

TIPOS DE CARBONOS E PROPRIEDADES DOS ÁCIDOS FÚLVICOS DE SOLOS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Data de aceite: 03/07/2023

Raphaella Esterque Cantarino

Estudante de graduação em Agronomia
(UFRRJ)

Tadeu A. van Tol de Castro

Doutorando do Programa de Pós-graduação em Agronomia-CS (UFRRJ)

Danielle França de Oliveira Torchia

Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Agronomia-CS (UFRRJ)

Marcos Gervasio Pereira

Professor do Departamento de Solos
(UFRRJ)

Orlando Carlos Huertas Tavares

Pesquisador do Programa de Pós-graduação Agronomia-CS (UFRRJ)

Andrés Calderín Garcia

Professor do Departamento de Solos
(UFRRJ)

RESUMO. O objetivo deste estudo é quantificar os tipos de Carbono (C) e as propriedades das frações ácidos fúlvicos (AF) da matéria orgânica do solo dos horizontes superficiais, nos principais solos do Estado do Rio de Janeiro. A amostragem foi realizada em Pinheiral

segundo a SBCS nos solos Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Flúvico (CY.2), Gleisolo Háplico (GX), Latossolo vermelho amarelo (LVA), Argissolo vermelho amarelo (PVA), Neossolo regolítico (RR), Neossolo fulvico (RY), Planossolo háplico (SX). Os AF foram obtidos segundo a IHSS. A espectroscopia foi obtida por ressonância magnética nuclear em estado sólido do isótopo do ^{13}C em polarização cruzada e rotação no ângulo mágico. As regiões do espectro foram integradas para a obtenção da quantidade relativa de estruturas em função da área total do espectro. Os horizontes superficiais das classes de solos LVA1, PVA1 e GX.1 possuem AF com predomínio de tipos de carbono $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$, $\text{C}_{\text{C=O}}$, $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$. Por outro lado, os solos CX.2, CX.3, RY, RR, CY.2 e SX possuem AF com tipos de carbono $\text{C}_{\text{Ar-O,N}}$, $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$; $\text{C}_{\text{Alk-di-O}}$. Os solos LVA1, PVA1 e GX.1 possuem AF com predomínio da propriedade de alifaticidade, razão de lignina e hidrofobicidade. Os solos CX.2 e SX tem predomínio de aromaticidade. A qualidade do carbono dos AF nos principais solos Estado do Rio de Janeiro possuem características e propriedades.

PALAVRAS-CHAVE: CP MAS ^{13}C -NMR, matéria orgânica, substâncias.

CARBON TYPES AND PROPERTIES OF FULVIC ACIDS FROM STATE OF RIO DE JANEIRO SOILS

ABSTRACT. The objective of this study is to quantify the types of C and the properties of the fulvic acid (FA) fractions of soil organic matter from the surface horizons, in the main soils of the State of Rio de Janeiro. Sampling was carried out in Pinheiral according to SBCS in the soils Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Flúvico (CY.2), Gleissolo Háplico (GX), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Neossolo Regolítico (RR), Neossolo Flúvico (RY), Planossolo Háplico (SX). The FA were obtained according to the IHSS. Spectroscopy was obtained by solid-state nuclear magnetic resonance of the ^{13}C isotope in cross polarization and magic angle rotation. Spectrum regions were integrated to obtain the relative amount of structures as a function of the total spectrum area.

KEYWORDS: CP MAS ^{13}C -NMR, organic matter, humic substances.

INTRODUÇÃO

Substâncias húmicas (SH) interagem com íons para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais. Dentre as SH, o ácido fúlvico (AF) tem baixo peso molecular e contém uma grande quantidade de oxigênio rico em grupos funcionais e pobres em carbono. AF foi redefinido como o produto da associação de moléculas pequenas e hidrofílicas com uma quantidade de grupos funcionais acídicos suficiente para manter os agregados dispersos a qualquer valor de pH. A matéria orgânica do solo (MOS) resultante de resíduos orgânicos aumenta o teor de carbono, dependendo das estruturas existentes, geralmente com ligações carboxila e aromáticas, e há uma queda no carbono associado aos polissacarídeos (ZECH et al., 1997; CANELLAS et al., 2004).

