

# MINERALOGIA E CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS UMA TOPOSEQUÊNCIA DA RESERVA ADOLPHO DUCKE (MANAUS - AM)

Josias Coriolano de Freitas<sup>1</sup>

Genilson Pereira Santana<sup>2</sup>

## RESUMO

Amostras de solo, coletadas em uma toposequência da Reserva Adolpho Ducke (Manaus - AM - Brasil), foram submetidas à difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-FT). Nos ácidos húmicos e fúlvicos, extraídos desses solos, foi determinada a relação C/N e feito um estudo de IV-TF. A DRX e IV-FT revelaram dois tipos de composições mineralógicas na toposequência: I) caulinita, quartzo, goethita e gibbsita e II) quartzo e caulinita. A caulinita ao longo de toda a toposequência apresentou uma estrutura cristalina típica de um mineral estequiométrico, porém de baixa cristalinidade e periodicidade. Os espectros IV-TF dos ácidos húmicos e fúlvicos mostram bandas de absorção diferentes: primeiro ao longo da toposequência e o segundo em função da profundidade.

**Palavras-chave:** Solos, Amazônia, DRX, IV-TF.

## ABSTRACT

Soil samples collected in a toposequence of Reserva Adolpho Ducke (Manaus - AM - Brazil), were subjected to X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy with Fourier transform (IR-FT). In humic and fulvic acids, extracted from these soils was determined C/N ratio and made a study of IR-TF. The XRD and FT-IR revealed two types of mineralogical compositions in the toposequence: i) kaolinite, quartz, goethite and gibbsite and ii) kaolinite and quartz. The kaolinite throughout the toposequence presented a crystal structure of a typical mineral stoichiometric, but low crystallinity and periodicity. FT-IR spectra of humic and fulvic acids show different absorption bands: first along the toposequence and the second according to the depth.

**Keywords:** Soil, Amazon, XRD, IR-FT.

<sup>1</sup> Doutor em Biotecnologia. Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, e-mail: josiasfreitas@ifam.edu.br

<sup>2</sup> Doutor em Físico-Química. Professor da Universidade Federal do Amazonas, e-mail: gsantana@ufam.edu.br

## 1. INTRODUÇÃO

A matéria orgânica desempenha papel fundamental na sustentação dos ciclos biogeoquímicos (SPIRO e STIGLIANI, 2009). Talvez o maior exemplo seja a Amazônia, cujos solos possuem baixa fertilidade (STEINER et al., 2007). Desta forma, o tipo de vegetação além de influenciar na quantidade de matéria orgânica do solo, exerce função essencial na sustentabilidade da região. No entanto, o teor e a distribuição de matéria orgânica na região ainda são pouco entendidos, principalmente a distribuição em profundidade.

Neste trabalho a mineralogia, os ácidos húmicos e fúlvicos em solos coletados de uma topossequência da reserva Adolpho Ducke, foram estudados com o objetivo de verificar a mineralogia e a estrutura de algumas substâncias húmicas.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### Amostragem e preparo da amostra

Foram coletadas 15 amostras na Reserva Adolpho Ducke, em cinco locais diferentes, ao longo de uma topossequência de 30 m de altura. Durante a coleta observou-se que o topo é composto por Latossolo, com uma diferenciação distinta entre os horizontes A e B. Na base predomina os Podzólicos, compostos por finas camadas de horizontes aluviais e vários horizontes espódicos, tendo uma profundidade de 4 m em média. Em cada local as amostras foram coletadas nas profundidades 0-20, 20-40 e 40-60 cm.

Cada amostra foi composta pela mistura de três subamostras, coletadas aleatoriamente e secas ao ar, durante uma semana. Em seguida, o solo foi peneirado em malha de 2,0 mm (TFSA), conforme recomendação da Embrapa (1999).

### Extração de: ácidos húmicos e fúlvicos

Os ácidos húmicos e fúlvicos da TFSA foram extraídos com NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub> segundo metodologia utilizada por Stevenson (1994).

### Determinação de carbono e nitrogênio de ácidos húmicos e fúlvicos

Foram pesados cerca de 9,00 mg de amostra previamente peneirada em malha de 0,053 mm, sendo inserida em uma cápsula de estanho e o teor de carbono e nitrogênio nos ácidos húmicos e fúlvicos medidos em um aparelho de CHN - LECO - (NA 1500 C- Fisons Instrumints).

