

# SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

## REVEGETAÇÃO DE CAVA DE EXTRAÇÃO DE ARGILA COM *Acacia mangium*. I - ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO, ÁCIDOS FÚLVICOS E HÚMICOS<sup>(1)</sup>

Jolimar Antonio Schiavo<sup>(2)</sup>, Luciano Pasqualoto Canellas<sup>(3)</sup> & Marco  
Antonio Martins<sup>(3)</sup>

### RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar alterações nos atributos químicos do solo e dos ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de cava de extração de argila com vegetação espontânea de gramínea [*Brachiaria mutica* (Forsk.) Stapf] e revegetada de *Acacia mangium* Willd. Foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0–10, 10–20 e 20–30 cm. Na cobertura com *A. mangium* em relação a *B. mutica*, observaram-se acréscimos no estoque de carbono de 33 e 80 %, respectivamente nas profundidades de 0–10 e 20–30 cm. O menor estoque de C ocorreu na fração ácidos fúlvicos livres (AFL). Na cobertura com *A. mangium* foi observado aumento no grau de humificação da matéria orgânica, que variou de 38 a 280 % na fração ácidos fúlvicos (AF) e de 26 a 217 % nos ácidos húmicos (AH), dependendo da profundidade do solo. A acidez total, tanto da fração AF como dos AH, foi elevada, variando na faixa de 810 a 920  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . No entanto, em torno de 67 % da capacidade de troca de  $\text{H}^+$  deveu-se a grupos  $\text{OH}^-$  fenólicos, caracterizados como grupamentos ácidos mais fracos. Os valores observados para a relação  $\text{E}_4/\text{E}_6$  ficaram dentro da faixa normalmente encontrada para AF (entre 8,2 e 10,5) e AH (entre 1,3 e 3,9). Os AH isolados da cava com cobertura de *A. mangium* apresentaram valores mais elevados da relação  $\text{E}_4/\text{E}_6$ , sugerindo a presença de fração humificada menos condensada e de menor massa molecular.

**Termos de indexação:** áreas degradadas, leguminosas, substâncias húmicas.

---

<sup>(1)</sup> Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor apresentada ao Laboratório de Solos da Universidade Estadual do Norte Fluminense “Darcy Ribeiro”. Recebido para publicação em abril de 2006 e aprovado em maio de 2007.

<sup>(2)</sup> Professor da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – UEMS. Rodovia Aquidauana, Km 12, CEP 79200-000 Aquidauana (MS). E-mail: schiavo@uemms.br

<sup>(3)</sup> Professor do Laboratório de Solos, Universidade Estadual do Norte Fluminense “Darcy Ribeiro” – UENF. Avenida Alberto Lamego 2000, CEP 28013-600 Campos dos Goytacazes (RJ). E-mail: canellas@uenf.br, marco@uenf.br

**SUMMARY: REVEGETATION OF CLAY EXTRACTION SITES WITH *Acacia mangium*. I - SOIL CHEMICAL ATTRIBUTES AND FULVIC AND HUMIC ACIDS**

The objective of this study was to evaluate alterations in the soil chemical attributes and in humic and fulvic acids at a clay extraction site with spontaneous grass vegetation [*Brachiaria mutica* (Forsk.) Stapf] and a forested with *Acacia mangium* Willd. Soil samples were collected at 0–10, 20–20 and 20–30 cm depths. A 33 % and 80 % increase in carbon stocks was observed under *A. mangium* as compared to the *B. mutica* cover at the 0–10 cm and 20–30 cm soil depths, respectively. The lowest carbon stock was observed in the free fulvic acids (FFA) fraction. An increased humification degree of the organic matter was further noticed under *A. mangium* cover. The increases varied from 38 to 280 % in the fulvic acid (FA) and from 26 to 217 % in the humic acid (HA) fraction, depending on the soil depth. The total acidity in the FA and HA fractions was high, varying from 810 to 920  $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$ . However, around 67 % of the  $H^+$  exchange capacity was due to the phenolic OH groups characterized as weaker acid groups. The  $E_4/E_6$  ratios were within the range normally found for FA (between 8.2 and 10.5) and HA (between 1.3 and 3.9). The values of  $E_4/E_6$  in HA isolated from the site with *A. mangium* cover was higher, suggesting the presence of a less condensed fraction with lower molecular mass.

*Index terms: degraded land reclamation, legumes, humic substances.*

## INTRODUÇÃO

A indústria sucroalcooleira na região Norte e Noroeste Fluminense atravessa um período de grave crise, com diminuição da área plantada e baixa produtividade, com média em torno de 45 t ha<sup>-1</sup> de cana (IBGE, 2003). Com a crise, outras opções passaram a ocupar o cenário econômico dessa região. Dentre elas, a extração de argila para produção de telhas e tijolos tem assumido grande importância no contexto socioeconômico, refletindo na geração de aproximadamente 4.500 empregos diretos e na produção de 3.100.000 peças por dia. Apesar de exercer importante papel econômico, essa atividade tem promovido degradação ambiental em grande escala.

No município de Campos dos Goytacazes - RJ, área de maior concentração de cerâmicas, estima-se uma retirada diária de aproximadamente 7.000 m<sup>3</sup> de solo, ocasionando a degradação de uma área em torno de 3.500 m<sup>2</sup>dia<sup>-1</sup> (Costa Júnior, 1997). Quando a atividade é artesanal, as cavas são rasas e ainda cultivadas, devido à alta fertilidade natural dos Cambissolos da região. Contudo, na extração mecanizada a camada superficial mais rica em matéria orgânica é retirada e colocada à parte. Após a retirada da argila, que pode chegar até a camada de areia, a camada superficial é devolvida para o fundo da cava. Nesse processo, grandes cavas de extração de argila são formadas, resultando na degradação da paisagem.

Um dos processos mais viáveis economicamente para recuperação das cavas é a revegetação com espécies

leguminosas, que, inoculadas com os microssimbiontes rizóbio e micorrizas, conseguem se estabelecer nessas áreas (Franco & Faria, 1997). A leguminosa arbórea *Acacia mangium* Willd tem-se destacado pela rusticidade, pela adaptabilidade às condições adversas de solo e clima, pelo rápido crescimento e pela elevada produção de biomassa, com deposição anual de cerca de 9 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de serapilheira (Andrade et al., 2000) e de aproximadamente 100 kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de N devido à associação com rizóbio (Galiana et al., 2002). Essas características das leguminosas assumem grande importância em se tratando da dinâmica da matéria orgânica, bem como dos atributos químicos e físicos do solo.