A presença de frações húmicas, como AF, favorece a coesão das partículas e estabilidade dos agregados, estando associados à conservação do carbono no solo. Os AF conferem benefícios às plantas, aumentando a resistência à seca, melhorando a absorção de nutrientes, estabilizar o pH do solo e reduzir a lixiviação de fertilizantes (GARCÍA et al., 2019).

As funções que os AF podem exercer no ambiente são explicadas pelas suas características estruturais elucidadas por meio da ressonância magnética nuclear em estado sólido do isótopo do ^{13}C em polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (CP MAS ^{13}C -NMR) (PRESTON, 1996).

O objetivo deste trabalho é quantificar os tipos de carbono e as propriedades das frações ácidos fúlvicos da matéria orgânica de horizontes superficiais do solo, nos principais solos do Estado do Rio de Janeiro.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ácidos fúlvicos foram obtidos segundo a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) e de acordo com o protocolo descrito por Swift (1996). A obtenção das

frações húmicas a partir das amostras, foi realizada após pré-tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH 1.0-2.0). Em seguida uma dissolução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ foi adicionada a uma massa de terra em proporções de 10:1 (v:m) sob atmosfera de N₂, sob agitação por 24 h. Em seguida, o material foi centrifugado a 10.000 g durante 30 minutos e recolhido o sobrenadante que contém as substâncias húmicas (SH) (AF+AH).

Para a separação por precipitação dos AH a um volume do sobrenadante obtida na etapa anterior, foi ajustado o pH até 2,0 por meio da adição de uma dissolução de HCl (6 mol. L⁻¹) e mantido em repouso durante 16 horas, após este período, o sobrenadante (AF + impurezas) foi sifonado e coletado, o material residual foi centrifugado a 5.000 g por 10 min e o sobrenadante (AF + impurezas) foi coletado. A fração húmica líquida coletada após ter sido sifonado e centrifugado (AF + impurezas) foi passada por uma coluna carregada com a resina Supelite™ DAX-8, (Cod. 21567-U, substituto comercial da Sigma para XAD-8). A seguir, os AF retidos na coluna foram eluídos com solução de NaOH (0,1 M), e posteriormente a coluna foi lavada com água destilada para recuperação total dos AF. Os AF foram então passados por uma coluna de troca iônica (forma de hidrogênio Amberlite IR120, Fluka analítico Cod. 06428), e a solução foi corrigida para pH 6.0. Após esse processo, os AF purificados foram congelados em freezer a -80 °C e posteriormente liofilizados.

A espectroscopia de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico RMN de ¹³C via CP/MAS foi realizada utilizando o aparelho Bruker AVANCE II RMN a 400 MHz, equipado com *probe* de 4 mm *Narrow MAS* e operando em sequência de ressonância de ¹³C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, uma massa de 150 mg de AF foram colocadas em um rotor (porta amostra) de Dióxido de zircônio (ZrO₂) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos em réplica (cinco por cada amostra) e a temperatura ambiente (25 ± 1 °C), pela coleta de mais de 4000 *data points* para igual número maior de *scans* a um tempo de aquisição de aproximadamente 34 ms e com *recycle delay* de 5 s e sequência de pulso *cp.av* (1 H 90°) (para evitar o efeito de saturação de sinais, os experimentos prévios mostraram tempo de relaxação longitudinais inferiores e 25 ms). O tempo de contato para a sequência em rampa de 1H *ramp* foi de 2 ms para contornar incompatibilidades Hartmann-Hahn. A coleta e elaboração espectral foi realizada utilizando o Software Bruker Topspin 2.1 com uma janela de aquisição de -50 ppm até 300 ppm. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um *zero filling* igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (*line broadening*) de 70 Hz.