### Difração de raios X

As amostras TFSA foram submetidas ao DRX em um difratômetro Shimadzu (Lab X – XRD-6000), dotado de um tubo de cobre e fonte de K $\alpha$ Cu. A velocidade de varredura utilizada foi de 2  $\theta$  min<sup>-1</sup> e constante de tempo de 5 s, com intervalo de 5 a 60° (2 $\theta$ ). Os parâmetros de rede foram determinados usando os espaçamentos basais: d<sub>001'</sub>, d<sub>110'</sub>, d<sub>021'</sub>, d<sub>002'</sub>, d<sub>111'</sub>, d<sub>022'</sub>, d<sub>130'</sub>, d<sub>112'</sub>, d<sub>003'</sub>, d<sub>131'</sub> e d<sub>042</sub> e programa de computador UNITCELL (domínio público). A periodicidade dos argilominerais foi calculada usando os espaçamentos basais d<sub>001'</sub>, d<sub>002'</sub>, d<sub>003'</sub>, etc (MOORE e REYNOLDS Jr, 1989).

### Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de IV-TF, obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 2000, foram feitos para cerca de 100 mg de TFSA previamente seca a 150 °C por 16 horas, ácidos hú-

micos e fúlvicos misturados com KBr na proporção 1:300 mg e prensados em pastilhas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

DRX da TFSA permitem separar as amostras de solo em dois grupos, segundo suas composições mineralógicas: uma relativa aos pontos de coletas P1, P2 e P3 (Grupo G1) e outro referente aos pontos de coleta P4 e P5 (Grupo G2). Os DRX de G1 revelam a presença de quartzo, caulinita, goethita e gibsita e o G2 constituído apenas de caulinita e quartzo (Figura 1).

No caso específico da caulinita, o DRX mostra que esse argilomineral tem estrutura com uma distorção paralela ao eixo b (DENG et al., 2002). Além disso, o CV para todas as amostras foram maiores que 0,75%, indicando que a caulinita presente em toda a toposequência, independente do horizonte, tem uma estrutura cristalina não periódica (MOORE e REYNOLDS, 1989).

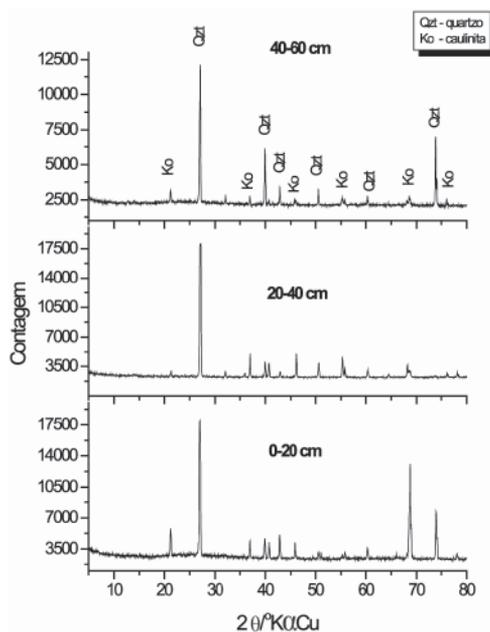
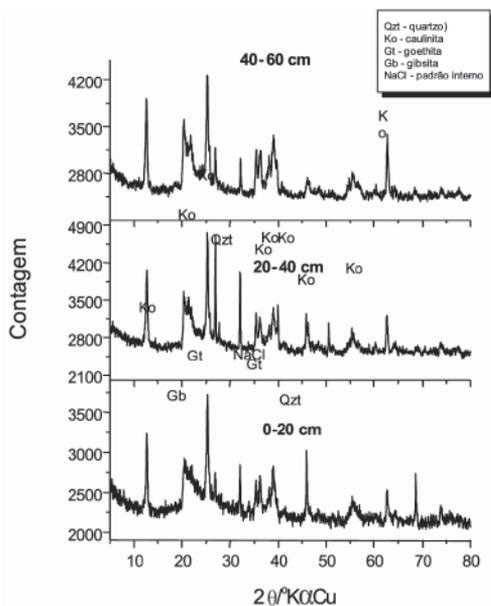


Figura 1: DRX típicos dos grupos G1 e G2.