A matéria orgânica do solo (MOS) pode ser dividida em dois grupos fundamentais. O primeiro é constituído pelos produtos da decomposição dos resíduos orgânicos e do metabolismo microbiano, como proteínas e aminoácidos, carboidratos simples e complexos, resinas, ligninas e outros. Esses compostos orgânicos constituem, aproximadamente, 10 a 15 % da reserva total do CO nos solos minerais (Andréux, 1996). O segundo é representado pelas substâncias húmicas propriamente ditas, constituindo 85 a 90 % da reserva total do CO (Andréux, 1996).

De acordo com os critérios empregados nos métodos convencionais de extração, a matéria orgânica humificada do solo é composta por diferentes frações. De modo geral, é aceita a distribuição das frações humificadas em três categorias: as huminas (H), que representam a matéria orgânica intimamente ligada à fração mineral do solo e, por isso, insolúvel; os ácidos

fúlvicos (AF), que possuem conteúdo elevado de grupamentos funcionais oxigenados e são solúveis tanto em meio ácido como no básico; e os ácidos húmicos (AH), insolúveis em meio fortemente ácido, pois, com a protonação dos grupamentos funcionais, ocorre o colapso da estrutura e precipitação das macromoléculas. Segundo Zech et al. (1997), os AH representam a fração reativa mais estável da matéria orgânica humificada.

O conteúdo relativo de cada fração da matéria orgânica humificada pode ser usado como indicativo da qualidade do húmus do solo (MacCallister & Chien, 2000). De acordo com Kononova (1966), a relação AH/AF varia de acordo com a fertilidade dos solos, sendo normalmente maior que 1,5 naqueles naturalmente mais férteis e menor que a unidade nos mais intemperizados. Em condições favoráveis de pH, saturação por bases e drenagem, o aumento do conteúdo dos AH é devido ao incremento da atividade microbiana, que promove a síntese de substâncias húmicas mais condensadas (Orlov, 1998).

Além da distribuição relativa das frações humificadas da MOS, a análise de características funcionais dessas frações por meio de espectroscopia de infravermelho (IV) pode ser usada para avaliação da qualidade da matéria orgânica. Os espectros de infravermelho fornecem informações sobre a estrutura dos grupos funcionais na matéria orgânica, bem como sobre a natureza e suas ligações químicas e sua reatividade (Johnston & Aochi, 1996), constituindo um marcador inequívoco da identidade química das substâncias orgânicas (Colthup et al., 1964).

Apesar de ser bastante notório o papel das leguminosas arbóreas na revegetação de áreas degradadas, trabalhos com o intuito de mitigar as alterações das substâncias húmicas, advindas do uso dessas espécies, tornam-se necessários. Diante desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as alterações nos atributos químicos do solo, bem como caracterizar a matéria orgânica em área degradada pela extração de argila com vegetação espontânea de braquiária (*Brachiaria mutica*) e revegetada com acácia (*Acacia mangium* Willd).

## MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado em cava de extração de argila pertencente à cerâmica Stilbe, localizada no município de Campos dos Goytacazes, RJ. Geograficamente, a região é definida pelas coordenadas 21° 25' e 22° 15' de latitude S e 40° 55' e 41° 50' de longitude W. Apresenta clima AW (segundo classificação de Köppen), com precipitação média anual de 1.080 mm e temperatura média anual entre 24 e 25 °C. Os solos da área de estudo são classificados como Cambissolos (Embrapa, 2006), formados pela bacia sedimentar deltaica do rio Paraíba do Sul.

Nessa cava, para extração de argila, a camada superficial do solo foi removida e deixada à parte, procedendo-se, em seguida, a retirada da argila até profundidade de aproximadamente 3 m. Após extração, a camada superficial foi devolvida para dentro da cava, nivelada mecanicamente e mantida sob pousio durante dois anos, surgindo como vegetação espontânea a braquiária [*Brachiaria mutica* (Forsk.) Stapf]. Decorrido esse período, numa parte da cava foi realizado o plantio da leguminosa acácia (*Acacia mangium* Willd) no espaçamento de 3 x 2 m, constituindo uma área plantada de 1.000 m<sup>2</sup> com aproximadamente 200 plantas. Na fase de produção, as mudas foram inoculadas com inóculo misto de fungos micorrízicos (*Glomus macrocarpum*, *G. etunicatum*, *Entrophospora colombiana*), pertencente à coleção do Laboratório de Solos da Universidade Estadual do Norte Fluminense "Darcy Ribeiro", e com as estirpes específicas de rizóbio BR 3609 e BR 6009, da coleção pertencente à Embrapa Agrobiologia, Seropédica-RJ.

Após quatro anos do plantio da acácia, a coleta de amostras do solo foi feita em três profundidades (0–10, 10–20 e 20–30 cm), em três amostras compostas formadas por 10 amostras simples por área de 300 m<sup>2</sup>. Da mesma forma, as amostras de solo foram coletadas na área com braquiária. Dessa maneira, os tratamentos foram constituídos por dois tipos de cobertura dentro da cava de extração de argila (braquiária e acácia).

Depois da coleta, as amostras foram secas e peneiradas (2 mm), constituindo a terra fina seca ao ar (TFSA), e as características físicas e químicas foram determinadas de acordo com Embrapa (1997).

O fracionamento da matéria orgânica foi realizado a partir da simplificação do método de Belchikova-Kononova, descrito em Guerra & Santos (1999). As amostras de TFSA passaram por pré-tratamento com ácido ortofosfórico 2 mol L<sup>-1</sup>, que separou, por densidade, a fração leve e solubilizou a fração ácidos fúlvicos livres (AFL). Em seqüência, sobre a amostra de TFSA foi colocada a mistura extratora de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> na proporção 1:10 (v/v), que solubilizou os ácidos fúlvicos (AF) e os ácidos húmicos (AH). O resíduo sólido insolúvel resultante do processo de fracionamento foi denominado de huminas (H). Os AH foram separados dos AF por centrifugação após precipitação em meio ácido obtido com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado até valor de pH 1. Em seguida, após lavagens, os AH foram redissolvidos em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Os teores de C nas frações AFL, AF e AH foram determinados automaticamente via combustão úmida (TOC Analyser-Perkin Elmer), e os de huminas e C do solo, via combustão seca (CHN/S Analyser-Perkin Elmer modelo PE 2400-II). Os valores de C, obtidos em g kg<sup>-1</sup>, foram transformados em estoque de C por meio da equação: EC = C x L x d x 10, em que L é a espessura da camada de solo em m, e d, a densidade em kg dm<sup>-3</sup>.

