

CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO E DE UM PODZOL POR ANÁLISE TERMODIFERENCIAL E PELA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO⁽¹⁾

V. M. BENITES⁽²⁾, E. S. MENDONÇA⁽³⁾,
C. E. R. SCHAEFER⁽³⁾ & L. MARTIN NETO⁽⁴⁾

RESUMO

A caracterização espectroscópica de substâncias húmicas do solo tem-se desenvolvido aceleradamente durante as últimas décadas. Entretanto, poucos são os trabalhos que associam esta técnica a estudos pedológicos envolvendo diferentes classes de solo, sobretudo em condições tropicais. Os ácidos húmicos extraídos de amostras de diferentes horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Podzol, ambos situados na Serra do Brigadeiro, Araçuaia (MG), foram caracterizados, por meio da espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por análise termodiferencial. Os espectros de infravermelho indicaram diferenças qualitativas entre os ácidos húmicos extraídos dos diferentes solos e entre os ácidos húmicos extraídos de diferentes horizontes de um mesmo solo. Observou-se a redução de intensidade dos picos relativos a estruturas alifáticas com o aprofundamento nos perfis, sendo evidentes os picos relativos a polissacarídeos nos horizontes orgânicos. Impurezas minerais foram observadas em todos os espectros de ácido húmico não purificado, indicando a necessidade do processo de purificação. O tratamento com HF-HCl demonstrou-se eficiente na remoção dessas impurezas, tendo os espectros diferenciais de ácidos húmicos antes e depois do processo de purificação apresentado o padrão típico de minerais secundários como caulinita e gibbsita. Após a purificação, observou-se um aumento na intensidade dos picos referentes aos grupos carboxílicos, evidenciando sua participação nas ligações entre os ácidos húmicos e a matriz mineral. A análise termodiferencial indicou maior resistência à termodegradação dos ácidos húmicos extraídos do horizonte Bhs do Podzol, em relação ao ácido húmico extraído do horizonte A do Latossolo, o que concorda com a feição mais aromática do primeiro, revelada pela análise dos espectros de infravermelho.

Termos de indexação: matéria orgânica do solo, pedologia, Serra do Brigadeiro.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em março de 1998 e aprovado em abril de 1999.

⁽²⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa - UFV. Av. PH Rolfs, s/n, CEP 36571-000 Viçosa (MG).
E-mail: vinius@solos.ufv.br.

⁽³⁾ Professor Adjunto do Departamento de Solos, UFV.

⁽⁴⁾ Pesquisador da Embrapa Instrumentação Agropecuária. Rua XV de novembro, 1452, CEP 13560-970 São Carlos (SP).

SUMMARY: *HUMIC ACID CHARACTERIZATION OF A PODZOL AND A RED YELLOW LATOSOL BY FTIR SPECTROSCOPY AND TD ANALYSIS*

The spectroscopic characterization of humic substances in soil has been widely used. However, few studies have been carried out concerning the pedology of tropical soils using such technique. Humic acids (HA) extracted from contrasting horizons of a Red Yellow Latosol and a Podzol, on the highlands of the Serra do Brigadeiro, Araponga, Minas Gerais, were characterized by means of Fourier Transformed Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR) and TD analysis. The spectra indicated qualitative differences between the HA extracted from differing soils, and also between HA extracted from different horizons in a given soil. The peaks associated with aliphatic structures showed decreasing intensity with soil depth, and there were evident polysaccharide-related peaks in the organic horizons. Mineral impurities could be detected in all HA spectra of non-purified samples. The HF-HCl treatment was efficient in removing of these mineral impurities, with the differential spectra between purified and non-purified HA revealing the presence of caolinite and gibbsite. After the HA purification, an increase in intensity for the peaks of carboxyl groups was observed, suggesting the role of such groups in the process of mineral-HA interaction. The TD analysis indicated a greater resistance to thermodegradation of the humic acid extracted from Podzol horizon B_{hs}, as compared to the humic acid extracted from Latosol horizon A. This agrees with the more aromatic fashion of the former, shown in the infrared spectrum analysis.

Index terms: soil organic matter, pedogenesis, Serra do Brigadeiro.

INTRODUÇÃO

A espectroscopia na faixa do infravermelho permite identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos. A aplicação dessa técnica no estudo de substâncias húmicas permite observar a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural de grupos funcionais que contêm oxigênio, a ocorrência de proteínas e carboidratos e o grau de pureza da amostra quanto a contaminantes inorgânicos, como argilas, metais e sais (Stevenson, 1982). Embora existam diferenças entre os espectros obtidos de ácidos húmicos provenientes de diferentes ambientes, a feição geral dos espectros é bastante similar (MacCarthy & Rice, 1985), ocorrendo variações nas proporções entre os sinais e pequenos deslocamentos na frequência de absorção.