Além disso, o espaçamento basal  $d_{001}$  com valor de  $7,16 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , caracteriza a existência de um argilomineral com estrutura estequiométrica. O mesmo resultado foi obtido com os parâmetros de rede da cela unitária da caulinita:  $a = 5,25 \pm 0,02$ ,  $b = 9,00 \pm 0,05$ ,  $c = 7,41 \pm 0,03$ ,  $\alpha = 89,45 \pm 0,72$ ,  $\beta = 106,16 \pm 0,65$  e  $\gamma = 90,85 \pm 0,65$ , típicos de uma caulinita estequiométrica (BEAUVAIS e BERTAUX, 2000).

Os DRX, região entre 20-30° revelou também a presença de caulinita com placas pequenas e finas. Segundo a literatura esse tipo de argilomineral tem uma tendência à clivagem basal; às vezes, as placas são tão finas que apresentam tendência a enrolar nas bordas (MOORE e REYNOLDS, 1989).

A mesma divisão de grupo observada no DRX pode ser usada para os espectros de IV; ou seja, o grupo G1 é composto pelos pontos de coleta P1, P2 e P3 e os pontos de coleta P4 e P5 compõem o grupo G2 (Figura 2). Os espectros de IV do grupo G1 das amostras de solos são caracterizados por

bandas fortes em 3700 e 3620  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações de estiramentos de grupamentos O-H, característico do grupo caulim. Em 3552  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observada uma banda de intensidade fraca; típica de absorção de ligações de hidrogênio entre os grupamentos O-H da caulinita e as moléculas de água presentes na camada superficial do argilomineral.

A presença da banda 3652  $\text{cm}^{-1}$  revela que a estrutura da caulinita é desordenada, causada provavelmente pela presença de pequenas quantidades de dickita ou nacrita, empilhados na estrutura da caulinita. Em 1098, 1036 e 1006  $\text{cm}^{-1}$  existem bandas intensas que podem ser atribuídas aos estiramentos de grupamentos Si-O-Si.

A assimetria das bandas que aparecem em 938 e 914  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às deformações estruturais de grupamentos O-H, ligados às camadas internas de argilominerais 1:1. A existência de duas bandas de pouca intensidade em 792 e 747  $\text{cm}^{-1}$  caracterizam a deformação do tipo Si-O-Al. As bandas em 539, 463 e 417  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação do tipo Al-O-Al. Apesar de a literatura mostrar a existência da relação argilomineral-matéria orgânica, os espectros de IV-TF do grupo G1 não apresentaram nenhuma banda de absorção característica desta interação. As únicas interações observadas para a caulinita existentes no grupo G1 são as ligações de hidrogênio, que podem ser representadas da seguinte forma:

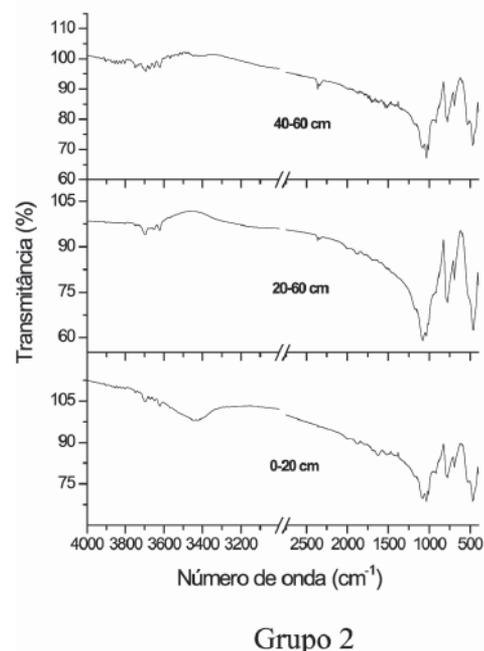
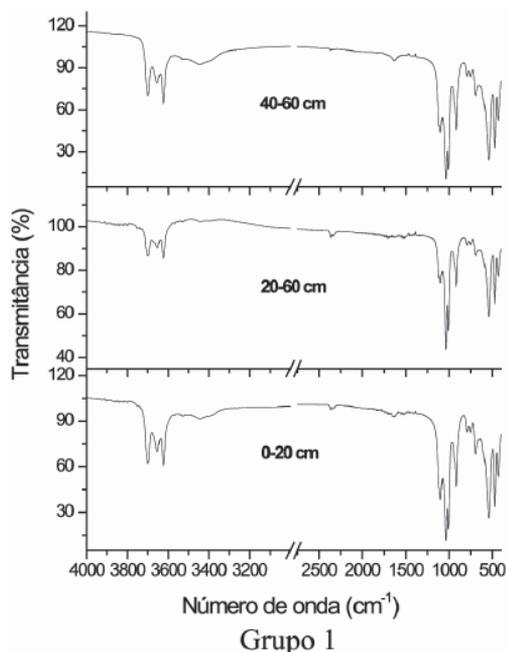
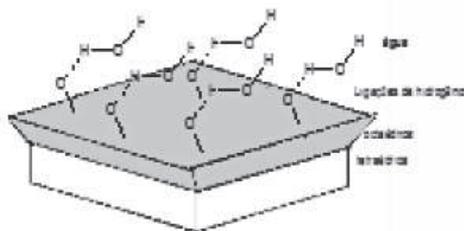
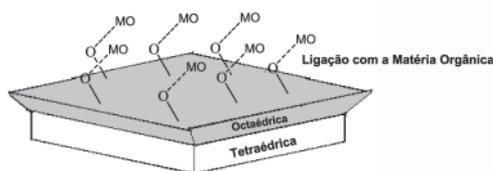