Simultaneamente, sobre outra amostra de TFSA, foi realizada a extração dos ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH) de acordo com método da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), utilizando-se NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> para aumentar o rendimento de extração (proporção 1:10 amostra TFSA: NaOH; v/v). Os AH foram separados dos AF por centrifugação após precipitação em meio ácido obtido com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado até valor de pH 1. Em seguida, após lavagens, os AH foram redissolvidos em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os AF e AH foram purificados, adicionando-se solução aquosa diluída de HF e HCl (preparada com 5 mL de HCl concentrado e 5 mL de HF concentrado e o volume da solução completado para 1 L com água deionizada), sendo, em seguida, lavados com água até teste negativo para Cl<sup>-</sup> e secados por liofilização. Após extração e purificação, foram utilizados 50 mg de AF e AH para determinação da acidez total, carboxílica e fenólica (obtida por diferença), de acordo com Schnitzer & Gupta (1965).

A relação E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> foi obtida por meio da razão da absorbância em 465 e 665 nm de uma solução aquosa de AF e AH (4 mg em 10 mL de NaHCO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> a pH 8,0 ajustado com NaOH/HCl diluídos), num espectrofotômetro Hitachi U-2000.

A composição elementar (C, H, N e O) dos AF e AH foi determinada por meio da combustão seca (CHN/S Analyser-Perkin Elmer modelo PE 2400-II), utilizando-se aproximadamente 5 mg da amostra livre de umidade. Carbono, H e N foram obtidos diretamente da análise, enquanto O foi calculado pela diferença (% O = 100 - % C - % H - % N), com base na amostra livre das cinzas. O conteúdo de cinzas dos AF e AH foi determinado pela seguinte equação: % cinzas = (M<sub>750</sub>/M<sub>60</sub>) x 100, em que M<sub>750</sub> é o peso do resíduo dos AF e AH após 8 h na mufla a 750 °C e M<sub>60</sub> é o peso dos AF e AH após 16 h em estufa a 60 °C.

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), dos AF e AH, foi realizada na faixa de 400 a 4.000 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se pastilhas com 1 ± 0,1 mg de AF e, ou, AH em 100 ± 0,1 mg de KBr seco (as pastilhas foram preparadas por meio da mistura do KBr com AF e, ou, AH, homogeneizadas e, em seguida, prensadas em vácuo). Os espectros foram obtidos num espectrofotômetro Shimadzu (modelo ftir-8300). No momento da leitura dos espectros de IV-TF, procedeu-se à correção automática da linha-base em 4.000, 2.000 e 400 cm<sup>-1</sup>, igualando-se a absorção em 4.000, 2.000 e 400 cm<sup>-1</sup> a zero. As possíveis atribuições das bandas de absorção foram realizadas de acordo com Bloom & Leenheer (1989) e Stevenson (1994).

As alterações nos atributos químicos e granulométricos do solo, bem como o fracionamento da matéria orgânica, foram submetidos à análise de variância, e as médias, comparadas pelo teste de Tukey a 5 %.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores dos atributos químicos e físicos do solo de cava de extração de argila em função da cobertura e profundidade são apresentados no quadro 1. Os valores de pH, em todas as profundidades, foram maiores sob cobertura da braquiária, diferindo em relação aos da acácia. Os menores valores de pH sob a cobertura de acácia podem ser atribuídos à fixação biológica de N<sub>2</sub> atmosférico. Nesse processo, para manter o pH intracelular, a leguminosa faz extrusão de prótons, ocorrendo a acidificação da rizosfera (Marschner & Römheld, 1983).

Os teores de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> diferiram apenas na profundidade de 10–20 cm, sendo o maior valor observado na cobertura com braquiária (Quadro 1).

**Quadro 1.** Atributos químicos e físicos das amostras de solos coletadas em área de extração de argila com cobertura de *Brachiaria mutica* e com *Acacia mangium*, em três profundidades de amostragem

Cobertura da cava	Profundidade	pH H <sub>2</sub> O	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K	P	Areia	Silte	Argila	Densidade do solo
	cm		— cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> —		— mg dm <sup>-3</sup> —		— g kg <sup>-1</sup> —			kg dm <sup>-3</sup>
<i>Brachiaria mutica</i>	0–10	5,5 A	4,4 A	2,5 A	64 B	10 B	480 B	230 A	290 A	1,30 A
	10–20	6,1 A	4,9 A	2,6 A	31 A	6 A	500 B	200 A	300 A	1,20 A
	20–30	6,1 A	3,1 A	1,7 A	22 A	7 A	670 B	140 A	190 A	1,20 A
<i>Acacia mangium</i>	0–10	5,0 B	3,3 A	2,3 A	83 A	14 A	610 A	190 B	200 B	1,30 A
	10–20	4,6 B	2,8 B	1,7 B	19 B	4 A	760 A	100 B	140 B	1,30 A
	20–30	4,3 B	2,9 A	1,9 A	19 A	6 A	860 A	50 B	90 B	1,30 A

Médias seguidas de letras iguais, na coluna, em cada profundidade não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Por sua vez, os teores de K e P apresentaram maiores valores em superfície (0–10 cm) sob cobertura com acácia e diminuíram com a profundidade. O uso de leguminosas tende a proporcionar melhoria nos atributos químicos de áreas degradadas via deposição e decomposição da serapilheira. Costa et al. (2004), em trabalho com sabiá, acácia e gliricídia, verificaram aporte anual de nutrientes, em kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, variando de: 130 a 170 para N, 4,9 a 7,9 para P, 24 a 31 para K, 150 a 190 para Ca<sup>2+</sup> e 28,6 a 40 para Mg<sup>2+</sup>. No presente trabalho, com exceção do K e P em superfície, os demais nutrientes foram maiores sob a vegetação com braquiária. Esse fato pode ser atribuído à elevada concentração de polifenóis na serapilheira da acácia (Costa et al., 2004), necessitando de maior tempo para sua decomposição com liberação dos nutrientes.