Embora existam técnicas de avaliação semiquantitativa de grupos funcionais por espectroscopia no infravermelho (Baes & Bloom, 1989), os espectros, em geral, fornecem informações essencialmente qualitativas. A informação provida pela análise comparativa entre espectros é de maior valia que a análise de um espectro isoladamente. A presença de impurezas, por exemplo, pode ser observada pela análise do espectro antes e depois do processo de purificação e desmineralização dos ácidos húmicos (Piccolo, 1988).

Com o desenvolvimento de novas técnicas, como a transformada de Fourier (FTIR), obteve-se maior velocidade na leitura dos espectros de infravermelho, permitindo a obtenção de um somatório de muitos espectros, melhorando a definição dos sinais e a exatidão da análise. Paralelamente, com o desenvolvimento da técnica, observou-se a redução no custo do equipamento e, atualmente, a espectroscopia no infravermelho tornou-se relativamente simples e barata, quando comparada a outros métodos espectroscópicos, e ainda capaz de oferecer informações importantes para a análise qualitativa de ácidos húmicos, além de permitir a análise de amostras pequenas (ex.: 2 mg).

Outras ferramentas utilizadas na caracterização de substâncias húmicas são a análise termogravimétrica e a análise termodiferencial. Tais técnicas permitem estimar a aromaticidade de ácidos húmicos, pela análise de seu espectro de pirólise, observando a posição dos picos de perda de massa ou dos picos de reações exotérmicas, respectivamente (Stevenson, 1982). Segundo Schnitzer (1972), o processo de pirólise de ácidos húmicos ocorre em etapas, sendo primeiro degradadas as estruturas alifáticas, bem como os grupos funcionais, em temperaturas entre 250 e 280°C, e, por último, degradadas as estruturas aromáticas, que constituem o núcleo da macromolécula, em temperaturas superiores a 400°C.

Neste trabalho, procurou-se caracterizar, pela espectroscopia no infravermelho e por análise termodiferencial, ácidos húmicos extraídos desses

diferentes pedoambientes e, ainda, avaliar o efeito do processo de purificação e desmineralização dos ácidos húmicos sobre os espectros de infravermelho.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização dos solos

Foram utilizados um perfil de Latossolo Vermelho-Amarelo e um perfil de Podzol, ambos coletados no Parque Estadual da Serra do Brigadeiro, Araponga (MG), sendo o primeiro coberto por mata atlântica e o segundo por campo de altitude. Os solos foram estratificados em seus horizontes genéticos, sendo selecionados os horizontes A + E, Bhs e C do Podzol e os horizontes A e Bw do Latossolo (Quadro 1). Ambos os solos apresentaram, pela difração de raios-X, mineralogia da argila constituída de caulinita, gibbsita e, em menores proporções, goethita, tendo a argila do Podzol apresentado mais gibbsita que a do Latossolo. Além dos horizontes minerais, foram amostrados os materiais orgânicos semidecompostos que se encontravam entre a serrapilheira fresca e o solo mineral, aqui denominados horizontes O. As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm. As amostras de material vegetal foram moídas até passarem em peneiras de 40 meshes.

Extração e purificação dos ácidos húmicos

Adicionaram-se a 20 g de cada amostra (10 g para os horizontes orgânicos) 200 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sob atmosfera de N₂. Após agitação horizontal branda por 24 h, o material foi centrifugado a 10.000 g (FCR_{média}), por 20 min, à temperatura de 10°C. O sobrenadante foi recolhido e, imediatamente, o pH foi reduzido para 2,0, por gotejamento de solução aquosa de HCl 20%. O resíduo foi novamente submetido à extração, da mesma forma, e o sobrenadante juntado ao anterior novamente, reduzindo-se o pH para 2,0. O extrato

acidificado foi reservado para a floculação dos ácidos húmicos. Após 18 h, o excesso de sobrenadante (fração ácido fúlvico) foi aspirado por sifonamento e descartado. O restante do material foi centrifugado a 5.000 g (FCR_{média}), por 10 min, eliminando-se o sobrenadante. O ácido húmico foi ressolubilizado em 200 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sob atmosfera de N₂, e o processo repetido duas vezes. Esse passo permitiu a eliminação parcial de argilas. O ácido húmico floculado foi lavado duas vezes com solução HCl 0,01 mol L⁻¹, dialisado em água deionizada por cinco dias, trocando-se a água diariamente, e liofilizado.

Alíquotas dos ácidos húmicos extraídos das amostras 3-Bhs e 12-A foram retiradas antes da diálise, imersas em solução de HF + HCl 0,5% (Schnitzer, 1982), por 24 h, à temperatura ambiente, e centrifugadas a 5.000 g (FCR_{média}), repetindo-se o processo até que o sobrenadante se apresentasse translúcido, o que ocorreu no quarto ciclo, para ambas as amostras. Os ácidos húmicos purificados foram lavados duas vezes com solução HCl 0,01 mol L⁻¹, dialisados e liofilizados.