Os deslocamentos químicos ¹³C foram calibrados em relação ao tetrametilsilano (0 ppm) e à glicina (COOH = 176,08 ppm). Os espectros foram divididos em oito regiões de deslocamentos químicos, as áreas dessas regiões foram determinadas após a integração de cada região e expressas como porcentagens da área total (Garcia et al.,2019). As regiões foram atribuídas da seguinte forma: C_{Alquil}-H,R de 0-46 ppm; C_{Alquil}-O,N de 46-

59 ppm; $C_{\text{Alquil-O}}$ de 59-91 ppm; $C_{\text{Alquil-di-O}}$ de 91-110 ppm; $C_{\text{Aromatico-H,R}}$ de 110-142 ppm; $C_{\text{Aromatico-O,N}}$ de 142-156 ppm; $C_{\text{COO-H,R}}$ de 156-186 ppm e CC=O de 186- 230 ppm (De la Rosa et al. 2011, Song, et al. 2008). A razão entre os índices de hidrofobicidade e hidrofiliidade (HB / HI) foi calculada da seguinte forma: $\text{HB} / \text{HI} = (0- 46 \text{ ppm}) + (110-156 \text{ ppm}) / (46-110 \text{ ppm}) + (156-186 \text{ ppm})$. (SPACCINI et al., 2007, AGUIAR et al., 2013). O índice de aromaticidade foi determinado pela soma dos carbonos aromáticos ($C_{\text{Aromatico-H,R}}$ e $C_{\text{Aromatico-O,N}}$) expressa como porcentagem da área total, e o índice de alifaticidade é calculado subtraindo-se a aromaticidade de 100% (SONG et al., 2008)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se que o LVA e o PVA apresentam as maiores quantidades de carbono alquil não substituído ($C_{\text{Alk-H,R}}$) e menores no CX.2. Por outro lado o LVA apresenta menos carbono alquil substituído ($C_{\text{Alk-O,N}}$) enquanto o CY.2, o RR e SX apresenta as maiores quantidades deste (Figura 1). Já nas quantidades de $C_{\text{Alk-di-O}}$ o CX.3 e CX.4 destacaram-se com altos valores de carbono alquil substituídos ao contrário do LVA e PVA com reduzidas quantidades (Figura 1). O carbono aromático não substituído (CAr-H,R) são altos nos solos CX3, PVA1, RR, RYq, SX, sobretudo no CX2 e mais baixos nos restante como LVA (Figura 1). Fabbri et al. (1998), assumiu que as estruturas derivadas de lignina são as principais responsáveis pela maioria das absorções na região dos carbonos aromáticos das frações húmicas de solo, como ocorre no CX.2.

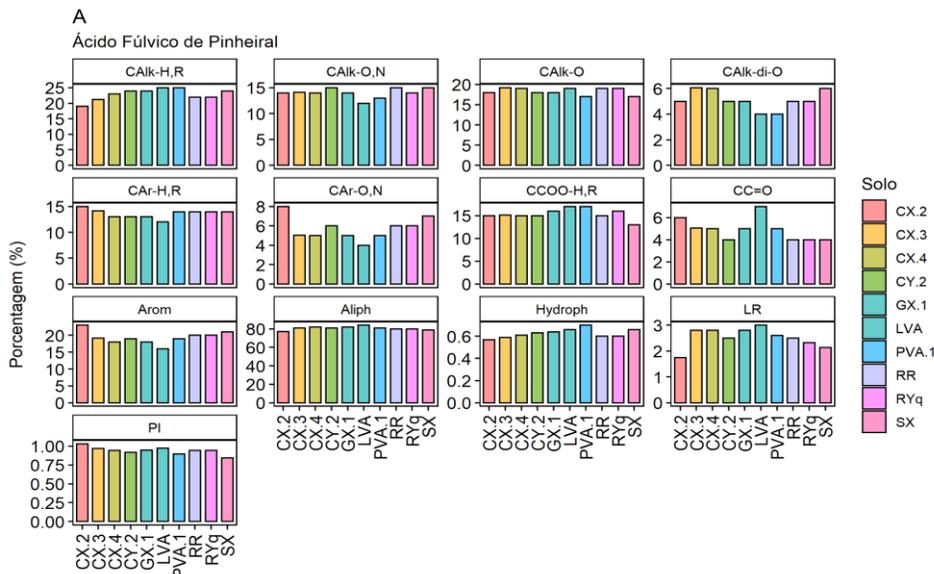


Figura 1 - Distribuição relativa dos tipos de carbono (%) em regiões de deslocamento químico (ppm) dos espectros de RMN ^{13}C -CPMAs e propriedades dos Ácidos fúlvicos [AF] provenientes de solos de Pinheiral-RJ. $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$ (Alquil), $\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$ (N-Alquil/metoxil), $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ (O-Alquil), $\text{C}_{\text{Alk-di-O}}$ (di-O-Alquil), $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ (Aromático), $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ (O-Aromático), $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$ (Carboxílico), $\text{C}_{\text{C=O}}$ (carbonílico), **Arom** (Aromaticidade), **Aliph** (Alifaticidade), **Hydroph** (índice de hidrofobicidade), **LR** (Razão de Lignina), **PI** (Índice de polaridade). Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Flúvico (CY.2), Gleisolo Háplico (GX), Latossolo vermelho amarelo (LVA), Argissolo vermelho amarelo (PVA), Neossolo regolítico (RR), Neossolo fulvico (RY), Planossolo háplico (SX).