As diferenças observadas nos teores de areia, silte e argila no solo da cava são, possivelmente, decorrentes das variações nas profundidades de extração da argila, que muitas vezes expõe as camadas subsuperficiais, os quais apresentam maiores teores de areia. O solo da cava de extração de argila apresentou nível de fertilidade mais elevado do que normalmente se observa em áreas degradadas, indicando que a devolução da camada superficial é fator decisivo no crescimento e estabelecimento das espécies utilizadas na revegetação dessas áreas, o que justifica a devolução do material removido das camadas superficiais (Franco & Faria, 1997). Os valores de densidade do solo não foram alterados pela cobertura da cava e das profundidades estudadas (Quadro 1).

Na cobertura com acácia, nas profundidades de 0–10 e 20–30 cm, ocorreu maior acúmulo de C total, com acréscimo de 33 e 80 %, respectivamente, em relação à braquiária (Quadro 2). Os ácidos fúlvicos livres (AFL), em ambas as coberturas, representaram a menor fração do estoque de C, com decréscimo em

profundidade. A fração ácido fúlvico (AF) foi superior na cobertura com acácia, com acréscimos de 88, 284 e 38 % nas profundidades de 0–10, 10–20 e 20–30 cm, respectivamente, em relação à braquiária. De maneira semelhante aos AF, a fração humificada solúvel mais condensada, isto é, a fração ácidos húmicos (AH), apresentou na cobertura com acácia acréscimo de 26, 217 e 46 % nas profundidades de 0–10, 10–20 e 20–30 cm, respectivamente, em relação à braquiária. Na humina, sob cobertura da acácia, verificaram-se acréscimos de 26, 30 e 18 % nas profundidades de 0–10, 10–20 e 20–30 cm, respectivamente, em relação à braquiária (Quadro 2). De acordo com Canellas et al. (2000), a diminuição dos teores de AFL e o aumento na fração de AF podem sugerir tanto uma evolução química dos compostos orgânicos com a humificação, como o transporte da fração AFL para camadas mais profundas do perfil do solo. No presente trabalho, observou-se na cobertura com acácia aumento nos conteúdos dos AF, sugerindo aumento da matéria orgânica humificada (Quadro 2).

Em perfis de solo, onde não são verificadas alterações antrópicas, é observado acúmulo em superfície da fração AH e aumento em subsuperfície de AF devido à sua mobilidade (Canellas et al., 2000; Ussiri & Johnson, 2003). Diferindo do que é observado nas regiões de clima temperado, nas regiões tropicais e subtropicais a humina (H) é a fração humificada dominante nos horizontes ao longo do perfil do solo (Canellas et al., 2000). No presente trabalho, foi observado que, no substrato drasticamente modificado, o elevado aporte de matéria orgânica pela leguminosa acácia proporcionou aumentos das frações humificadas solúveis em superfície, com diminuição destas em profundidade. De acordo com Orlov (1998), o aumento no conteúdo de AH pode ser indicador da melhoria da qualidade do húmus do solo ou do incremento da

**Quadro 2. Teor de carbono total, das substâncias húmicas e da relação AH/AF e grau de humificação (GH) das amostras de solo coletadas em áreas de extração de argila com cobertura de *Brachiaria mutica* e com *Acacia mangium*, em três profundidades de amostragem<sup>(1)</sup>**

Cobertura da cava	Profundidade	C total	AFL	AF	AH	H	AH/AF	GH
<i>Brachiaria mutica</i>	0–10	36,78 B	1,25 B	2,67 B	2,04 B	19,49 B	0,52 A	69 A
	10–20	27,81 A	0,79 B	1,13 B	0,52 B	12,12 B	0,27 A	52 B
	20–30	11,67 B	0,62 A	0,90 B	0,67 B	7,85 A	0,44 A	86 A
<i>Acacia mangium</i>	0–10	48,80 A	1,99 A	5,01 A	2,57 A	24,58 A	0,37 A	70 A
	10–20	26,21 A	1,50 A	4,34 A	1,65 A	15,77 A	0,28 A	88 A
	20–30	20,97 A	0,66 A	1,24 A	0,98 A	9,31 A	0,51 A	58 B

<sup>(1)</sup> Ctotal: carbono total; AFL: ácidos fúlvicos livres; AF: ácidos fúlvicos; AH: ácidos húmicos; H: huminas; AH/AF: relação ácido húmico ácido fúlvico; GH: grau de humificação. Médias seguidas de letras iguais, na coluna, em cada profundidade não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05).

atividade biológica, que promove a síntese de substâncias húmicas mais condensadas. A cobertura com a acácia modificou a qualidade da matéria orgânica da cava, aumentando o caráter fulvático do húmus do solo (diminuição da relação AH/AF), pois o aumento do conteúdo de AH foi acompanhado pelo aumento das frações de AF (Quadro 2). Canellas et al. (2004), utilizando leguminosas herbáceas perenes (*Arachis pintoi*, *Pueraria phaseoloides* e *Macroptilium atropurpureum*) como adubos verdes, observaram o mesmo comportamento, ou seja, acréscimo da fração AH acompanhado do aumento da fração AF.