Figura 2: Espectros de IV das amostras de solo correspondentes ao grupo G1 e G2.

Os espectros de IV-TF das amostras do grupo G2 revelam além da presença de uma caulinita, outras bandas diferentes do grupo G1. Os espectros de IV-TF exibem bandas em  $1520\text{ cm}^{-1}$  que caracterizam o estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de grupamentos  $\text{COOH}$ . Na região de  $1375$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda que pode ser proveniente de estiramento  $\text{C}-\text{N}$  de grupamentos amida e/ou amina, ou então pode ser atribuída ao estiramento simétrico de grupamentos  $\text{COO}^-$ . Em  $1438\text{ cm}^{-1}$  ocorre uma banda discreta que é atribuída ao estiramento simétrico do íon  $\text{COO}^-$ ; em  $1250\text{ cm}^{-1}$  existe uma banda de estiramento  $\text{C}-\text{O}$  possivelmente de grupamentos fenólicos e/ou carboxílicos.

Uma característica importante nos espectros IV-TF é a redução drástica das bandas de  $\text{OH}$  na região de  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Isso ocorre devido ao fato da matéria orgânica interagir com a caulinita. Para Sparks (2003) essa adsorção ocorre principalmente com os grupos carboxílicos. Portanto, ao contrário que ocorreu com o grupo G1, o grupo G2 é caracterizado por ter caulinita interagindo com a matéria-orgânica. Assim, tem-se:



Apesar de alguns autores afirmarem que a matéria orgânica de Latossolos e Podzólicos da Amazônia Central se concentra nos primeiros centímetros superficiais do perfil por causa do acúmulo de resíduos da cobertura vegetal e com redução de quantidade dos horizontes abaixo (LAURANCE et al., 2010), observou-se que não ocorreu grande variação da relação  $\text{C}/\text{N}$  dos ácidos húmicos e fúlvicos ao longo do perfil (Tabela 1). O mesmo fato ocorre quando comparamos todos os pontos de amostragem da toposequência.

Este resultado indica que a atividade de biodegradação e mineralização da matéria orgânica é similar para os ácidos fúlvicos e húmicos. Ao contrário que observaram Bravard e Righi (1991), cujos resultados mostram um comportamento diferenciado. No topo os ácidos húmicos e fúlvicos eram mineralizados e na base a decomposição não acentuada.

Tabela 1: Variação da relação  $\text{C}/\text{N}$  dos ácidos húmicos e fúlvicos ao longo do perfil.

Ponto de coleta	Profundidade (cm)	Fúlvicos	Húmicos
1	00-20	12,8(5)	13,98(1,30)
	20-40	14,1(3)	21,58(1,40)
	40-60	15,7(3)	ND
2	00-20	13,6(3)	14,19(1,70)
	20-40	14,5(3)	14,97(2,00)
	40-60	15,6(3)	ND
3	00-20	17,7(3)	16,61(1,00)
	20-40	12,1(3)	17,28(1,30)
	40-60	16,9(3)	11,66(0,40)
4	00-20	14,3(3)	13,24(1,00)
	20-40	13,3(2)	11,86(0,60)
	40-60	14,0(2)	14,67(0,70)
5	00-20	14,1(2)	17,43(1,30)
	20-40	12,8(2)	14,82(1,50)
	40-60	13,5(2)	16,96(1,80)

ND = Não detectado - Os números entre parênteses correspondem ao desvio padrão obtido de uma triplicata.

