carbono da biomassa microbiana e respiração basal em solos com barragens subterrâneas no semiárido paraibano. In: **IX Congresso Brasileiro de Agroecologia**, Belém, 2015.

HANKE D, DICK D.P. Estoques de matéria orgânica e as interações de substâncias húmicas com metais em solo de floresta úmida de araucária com horizontes húmicos e hísticos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. 2017.

IAPAR - Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná. Disponível em: <https://www.idrparana.pr.gov.br/>. Acesso em 20 de novembro de 2022.

LAMAR, R. T. *et al.* A New Standardized Method for Quantification of Humic and Fulvic Acids in Humic Ores and Commercial Products. **Journal of AOAC International**, v. 97, p. 721-730, 2014.

LAZZARETTI, G. *et al.* Impacto de Diferentes sistemas agrícolas e florestal na qualidade química e biológica do solo de uma propriedade rural. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v. 8, n. 4, p. 330-350, 2019.

LIMA, K. F. F. NASCIMENTO, B. Z. COSTA, A. P. O. Síntese de biocombustíveis a partir de diferentes óleos vegetais utilizando catalisador heterogêneo à base de nióbio. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 3, n. 1, p. 01–13, 2017.

MACHADO, W. *et al.* Caracterização espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos em agregados do solo, Brasil. **Heliyon**, 2020.

MANFRE, E. R. *et al.* O sistema de plantio direto na produção de milho: a importância das plantas de cobertura em lavouras. **XI Simpósio Nacional de Tecnologia em Agronegócio**, v. 11, n. 1, p. 329-336, 2019.

MENEZES, C. E. G. *et al.* Organic matter in areas under secondary forests and pasture. **Cerne**, v. 23, p. 283-290, 2017.

MILORI, D.M.B.P. *et al.* Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy **Soil Science**, v.167, p. 739–749, 2002.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Manual de métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos**. Secretaria de Defesa Agropecuária – Brasília, DF, 2017.

MISHRA, R.K., MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 63-74, 2018.

MORAES, G. M. *et al.* Caracterização químico-estrutural de substâncias húmicas do solo sob sistemas agroflorestais e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1597-1608, 2011.

MORAIS, R.C.S.; SALES, M.C.L. Estimativa do potencial natural de erosão dos solos da Bacia Hidrográfica do Alto Gurguéia, Piauí-Brasil, com uso de Sistema de Informação Geográfica. **Caderno de Geografia**, v. 27, p. 84-105, 2017.

NARDI, S.; PIZZEGHELLO, D.; ERTANI A. Hormone-like activity of the soil organic matter. **Applied Soil Ecology**, v. 123, p. 517-520, 2018.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno Leonardo do. Aplicação da difração de raios X para caracterização mineralógica de meteoritos: Conceitos físicos e os processos experimentais. **Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada**, v. 8, n. 2, 2021.

NETO, A. B. B. *et al.* Matéria orgânica e atributos físico-hídricos de um latossolo sob diferentes sistemas de manejo. **Agroecossistemas**, v. 10, n. 2, p. 147-164, 2018.

OHLAND, T.; do CARMO LANA, M. FRANDOLOSO, J. F. Fracionamento químico da matéria orgânica do solo após sistemas de manejo no inverno. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 18, n. 1, p. 53-64, 2018.

OLAETXEA, M. *et al.* Hypothetical framework integrating the main mechanisms involved in the promoting action of rhizospheric humic substances on plant root- and shootgrowth. **Applied Soil Ecology**, v. 123, p. 521-537, 2018.

PASINI, F. *et al.* Sistema de terraceamento para manejo agrícola. **Centro de Ciências Rurais**. n.76, 2017.

PEREIRA, A. A.; THOMAZ, E. L. Parâmetros físicos do solo em diferentes sistemas de manejo convencional, município de Reserva – PR. **Revista do Departamento de Geografia – USP**, v. 30, p. 65-76, 2015.

PEREIRA, M. G. *et al.* Caracterização Composicional e Estrutural dos Ácidos Húmicos de Solos de Tabuleiros sob Diferentes Coberturas Vegetais. **Revista Virtual Química**, vol. 13, p. 445-455, 2021.

PEREZ, R. S. *et al.* Óxidos Metálicos tipo espinélio como catalisadores na produção de Biodiesel a partir de óleo e gordura residual. **Acta Scientiae Technicae**, v. 4, n. 2, 2016.

PFLEGER, P.; CASSOL, P. C.; MAFRA, A. L. Substâncias húmicas em cambissolo sob vegetação natural e plantios de pinus em diferentes idades. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 27, n. 3, p. 807- 817, 2017.

PICCOLO, A. In memoriam Prof. FJ Stevenson e a Questão das Substâncias Húmicas no Solo. **Chemical and biological technologies in agriculture**. 2016.

PONGE, Jean-François. Plant–soil feedbacks mediated by humus forms: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 57, p. 1048-1060, 2013.

RAUEN, Thalita Grando. Estudo, por tensão superficial e fluorescência, das propriedades surfactantes das substâncias húmicas e sua influência na solubilidade de HPAs em meio aquoso. Universidade Federal de Santa Catarina (Tese de doutorado), 2005.

RIGOBELLO, E. S. *et al.* Caracterização comparativa de substâncias húmicas extraídas de água doce e turfa de diferentes tamanhos moleculares aparentes. **Revista Ambiente & Água**, v. 12, n. 5, p. 774-785, 2017.