Análise termogravimétrica e termodiferencial

O teor de cinzas foi obtido por análise termogravimétrica nos ácidos húmicos, extraídos das amostras 12-A e 3-Bhs, purificados e não purificados. Foram também obtidos os espectros termodiferenciais das mesmas amostras purificadas. Para ambas as análises, utilizou-se um aparelho de DTA-TG da marca Rigaku, com uma velocidade de aquecimento de 2°C min⁻¹, até à temperatura de 650°C, utilizando-se 10,00 ± 0,01 mg de AH liofilizado.

Análises espectroscópicas

Os espectros no infravermelho dos ácidos húmicos purificados e não purificados foram lidos na faixa de 4.000-400 cm⁻¹, em pastilhas de KBr (2 mg de ácido húmico + 200 mg de KBr seco), utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR Spectrum 1000, fabricado pela

Quadro 1. Características⁽¹⁾ texturais e químicas dos horizontes minerais de um Podzol e um Latossolo Vermelho-Amarelo da Serra do Brigadeiro, Araponga (MG)

Perfil	Classe	Horizonte	Profundidade	Areia	Silte	Argila	pH	C	N	C:N	CTC	V	m
nº			cm	g kg ⁻¹				g kg ⁻¹			mmol. kg ⁻¹	%	
3	Podzol	A + E	0-14	790	100	110	4,1	47,6	2,4	20	19,9	2	88
		Bhs	20-40	830	50	120	4,5	27,0	1,1	25	17,6	1	94
		C	48-62	690	140	180	4,8	7,6	0,4	19	9,3	1	93
12	Latossolo	A	0-10	420	150	430	4,0	46,8	4,1	11	21,5	4	83
		Bw	45-120	330	150	520	4,4	11,4	1,0	11	7,6	1	89

⁽¹⁾ Segundo Benites (1998).

Perkin-Elmer, pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária da EMBRAPA, São Carlos (SP). Cada espectro foi obtido pela média de 128 leituras, com uma resolução de 4 cm^{-1} . As leituras foram feitas em absorvância *versus* número de onda (em cm^{-1}).

Para os cálculos com espectros de infravermelho e da análise termodiferencial, foi utilizado o programa Microcal Origin 3.5 (1994).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros no infravermelho, obtidos para os ácidos húmicos, demonstraram feições muito similares, com picos característicos em determinadas regiões, variando em intensidade, mas com poucas variações nas frequências de absorvância (Quadro 2). Os picos referentes às impurezas minerais foram vistos em todos os espectros de ácidos húmicos não purificados, ocorrendo maior intensidade destes nos horizontes minerais, sobretudo nos horizontes mais argilosos, 12-A e 12-Bw₂ (Figura 1) e 3-C (Figura 2).

A purificação dos ácidos húmicos com uma mistura de ácido fluorídrico e clorídrico (HF + HCl) causou redução significativa na intensidade dos picos de origem mineral e aumento de picos relativos a grupos orgânicos (Figuras 3 e 4). A diferença entre os espectros antes e depois da purificação demonstrou a redução de picos nas faixas de 3.750-3.400 e 1.100-450 cm^{-1} , regiões típicas de sinais, causada por deformações axiais e angulares, respectivamente, de ligações O-H e ligações Si-O, em minerais secundários (Russel, 1987). O espectro de ácido húmico não purificado extraído do horizonte C do Podzol (Figura 2) apresentou picos em 3.620, 3.527, 3.464 e 3.392 cm^{-1} , considerados picos diagnósticos da gibbsita (Russel, 1987).

A diferença entre os espectros antes e depois da purificação dos ácidos húmicos extraídos do horizonte A de um Latossolo (amostra 12-A) (Figura 3) apresentou o padrão típico da caulinita (Russel, 1987), com picos muito bem definidos em 3.692, 3.656, 3.620, 1.100, 1.034, 1.008 e 912 cm^{-1} (Figura 5). Esses dados demonstraram a eficiência do tratamento com HF + HCl na desmineralização de ácidos húmicos, reforçados pela observação na

Quadro 2. Regiões de absorção no infravermelho observadas nas amostras de ácido húmico não purificadas, com respectivas descrições e referências bibliográficas