Os espectros IV-TF dos ácidos fúlvicos revelaram que existem diferenças quanto à estrutura química de acordo com local amostrado. Por causa dessa característica, os espectros de IV-TF em dois grupos: G1 constituído pelos pontos de coleta P1, P2 e P3 e G2 por P4 e P5 (Figura 3).

De modo geral as mesmas bandas são encontradas nos dois grupos (Tabela 2). Entretanto, nos espectros de IV-TF do grupo G2 observa-se que em  $3200$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  as

bandas reduziram de intensidade e em 1725  $\text{cm}^{-1}$  foram deslocadas para comprimento de onda menor. Esse comportamento mostra que os grupamentos N-H e C=O devem estar interagindo com a caulinita e/ou íons metálicos. No caso para a interação com íons metálicos, Deng et al. (2000) afirmam que substâncias húmicas interagem segundo os seguintes mecanismos:

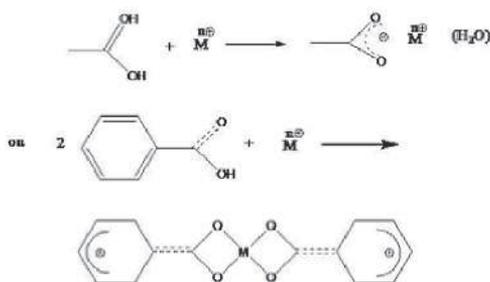


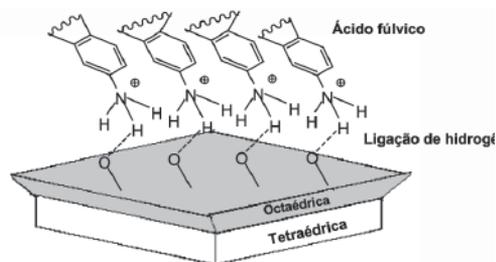
Tabela 2: Principais bandas de absorção encontradas nas amostras de ácidos húmicos e fúlvicos.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3450 e 3200	Estiramento OH de fenóis, estiramento N-H, contribuição OH alcoólico
2900 e 2800	Estiramento assimétrico C-H de alifáticos
1720 e 1700	Estiramento C=O de grupos carboxílicos e derivados
1650	Estiramento C=O de amidas (amida I)
1630 e 1600	Estiramentos C=C de anel aromático, C=O de cetonas conjugadas -CO-CH <sub>2</sub> -CO e/ou -CO-C=C OH)..
1400 e 1375	Deformações angulares de OH e C-O de fenóis, C-H de grupos CH <sub>2</sub> , e CH <sub>3</sub> .
1375 e 1300	estiramento C-N de grupamento amida, amina ou COO <sup>-</sup> .

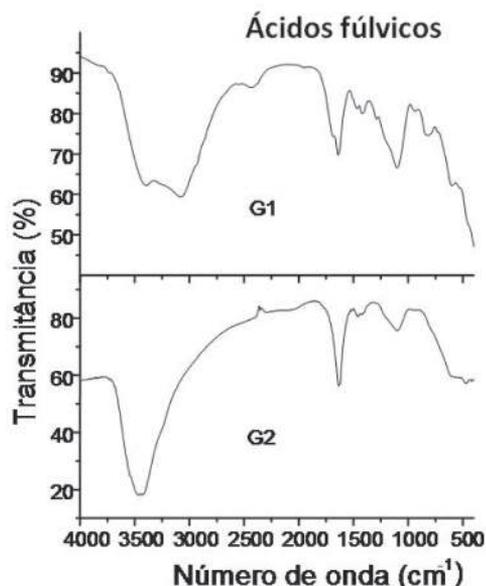
Em princípio, essa interação provoca a intensificação de bandas relativas ao estiramento C=O no espectro de IV-TF e a não redução de intensidade de grupamentos N-H.

Por outro lado, a literatura mostra que compostos orgânicos que contenham grupamentos aminas (-N-H) interagem com

a caulinita (BEAUVAIS e BERTAUX, 2000). A ligação é feita pelas ligações de hidrogênio da seguinte forma:



A redução da intensidade das bandas de grupamento N-H. Por outro lado, os espectros de IV dos ácidos húmicos revelaram que não existem diferenças estruturais entre os pontos de coleta; ou seja, não ficou evidente em nenhuma banda de IV a interação dessa substância com a caulinita.





composition, reactions, 2. Ed. New York: John Wiley & sons, 1994, 443 p.