ROSA, D. M. *et al.* Substâncias húmicas do solo cultivado com plantas de cobertura em rotação com milho e soja. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 2, p. 221-230, 2017.

RUDNICK, V. A. S. *et al.* Efeito do uso e manejo da pastagem na fertilidade do solo. **XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. 2015.

SANTOS, A. M. P. *et al.* New Organomineral Complex from Humic Substances Extracted from Poultry Wastes: Synthesis, Characterization and Controlled Release Study. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 1, 2018.

SANTOS, F. D. *et al.* Fatores que afetam a disponibilidade de micronutrientes no solo. **Tecno-Lógica**, v. 25, n. 2, p. 272-278, 2021.

SANTOS, M. J. L.; TEIXEIRA, C. M. de L. Importância dos métodos analíticos de drx e frx para caracterização das argilas. **Revista FENEC**, v. 1, n. 2, p. 339-345, 2017.

SEIN, L. T.; VARNUM, J. M.; JANSEN, S. A. Conformational Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 4, p. 546-552, 1999.

SEREMETA, D. C. H. *et al.* Pb<sup>2+</sup> adsorption by a compost obtained from the treatment of tobacco from smuggled cigarettes and industrial sewage sludge. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 797–805, jan. 2019.

SILVA, J. D. *et al.* Atributos físicos do solo sob sistema de cultivo da uva, pastagem e mata nativa, no município de São Vicente Ferrer-PE. **III Congresso Internacional de Ciências Agrárias**. 2018.

SILVA, R. R. *et al.* Caracterização espectroscópica e elementar de substâncias húmicas em substratos orgânicos. **Amazon Soil–I Encontro de Ciência do Solo da Amazônia Oriental**, p. 52-63, 2018.

SILVA, R. R. *et al.* Spectroscopic and elementary characterization of humic substances in organic substrates. **Comunicata Scientiae**, v. 9, n. 2, p. 264-274, 2018.

SOARES, R. *et al.* O Papel das Terras Pretas de Índio no Antropoceno. **Revista Virtual de Química**. Vol. 10, p. 1659-1692, 2018.

SOUSA, J. P. *et al.* Fracionamento de substâncias húmicas de solo sob povoamentos de eucalyptus urophylla e floresta nativa. **IX SEAGRUS**, 2020.

SOUZA, W. B.; SANTANA, G. P. Substâncias húmicas: Importância, estruturas químicas e interação com mercúrio. **Scientia Amazonia**, v. 3, n.3, 80-88, 2014.

SWIECH W. M. *et al.* Fracionamento à base de água de um ácido húmico comercial. Caracterização em estado sólido e coloidal das frações de solubilidade. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2017.



TEIXEIRA, P. C. *et al.* **Manual de métodos de análise de solo**. Brasília, DF: Embrapa, 2017.

UTFPR, 2023. Disponível em: <https://portal.utfpr.edu.br/noticias/geral/divulgacao-cientifica/pesquisador-do-campus-dois-vizinhos-coordena-estudos-em-todo-o-parana>. Acesso 10 de janeiro de 2023.

VALLIS, E.S.; SCHARDOSIN, J.; SAAB, S. da C. Estudo da espectroscopia de infravermelho e aplicação em solos. **III Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior - EAIC**, 2017.

VEOBIDES-AMADOR, H.; GURIDI-IZQUIERDO, F.; VAZQUEZ-PADRON, V. Las sustancias húmicas como bioestimulantes de plantas bajo condiciones de estrés ambiental. **Cultrop**. La Habana, v. 39, n. 4, p. 102-109, 2018.

VERDUM, R.; VIEIRA, C. L.; CANEPPELE, J. C. G. **Métodos e técnicas para o controle da erosão e conservação do solo**. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2016.

ZUFFO, A. M.; STEINER, F. Elementos da natureza e propriedades do solo. **Atena Editora**, v. 4, 2018.

## ANEXO 01

**Central Analítica - Instituto de Química****Laboratório de Análise Elementar Porto Alegre, RS – Brasil****CEP: 91530-190****Telefone/fax: (51)3308-9606**

**Porto Alegre-RS, 10/11/2021 15:34 Analisado por: Dra. Larissa R. Rodrigues**

Amostra	%C	%H	%N
A	51,01	4,05	4,25
A1*	29,1	2,82	1,85
B	52,51	4,73	4,61
B1	37,01	3,7	2,76
C	53,83	4,43	4,65
C1	26,53	2,81	1,96
D	50,44	4	4,74
D1	13,44	1,86	1,06
E	40,42	3,78	3,67
E1	24,63	2,74	2,1
F	54,13	4,12	4,08
F1	33,24	2,8	2,14
G	53,04	4,43	4,29
G1	37,59	3,13	2,58
H	53,14	4,46	4,49
H1	42,52	4,03	4,12
I	50,81	4,54	4,51
I1	42,43	3,41	3,39
J	49,98	4,21	4,06
J1	35,88	3,09	2,77
K	45,36	4,67	4,21
K1	24,55	2,97	2,42
L	37,68	4,58	4,23
L1	27,6	3,16	2,93
M	44,9	4,4	4,8
M1	25,82	3,37	2,69
N	41,84	4,53	4,75
N1	24,98	2,94	2,79

O	43,4	4,39	4,54
O1*	25,41	2,39	2,38

\*As amostras foram analisadas com massas inferiores ao  
mínimo recomendado (1 mg)  
A1=0,953 mg O1=0,849 mg