Frequência	Descrição	Referência bibliográfica
cm^{-1}		
3.695	Deformação axial de O-H em caulinita	Russel (1987)
3.620	Deformação axial de O-H em caulinita e gibbsita	Russel (1987)
3.440-3.380	Deformação axial de O-H em grupo fenólico (Contribuição de OH alifático, H ₂ O e amina)	Baes & Bloom (1989) Stevenson (1982)
2.918	Deformação axial assimétrica de C-H em metil e metileno	Baes & Bloom (1989)
2.850	Deformação axial simétrica de C-H em metil e metileno	Baes & Bloom (1989)
2.600-2.500	Deformação axial de O-H em grupo carboxílico	Baes & Bloom (1989)
1.720-1.712	Deformação axial de C = O em grupo carboxílico	Baes & Bloom (1989)
1.660-1.620	Deformação axial assimétrica do ânion carboxilato em ligação covalente com metal; contribuição de amido, cetona ou quinona	MacCarthy & Rice (1985) Vinkler et al. (1976) Stevenson (1982)
1.620-1.600	Deformação axial assimétrica do ânion carboxilato deionizado ou com ligação iônica com metal; deformação axial de C = C de anel aromático	Baes & Bloom (1989) Vinkler et al. (1976)
1.548-1.510	Amido secundário ou deformação axial de C = C aromático	Hernandez et al. (1993)
1.452	Deformação angular assimétrica de C-H em metil e metileno	Ricca et al. (1993)
1.420-1.400	Deformação axial simétrica do ânion carboxilato	Ricca et al. (1993)
1.380	Deformação angular simétrica de C-H em metil e metileno	Ricca et al. (1993)
1.262-1.234	Deformação axial de C-OH em grupos carboxílicos ou fenólicos	Baes & Bloom (1989) Ricca et al. (1993)
1.100	Deformação angular de O-H em gibbsita	Russel (1987)
1.080-1.050	Deformação axial de C-O em polissacarídeos	Stevenson (1982)
1.030	Deformação axial de Si-O em caulinita ou deformação angular de O-H em gibbsita	Russel (1987)
1.010	Deformação angular de O-H em caulinita e gibbsita	Russel (1987)
910	Deformação angular de O-H em caulinita	Russel (1987)
820-750	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de anéis aromáticos	Baes & Bloom (1989)
540	Deformação angular de O-H em gibbsita ou caulinita	Russel, 1987
470	Deformação de Si-O em caulinita	Russel, 1987

redução do teor de cinzas de 54 para 3% nos AHs extraídos do horizonte A do Latossolo e de 32 para 1,7% nos AHs extraídos do horizonte A + E do Podzol. Piccolo (1988) encontrou redução no teor de cinzas em amostras de ácido húmico extraído em NaOH 0,1 mol L⁻¹, de 50 para 1%, após purificação com HF + HCl, e redução significativa do pico em 1.050 cm⁻¹ no espectro no infravermelho, atribuída a ligações Si-O em minerais silicatados.

A coloração avermelhada da cinza dos ácidos húmicos não purificados extraídos do horizonte A do

Latossolo revelou a presença de ferro como impureza, provavelmente em minerais de baixa cristalinidade, cujos sinais característicos estão fundidos em uma banda larga entre 700 e 400 cm⁻¹ (Russel, 1987), encoberta pelos picos em 536 e 468 cm⁻¹ da caulinita, não podendo ser claramente evidenciados (Figura 5).

Após a desmineralização do ácido húmico extraído do Latossolo, os picos relativos a ligações C-H alifáticas em 2.918, 2.850, 1.452 e 1.384 cm⁻¹ e os picos em 1.544 e 1.068 cm⁻¹, relativos a polissacarídeos, tornaram-se mais evidentes (Figura 3). Em ambos

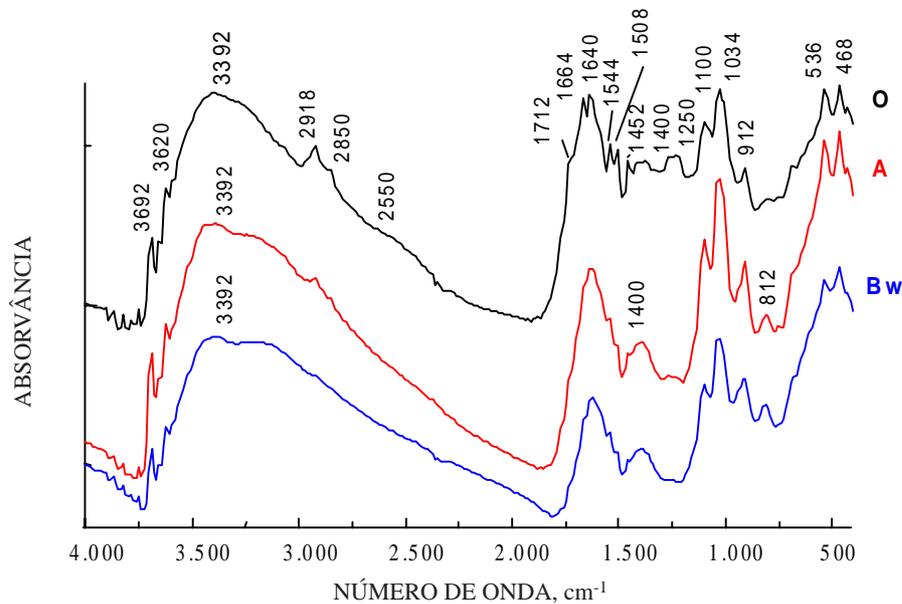


Figura 1. Espectros de absorvância no infravermelho dos ácidos húmicos não purificados, extraídos dos horizontes O, A e Bw₂ de um Latossolo Vermelho-Amarelo (perfil 12).