Os valores de acidez total, carboxílica, fenólica e da relação  $E_4/E_6$  dos AF e AH são apresentados no quadro 3. De modo geral, tanto os AF como os AH apresentaram valores elevados de acidez total, carboxílica e fenólica, sendo mais pronunciados sob a cobertura com acácia, e diminuindo com a profundidade. Na média, a acidez total dos AF variou de 865 a 920  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  nas coberturas de braquiária e acácia, respectivamente, e a dos AH, de 810 a 841  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , nessas coberturas, respectivamente. Dessa acidez total, a maior percentagem é representada pela fenólica. Na média, a acidez fenólica dos AF representou 75 e 67 % da acidez total nas coberturas de braquiária e acácia, respectivamente. De forma semelhante, a acidez fenólica nos AH representou 62 e 63 % da acidez total, nas referidas coberturas, respectivamente. De acordo com Stevenson (1994), os AF tendem a apresentar maior acidez total

em comparação com os AH. Ainda, segundo Ussiri & Johnson (2003), os valores de acidez carboxílica e fenólica tendem ao equilíbrio, principalmente nos AH. Neste trabalho, observaram-se, nos AF e AH, valores próximos de acidez total, bem como acidez fenólica acentuada. Esse fato, possivelmente, pode ser atribuído às características mais ácidas do material formador da serapilheira, com aumento da acidez da fração mais estável (AH). Por outro lado, os grupamentos fenólicos são ácidos bem mais fracos que os COOH, tendo suas cargas ionizadas a pH mais elevado e com possibilidade de formar complexos solúveis e menos agressivos aos minerais de argila, podendo contribuir para o aumento da acidez fenólica.

Os valores da relação  $E_4/E_6$  dos AF, nas duas coberturas da cava, aumentaram com a profundidade, ao passo que os de AH diminuíram (Quadro 3); contudo, esses valores encontram-se dentro da faixa observada por Stevenson (1994). Essa diminuição na relação  $E_4/E_6$  dos AH em profundidade sugere grande estabilidade desta fração humificada. Somado a esse fato, na cobertura com acácia a relação  $E_4/E_6$  dos AH apresentou, na média, acréscimo de 86 % em relação à braquiária, sugerindo maior tamanho da molécula (Chen et al., 1977).

A composição elementar e as relações atômicas dos AF e AH em função da cobertura da cava e das profundidades são apresentadas no quadro 4. Na média, os teores de C, H e N dos AF na cobertura com acácia

**Quadro 3. Acidez total, carboxílica e fenólica e razão  $E_4/E_6$  de ácidos fúlvicos e húmicos isolados das amostras de solos, coletadas em áreas de extração de argila com cobertura de *Brachiaria mutica* e com *Acacia mangium*, em três profundidades de amostragem**

Substância húmica	Cobertura da cava	Profundidade	Acidez total	Acidez carboxílica	Acidez fenólica	Relação $E_4/E_6$
		cm	————— $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ —————			
Ácidos fúlvicos	<i>Brachiaria mutica</i>	0–10	941,71	218,77	722,94	8,6
		10–20	821,24	213,62	607,62	10,0
		20–30	832,51	212,59	619,92	10,5
	<i>Acacia mangium</i>	0–10	1072,01	290,87	781,14	8,2
		10–20	857,82	311,47	546,35	8,8
		20–30	830,28	332,07	498,21	9,9
Ácidos húmicos	<i>Brachiaria mutica</i>	0–10	857,19	316,62	540,57	2,0
		10–20	835,16	314,72	520,44	1,8
		20–30	740,18	306,32	433,86	1,3
	<i>Acacia mangium</i>	0–10	941,71	326,92	614,79	3,9
		10–20	801,54	316,62	484,92	3,7
		20–30	781,24	313,52	467,72	1,9

tiveram incrementos de 65, 60 e 58 %, em relação à braquiária, respectivamente. Todavia, esse incremento não foi verificado para o O, bem como para os referidos elementos dos AH. De maneira geral, os maiores teores de N foram observados nos AH, variando entre 29,1 e 36,3 g kg<sup>-1</sup>. Esses valores encontram-se dentro da faixa normalmente observada para os AH de solos, que variam de 8 a 43 g kg<sup>-1</sup> (Stevenson, 1994). Por sua vez, a relação C/N dos AH foi menor em comparação com a dos AF, mostrando que o aumento do conteúdo de N com abaixamento da relação C/N se deve ao processo de evolução dos AH, caracterizado por transformações químicas mais intensas (Kumada, 1987). Segundo Flaig (1971), o acúmulo de N aumenta o processo de humificação, uma vez que, para formação dos precursores das substâncias húmicas (insolubilização do fenol e condensação de quinonas), são necessárias reações mediadas por compostos nitrogenados. Independentemente da cobertura da cava e profundidade, os AH, em comparação aos AF, apresentaram menor relação H/C e O/C (Quadro 4), indicando, segundo Rice & MacCarthy (1991), caráter aromático mais acentuado. Ainda, os elevados teores de O e a relação O/C nos AF são reflexo da elevada concentração de grupamentos OH fenólicos, que contribuem com aproximadamente 70 % da acidez total dessa fração (Quadro 3).

Os espectros de IV-TF dos AF e AH apresentaram diferenças acentuadas de acordo com a cobertura da

cava (Figuras 1 e 2). No entanto, com a profundidade, para cada cobertura da cava, os espectros de IV-TF dos AF e AH mostraram feições semelhantes. Em todos os espectros de IV-TF observam-se bandas de absorção na região de 3.800 a 3.000 cm<sup>-1</sup>, que podem ser atribuídas às vibrações de O-H ou N-H livres (Nakanishi, 1962). Nos espectros dos AF na cobertura com braquiária nas profundidades de 0–10, 10–20 e 20–30 cm, a banda de absorção O-H mostra-se centrada em 3.467, 3.466 e 3.469 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 1a,b,c); e na cobertura da acácia a banda de absorção apresenta-se centrada em 3.424, 3.448 e 3.463 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 1d,e,f). Nos espectros dos AH na cobertura da braquiária nas profundidades de 0–10, 10–20 e 20–30 cm, a banda de absorção O-H mostra-se centrada em 3.441, 3.441 e 3.458 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 2a,b,c). Por outro lado, na cobertura com acácia a banda de absorção O-H mostra-se mais alargada e centrada em 3.449, 3.448 e 3.458 cm<sup>-1</sup>, nas mesmas profundidades, respectivamente (Figura 2d,e,f). Essa característica indica configuração mais rígida das ligações O-H e N-H, pela formação mais intensa de pontes de H<sup>+</sup> inter e intramoleculares, o que possivelmente se deve à maior complexidade estrutural dos AH provenientes do solo sob influência da deposição de serapilheira pela acácia.