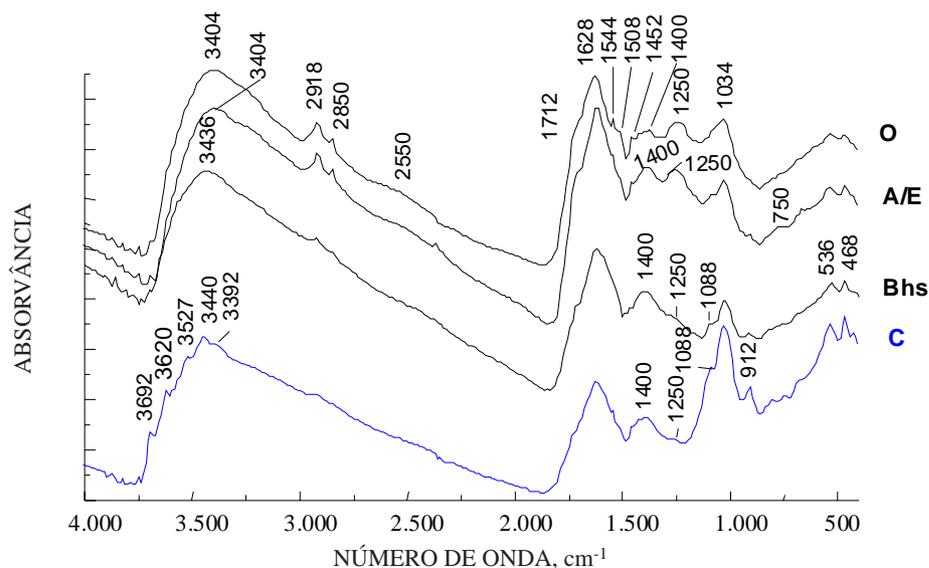


Figura 2. Espectros de absorvância no infravermelho dos ácidos húmicos não purificados, extraídos dos horizontes O, A + E, Bhs e C de um Podzol (perfil 3).

os espectros de ácidos húmicos, extraídos do Latossolo e do Podzol, foram observados tanto a redução dos picos em 1.654-1.620 e 1.400 cm^{-1} , relativos ao ânion carboxilato, como o aumento de intensidade dos picos em 2.550, 1.712 e 1.250 cm^{-1} , relativos ao grupo carboxílico na sua forma hydrogenada, evidenciando o rompimento de ligações entre estes grupos e os minerais (Figuras 3 e 4). Segundo Piccolo (1988), o HF é capaz de romper ligações organometálicas, formando complexos solúveis com os minerais e tornando livres os grupos

carboxílicos, permitindo sua determinação. Esse fato concorda com o modelo em que grande parte das ligações entre ácidos húmicos e minerais de argila se dá pelos grupos carboxílicos (Hamblin & Greenland, 1977).

Na comparação de espectros de ácidos húmicos não purificados, extraídos de diferentes horizontes de um mesmo perfil, algumas diferenças foram observadas (Figuras 1 e 2). No perfil do Latossolo (Figura 1), notou-se redução dos picos em 2.918, 2.850 e 1.452 cm^{-1} , referentes a ligações C-H em metil

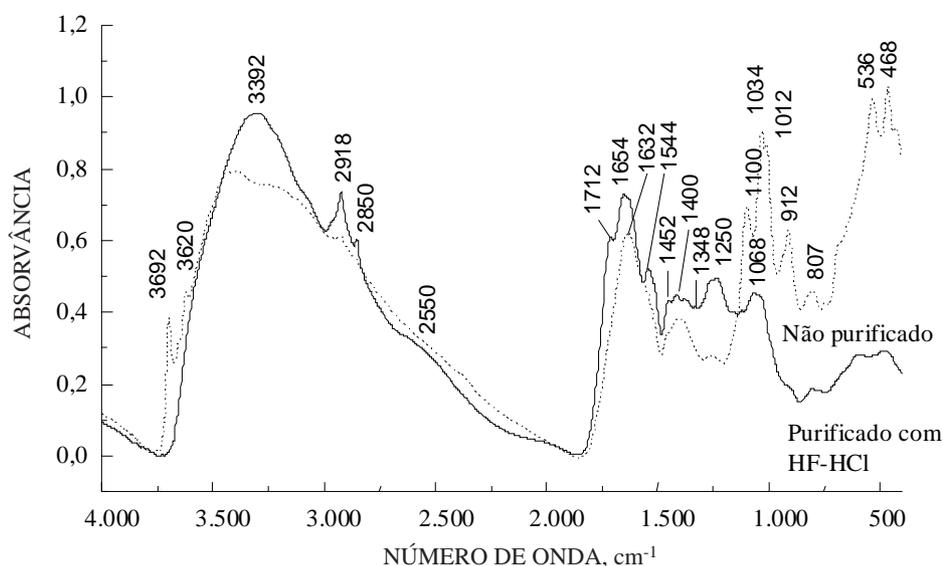


Figura 3. Espectros de absorvância no infravermelho dos ácidos húmicos purificados e não purificados, extraídos do horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo.

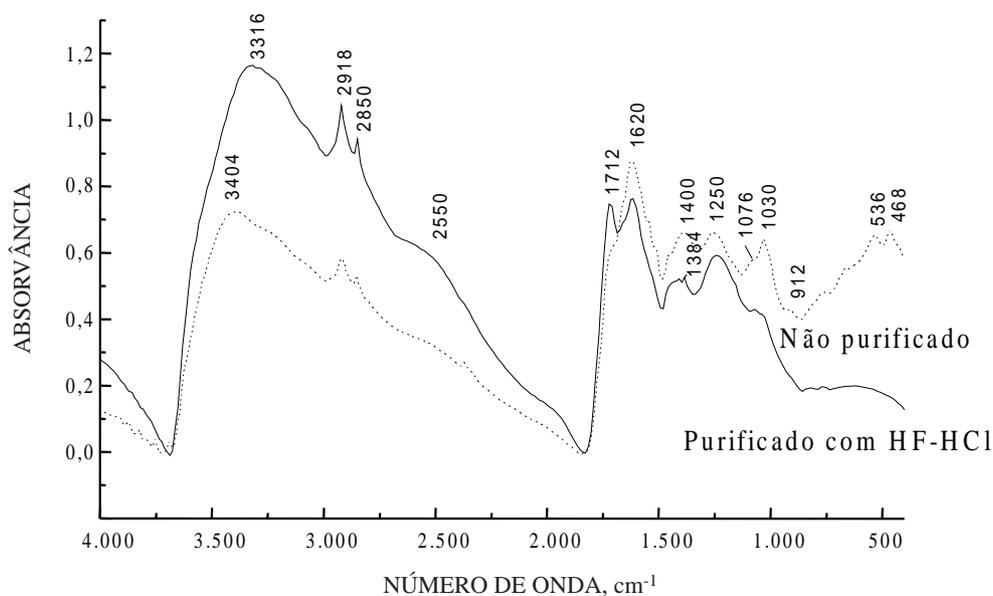


Figura 4. Espectros de absorvância no infravermelho dos ácidos húmicos purificados e não purificados, extraídos do horizonte Bhs de um Podzol.

e metileno, dos horizontes superficiais, mais orgânicos, para os horizontes minerais. Stevenson (1982) relacionou estes picos a materiais mais alifáticos e mais ricos em compostos não humificados, como carboidratos. Observou-se que a presença de minerais como impurezas nas amostras orgânicas foi menos expressiva que nas amostras minerais e, portanto, é possível que a redução dos picos referentes a estruturas orgânicas alifáticas entre as amostras seja, em parte, devido a um efeito de diluição causado pelo alto teor de cinzas das amostras dos horizontes minerais.

Entretanto, os picos em 1.544 e 1.508 cm^{-1} no espectro da camada orgânica indicaram a presença de polissacarídeos, como anteriormente relatado por Hernandez et al. (1993). Esses autores estudaram comparativamente os espectros de ácidos húmicos extraídos de composto de lodo de esgoto e de leonardito e atribuíram maior alifacidez ao primeiro, em virtude da presença de picos referentes a C-H alifáticos (2.940 , 2.840 e 1.470 cm^{-1}) e ao amido (1.540 - 1.500 cm^{-1} , 1.080 - 1.034 cm^{-1}). Essa última banda, em 1.080 - 1.050 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação C-O em polissacarídeos (Stevenson, 1982), não pôde ser observada no espectro dos ácidos húmicos não purificados, por estar encoberta pelos picos referentes a impurezas minerais. A redução do caráter alifático em profundidade pôde ser também observada no Podzol (Figura 2).

Outra alteração observada com o aumento da profundidade foi o aumento da intensidade dos picos em 1.640 - 1.628 e 1.400 cm^{-1} , referentes aos ânions carboxilatos, bem como a conseqüente redução da banda em 2.600 - 2.500 cm^{-1} e do pico em 1.712 cm^{-1} ,

relativos ao grupo carboxílico em sua forma protonada (MacCarthy & Rice, 1985). A coordenação das cargas de origem carboxílica com metais por ligações covalentes causa o deslocamento da frequência de ressonância da deformação axial da ligação C = O dos grupos carboxílicos, de 1.712 cm^{-1} para a faixa de 1.630 - 1.615 cm^{-1} , de acordo com o metal envolvido e com a forma de coordenação (Vinkler et al., 1976).