Independentemente da cobertura e profundidade de coleta, em todos os espectros dos AH foi observada presença de grupamentos alifáticos, onde as bandas

**Quadro 4. Composição elementar (C, H, N, O), relações atômicas (C/N, H/C, O/C) e teor de cinzas dos ácidos fúlvicos e húmicos isolados das amostras de solos coletadas em área de extração de argila com cobertura de *Brachiaria mutica* e com *Acacia mangium*, em três profundidades de amostragem**

Substância húmica	Cobertura da cava	Profundidade	C	H	N	O	C/N	H/C	O/C	Cinza	
			g kg <sup>-1</sup>						%		
Ácidos fúlvicos	<i>Brachiaria mutica</i>	cm									
		0–10	118,4	21,2	2,7	821,7	51,16	2,15	5,21	3,6	
		10–20	118,3	21,2	2,6	821,9	53,08	2,15	5,21	4,2	
	20–30	109,2	20,7	2,6	833,3	49,00	2,27	5,72	3,8		
	<i>Acacia mangium</i>	0–10	189,0	31,6	11,0	732,4	20,06	2,01	2,91	3,8	
		10–20	238,4	35,7	10,3	697,6	27,00	1,80	2,19	3,7	
20–30		142,3	33,7	3,0	795,0	55,34	2,84	4,19	3,6		
Ácidos húmicos	<i>Brachiaria mutica</i>	0–10	461,3	49,3	35,2	418,2	15,29	1,28	0,68	3,7	
		10–20	445,0	46,7	36,3	436,0	14,30	1,26	0,73	3,8	
		20–30	510,1	53,6	29,1	371,2	20,45	1,26	0,55	3,5	
	<i>Acacia mangium</i>	0–10	455,0	48,1	33,3	427,0	15,94	1,27	0,70	3,4	
		10–20	477,6	47,0	35,0	404,0	15,92	1,18	0,63	3,6	
		20–30	478,5	47,2	32,1	406,2	17,39	1,18	0,64	3,7	

de absorção, devido à presença dos grupos C-H ( $\text{CH}_3$ ), variaram de 2.935 a 2.946  $\text{cm}^{-1}$ , e as dos grupos C-H ( $\text{CH}_2$ ) de 2.862 a 2.867  $\text{cm}^{-1}$ . A presença desses grupos é confirmada pela banda de absorção (deformação) em torno de 1.460  $\text{cm}^{-1}$ . Em todos os espectros dos AH, as absorções ao redor de 1.700  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a vibrações de grupos C=O de cetonas, quinonas e grupos COOH (Silverstein et al., 1994).

Da mesma forma, a banda de absorção em torno de 1.650  $\text{cm}^{-1}$  nos AF e AH pode ser atribuída à presença do íon carboxilato (deformação axial assimétrica). Nos espectros dos AH sob cobertura da braquiária, observam-se bandas de absorção mais acentuadas em 1.643  $\text{cm}^{-1}$ , podendo ser atribuídas à presença de duplas ligações conjugadas. Nos AF sob cobertura da braquiária, observam-se bandas de absorção acentuadas variando de 1.400 a 1.465  $\text{cm}^{-1}$ , podendo ser atribuídas a grupamentos  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ , sugerindo caráter mais alifático desta fração humificada, fato este que pode ser confirmado pela maior relação H/C (Quadro 4). Em ambas as coberturas, nas três profundidades foram observadas bandas de absorção nos AH variando de 1.550 a 1.507  $\text{cm}^{-1}$ , o que, de acordo com Colthup et al. (1964), se deve à presença de amidas. As bandas de absorção em torno de 1.300 e 1.200  $\text{cm}^{-1}$  são indicativas da presença de grupos C-O e OH de COOH (Nakanishi, 1962; Colthup et al., 1964; Silverstein et al., 1994).

Em todos os espectros dos AF e AH aparecem bandas bem definidas em 1.125 e 1.080  $\text{cm}^{-1}$ , devido a estiramentos C-O de éster e O-H alcoólico, geralmente atribuídos à presença de polissacarídeos na MOS.

O teor médio de 3,7 % de cinzas nas amostras de AF e AH (Quadro 4) sugere que esse sinal corresponde a impurezas na amostra e que essa absorção pode servir como índice qualitativo de pureza de substâncias húmicas. Também está presente em todos os espectros um sinal de absorção centrado em 1.025  $\text{cm}^{-1}$ , podendo ser atribuído à presença de carboidratos nos AF e AH. Em todos os espectros nota-se um sinal de absorção centrado em 848  $\text{cm}^{-1}$  nos AF e 780  $\text{cm}^{-1}$  nos AH, que, de acordo com Bloom & Leenheer (1989), podem ser atribuídos à presença de impurezas minerais junto às substâncias húmicas. Por sua vez, Nakanishi (1962) afirma que a região espectral de 900 a 650  $\text{cm}^{-1}$  pode expressar o grau de substituição de átomos nas ligações de grupamentos aromáticos.

A marcada diferença na absorção da luz infravermelha, os valores mais elevados de acidez e da relação  $E_4/E_6$ , a menor relação C/N das substâncias húmicas isoladas na área com acácia, bem como o caráter fulvático da matéria orgânica, são indicativos claros da mudança de qualidade da matéria orgânica de acordo com a cobertura vegetal da cava de extração da argila.