A coordenação das cargas carboxílicas com argilominerais, por meio de ligações covalentes com metais de superfícies cristalinas, ou com metais fazendo ponte entre a molécula orgânica e a superfície mineral, foi a causa das alterações observadas nos espectros. Essas formas de ligação são bastante comuns em solos tropicais, sendo considerados os principais mecanismos de ligação na formação de complexos organominerais (Greenland, 1970; Varadachari et al., 1997).

Na comparação entre os espectros de infravermelho de ácidos húmicos purificados, extraídos do horizonte espódico (Bhs) do Podzol e do horizonte superficial (A) do Latossolo, puderam ser constatadas algumas diferenças qualitativas que indicaram maior grau de humificação do primeiro (Figuras 3 e 4). Os picos em 1.544 e 1.068 cm^{-1} , relativos a polissacarídeos, no espectro do ácido húmico extraído do Latossolo mostraram menor decomposição e menor grau de humificação deste. Segundo a classificação de Stevenson e Goh (Stevenson, 1982) para espectros de infravermelho de substâncias húmicas, o espectro do ácido húmico extraído do Podzol enquadrou-se como do tipo I, definido como espectros típicos de ácidos húmicos

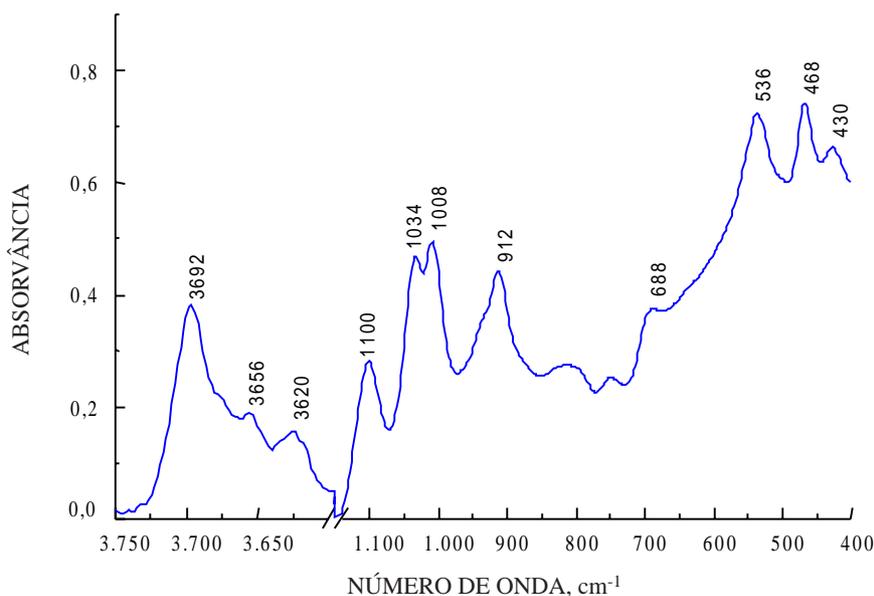


Figura 5. Espectro da diferença de absorvância no infravermelho antes e depois da purificação dos ácidos húmicos, extraídos do horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo, evidenciando os picos referentes à caulinita.

de solo, com bandas fortes em 3.400, 2.900, 1.720, 1.600 e 1.200 cm^{-1} , tendo os picos em 1.720 e 1.600 cm^{-1} apresentado aproximadamente a mesma intensidade. Pela mesma classificação, o espectro do ácido húmico extraído do Latossolo enquadrou-se como do tipo III, definido como espectros com as mesmas bandas observadas nos tipos I e II, além da presença de bandas próximas de 1.540 e 1.050 cm^{-1} , relativas a carboidratos.

Os resultados da análise termodiferencial dos ácidos húmicos purificados, extraídos do Latossolo e do Podzol, corroboram a idéia de maior grau de humificação do ácido húmico proveniente do Podzol, o qual apresentou maior resistência à termodegradação (Figura 6). O espectro termodiferencial desse ácido húmico revelou um pico exotérmico com um máximo em 486°C, enquanto o espectro termodiferencial do ácido húmico extraído do Latossolo apresentou um pico exotérmico com um máximo em 392°C. Stevenson (1982) demonstrou a utilização de técnicas termodegradativas na avaliação da aromaticidade de substâncias húmicas, estando a maior resistência à termodegradação relacionada com a presença de núcleos aromáticos mais condensados. Entretanto, em virtude da escassez de trabalhos de análise termodiferencial com substâncias húmicas em ambientes tropicais, interpretações quantitativas devem ser evitadas e a utilização desta técnica visa auxiliar a interpretação de dados obtidos em outras análises espectroscópicas.

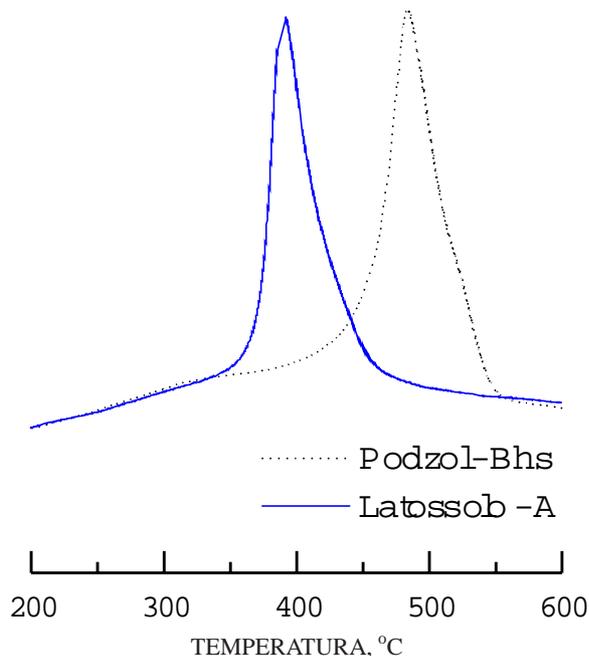


Figura 6. Espectro de análise termodiferencial de ácidos húmicos purificados, extraídos do horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo e do horizonte Bhs de um Podzol.

CONCLUSÕES

1. A espectroscopia no infravermelho e a análise termodiferencial foram importantes ferramentas na identificação de diferenças qualitativas entre ácidos húmicos provenientes de diferentes pedoambientes, notadamente por apresentarem um custo relativamente baixo, quando comparadas a outras técnicas espectroscópicas.

2. A purificação dos ácidos húmicos com HF-HCl foi necessária para eliminar impurezas minerais e observar alguns picos referentes a estruturas orgânicas, encobertos pelo sinal das impurezas. A não-eliminação de cinzas pode dificultar ou até impedir a interpretação dos espectros.

3. Verificou-se que grupos carboxílicos estavam envolvidos nos processos de ligação entre os ácidos húmicos e a matriz mineral, embora a técnica utilizada não seja suficiente para confirmar tal afirmativa, sendo necessário o emprego associado de outras análises espectroscópicas.

4. Um estudo mais amplo, envolvendo maior número de classes de solos em ambientes tropicais, é necessário para se estabelecerem as correlações entre a feição dos espectros e o pedoambiente de onde foi extraído o ácido húmico.

LITERATURA CITADA

- BAES, A.U. & BLOOM, P.R. Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:695-700, 1989.
- BENITES, V.M. Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica e suas relações com a gênese de solos da Serra do Brigadeiro, Zona da Mata mineira. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 125p. (Tese de Mestrado)
- GREENLAND, D.J. Interactions between humic and fulvic acids and clays. *Soil Sci.*, 111:34-41, 1970.
- HAMBLIN, A.P. & GREENLAND, D.J. Effect of organic constituents and complexed metal ions on aggregate stability of some East Anglian soils. *J. Soil Sci.*, 28:410-416, 1977.
- HERNANDEZ, T.; MORENO, J.I. & COSTA, F. Infrared spectroscopic characterization of sewage sludge humic acids. Evidence of sludge organic matter-metal interactions. *Agrochimica*, 37:12-17, 1993.
- MacCARTHY, P.E. & RICE, J.A. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: AIKEN G.R.; McKNIGHT D.M.; WERSHAW, R.L. & McCARTHY P., eds. *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization*. New York, John Wiley & Sons, 1985. p.527-560.
- PICCOLO, A. Characterization of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCl-HF treatment. *Soil Sci.*, 146:418-426, 1988.

- RICCA, G.; FEDERICO, L.; ASTORI, C. & GALLO, R. Structural investigations of humic acid from leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis. *Geoderma*, 57:263-274, 1993.
- RUSSEL, J.D. infrared methods In: WILSON, M.J., ed. A handbook of determinative methods in clay mineralogy. London, Blackie & Sons, 1987. p.133-173.
- SCHNITZER, M. Chemical, spectroscopic, and thermal methods for the classification and characterization of humic substances. In: INTERNATIONAL MEETING ON HUMIC SUBSTANCES, 1972, Wageningen. Proceedings. Wageningen, Pudoc, 1972. p.293-310.
- SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R., eds. Methods of soil analysis. Part 2. Madison, SSSA, 1982. p.581-594. (Agronomy, 9)
- STEVENSON, F.J. Humus chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1982. 443p.
- VARADACHARI, C.; CHATTOPADHYAY, T.E. & GHOSH, K. Complexation of humic substances with oxides of iron and aluminum. *Soil Sci.*, 162:28-34, 1997.
- VINKLER, P.; LAKATOS, B. & MEISEL, J. Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. *Geoderma*, 15:231-242, 1976.