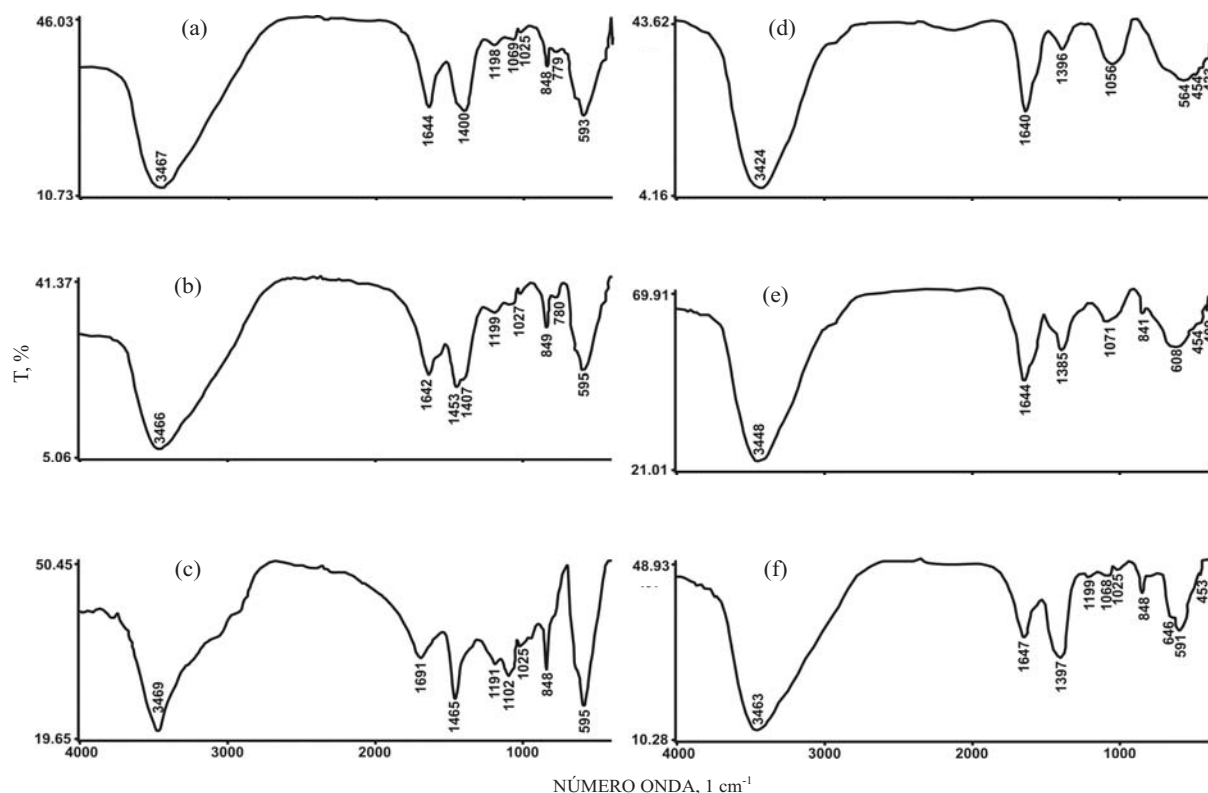


Figura 1. Espectros de infravermelho dos ácidos fúlvicos das amostras de solos coletadas em área de extração de argila com cobertura de *Brachiaria mutica* nas profundidades de 0-10 cm (a), 10-20 cm (b), 20-30 cm (c) e com *Acacia mangium* nas profundidades de 0-10 cm (d), 10-20 cm (e), 20-30 cm (f).



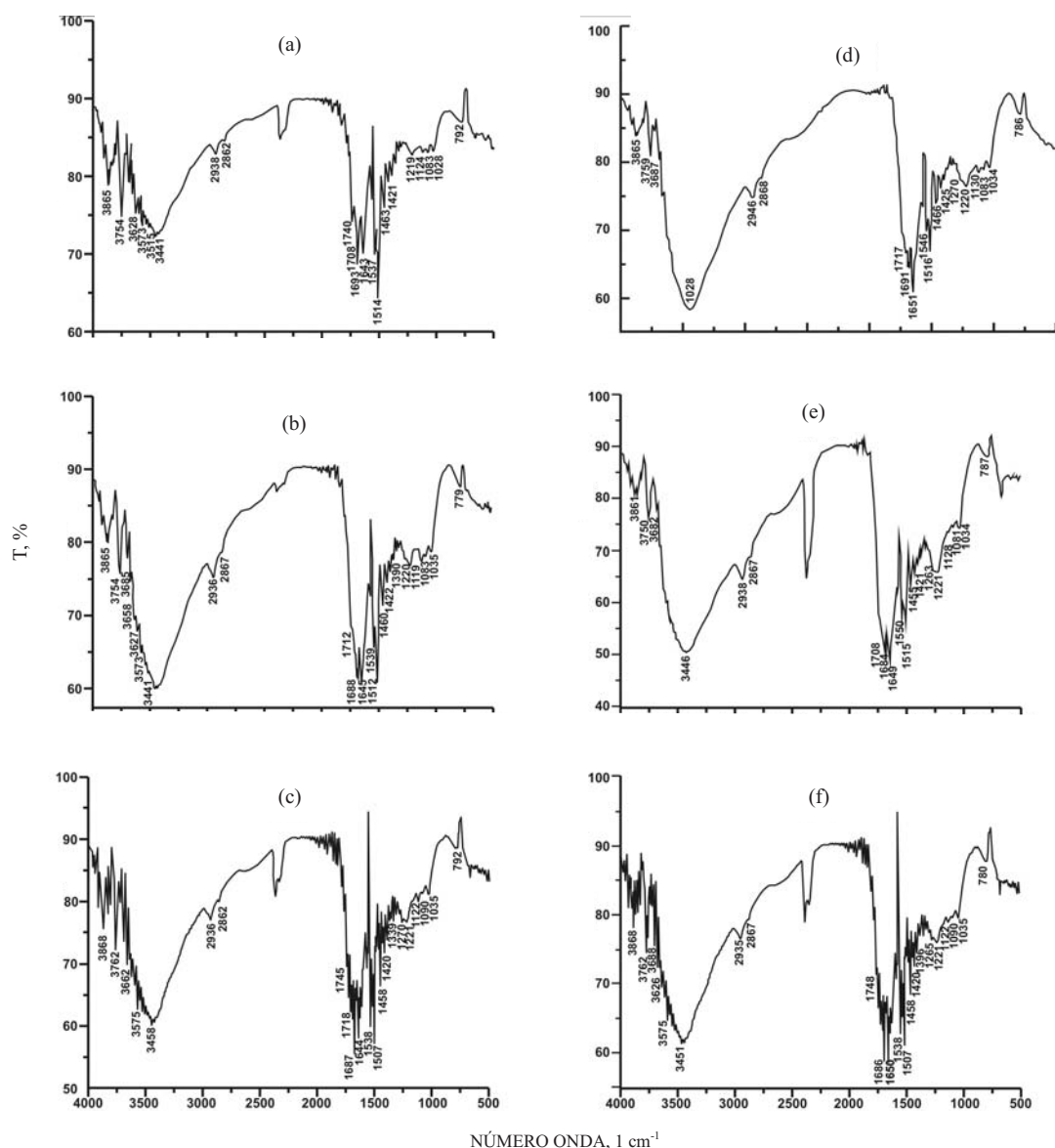


Figura 2. Espectros de infravermelho dos ácidos húmicos extraídos das amostras de solos coletadas em área de extração de argila com cobertura de *Brachiaria mutica* nas profundidades de 0–10 cm (a), 10–20 cm (b), 20–30 cm (c) e com *Acacia mangium* nas profundidades de 0–10 cm (d), 10–20 cm (e), 20–30 cm (f).

## CONCLUSÕES

1. A substituição da vegetação espontânea por *Acacia mangium* na cobertura da cava de extração de argila promoveu alterações nos atributos químicos do solo, com aumento em superfície nos teores de P e K.

2. A utilização de *A. mangium* proporcionou incremento no estoque de C total, bem como na fração ácido fúlvico das substâncias húmicas.

3. Os maiores valores da relação  $E_4/E_6$  e acidez e a menor relação C/N das substâncias húmicas alcalino-solúveis na cobertura com *A. mangium* são indicativos

de alteração no processo de transformação da matéria orgânica.

4. Por meio da espectroscopia de IV-TF, verificou-se na cobertura com *A. mangium* a presença de configurações mais rígidas das ligações O-H e N-H e natureza inequívoca de mudanças na qualidade da matéria orgânica humificada solúvel.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (471910/2003), IFS (C3391-1) e FAPERJ (E26/170.526/2004), pelo apoio financeiro.

## LITERATURA CITADA

- ANDRADE, A.G.; COSTA, G.S. & FARIA, S.M. Deposição e decomposição da serapilheira em povoamentos de *Mimosa caesalpinifolia*, *Acacia mangium* e *Acacia holosericea* com quatro anos de idade em Planossolo. R. Bras. Ci. Solo, 24:777-785, 2000.
- ANDREUX, F. Humus in world soils. In: PICCOLO, A., ed. Humic substances in terrestrial ecosystems. Amsterdam, Elsevier, 1996. p.45-100.
- BLOOM, P.R. & LEENHEER, J.A. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R.L. & SWIFT, R.S., eds. Humic substances: II. In search of structure. New York, John Wiley & Sons, 1989. p.410-446.
- CANELLAS, L.P.; BERNER, P.G.; SILVA, S.G.; SILVA, M.B. & SANTOS, G.A. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma toposeqüência no Estado do Rio de Janeiro. Pesq. Agropec. Bras., 35:133-143, 2000.
- CANELLAS, L.P.; ESPINDOLA, J.A.A.; REZENDE, C.E.; DE CAMARGO, P.B.; ZANDONADI, D.B.; RUMJANEK, V.M.; GUERRA, J.G.M.; TEIXEIRA, M.G. & BRAZ-FILHO, R. Organic matter quality in a soil cultivated with perennial herbaceous legumes. Sci. Agric., 61:53-61, 2004.
- COLTHUP, N.B.; DALY, L.H. & WIBERLEY, S.E. Introduction to infrared and raman spectroscopy. New York, Academic Press, 1964. 511p.
- CHEN, Y.; SENESI, N. & SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by  $E_4/E_6$  ratios. Soil Sci. Soc. Am. J, 41:352-358, 1977.
- COSTA JÚNIOR, P.F. Comportamento de leguminosas arbóreas inoculadas com fungos micorrízicos arbusculares e rizóbio em estéril de extração de argila. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 1997. 72p. (Tese de Mestrado)
- COSTA, G.S.; FRANCO, A.A.; DAMASCENO, R.N. & FARIA, S.M. Aporte de nutrientes pela serapilheira em uma área degradada e revegetada com leguminosas arbóreas. R. Bras. Ci. Solo, 28:919-927, 2004.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.
- FLAIG, W. Organic compounds in soil. Soil Sci., 11:1-19, 1971.
- FRANCO, A.A. & FARIA, S.M. The contribution of  $N_2$ -fixing tree legumes to land reclamation and sustainability in the tropics. Soil Biol. Biochem., 29:897-903, 1997.
- GALIANA, A.; BALLE, P.; GUESSAN KANGA, A.N. & DOMENACH, A.M. Nitrogen fixation estimated by the  $^{15}N$  natural abundance method in *Acacia mangium* Willd. inoculated with *Bradyrhizobium* sp. and grown in silvicultural conditions. Soil Biol. Biochem., 34:251-262, 2002.
- GUERRA, J.G.M. & SANTOS G.A. Métodos químicos e físicos. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., eds. Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Genesis, 1999. p.267-291.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE Produção agrícola municipal. Rio de Janeiro, 2003. v.29. 8p.
- JOHNSTON, C.T. & AOCHI, Y.O. Fourier transform infrared and raman spectroscopy. In: SPARKS, D.L. Methods of soil analysis. Chemical methods. 2. ed. Madison, Soil Science Society of America, 1996. p.269-321.
- KONONOVA, M.M. Soil organic matter. Oxford, Pergamon Press, 1966. 272p.
- KUMADA, K. Chemistry of soil organic matter. Tokyo, Japan Scientific Societies, 1987. 241p.
- MACCALLISTER, D.L. & CHIEN, W.L. Organic carbon quantity and forms as influenced by tillage and cropping sequence. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 31:465-479, 2000.
- MARSCHNER, H. & RÖMHELD, V. In vivo measurement of root-induced pH changes at the soil-root interface. Z. Pflanzenphysiol. Bodenkn., 111:241-251, 1983.
- NAKANISHI, K. Infrared absorption spectroscopy. Tokyo, Nankondo, 1962. 233p.
- ORLOV, D.S. Organic substances of russian soils. Eur. Soil Sci., 31:946-953, 1998.
- RICE, J.A. & MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. Organic Geochem., 17:635-648, 1991.
- SCHNITZER, M. & GUPTA, U.C. Determination of acidity in soil organic matter. Soil Sci. Soc. Proc., 1:274-277, 1965.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G. & MORRIL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro, Guanabara-Koogan, 1994. 387p.
- STEVENSON, F.J. Humus chemistry: Genesis, composition, reaction. New York, Wiley Interscience, 1994. 443p.
- USSIRI, D.A.N. & JOHNSON, C.E. Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by  $^{13}C$  NMR spectroscopy and chemical methods. Geoderma, 111:123-149, 2003.
- ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIAN, T.M.; MILTNER, A. & SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. Geoderma, 79:117-161, 1997.