O carbono aromático substituído ($\text{C}_{\text{Ar-O,N}}$) são baixos em quase todos os solos, com exceção do CX.2 e SX. Já conseguindo justificar o porquê do cambissolo háplico 2 e o Espodossolo háplico apresentam dentre as propriedades maior aromaticidade, indicando ter carbonos de AF com menor labilidade e maior recalctrância. A aromaticidade, pode estar relacionada à presença de matéria orgânica fresca ou a decomposição lenta nos horizontes superficiais, no entanto, para estruturas alifáticas, incrementos de lignina influenciam diretamente essas estruturas (GONZÁLES-PÉRES et al., 2008).

As bandas específicas de absorção dos espectros que indicam caráter hidrofóbico são os grupos com carbonos e hidrogênios, e os que indicam o caráter hidrofílico são os grupos com carbonos e oxigênios, isso pode explicar a capacidade de umedecimento e repelência do solo (ELLERBROCK et al., 2005). Isto explica o aumento na quantidade de carbono aromático não substituído ($\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$) nos solos PVA1, RR, RYq e redução da quantidade de carbono aromático substituído ($\text{C}_{\text{Ar-O,N}}$) (Figura 1).

Enev et al. (2014) observou a presença de estrutura alifática e aromática em solos com compostos orgânicos, principalmente onde os resíduos da cultura são deixados na superfície do solo. Os solos LVA e PVA1, apresentaram maiores níveis de alifaticidade e menores níveis de aromaticidade, correlacionando com os níveis de hidrofobicidade

destes solos nota-se coerência com a literatura, uma vez que a hidrofobicidade é causada, essencialmente por carbonos e hidrogênios alifáticos presentes em metil e metileno, os mesmos são grupos funcionais presentes na composição da matéria orgânica (SIMON et al., 2009). Houve menor hidrofobicidade no solo CX2 que apresenta maior aromaticidade, menor porcentagem de alifaticidade.

O PVA1 apresenta altos níveis de grupamentos $C_{C=O}$ (carbonilas) e $-COOH$ (carboxilas) nas quais conferem as substâncias húmicas capacidade de interagir com cátions, como as bases trocáveis do solo e íons metálicos, contribuindo assim para elevar a capacidade de troca catiônica do solo, isto se dá também por ser um solo altamente argiloso. Conseguindo relacionar os solos que apresentam maiores teores de argila, possuem maior microporosidade, que é responsável pela retenção da umidade do solo, então são solos que apresentam maiores índices de polaridade pois possuem maior afinidade com as moléculas de água. Os solos onde apresentaram maiores índices de polaridade estão de acordo com os solos que apresentaram menores índices de hidrofobicidade. (CANELLAS et al., 2000) verificaram, em ambiente com drenagem limitada, que o impedimento de drenagem justifica os baixos teores de RL e PI, além de favorecer as reações de policondensação dos compostos orgânicos, que por sua vez, condiciona os teores das frações da matéria orgânica, principalmente das frações ácidos fúlvicos livres, à medida que se descia na encosta, onde ocorrem os Planossolos e Gleissolos.

CONCLUSÕES

A qualidade do carbono dos AF nos principais solos Estado do Rio de Janeiro possuem características e propriedades distintas. Os horizontes superficiais das classes de solos LVA1, PVA1 e GX.1 possuem AF com predomínio de tipos de carbono carboxílicos não substituído, carbonilas, C alquil não substituído. Por outro lado, os solos CX.2, CX.3, RY, RR, CY.2 e SX possuem AF com tipos de carbono aromático substituído, C aromático não substituído, C alquil substituído, C anéricos di-O-Alquil. Os solos LVA1, PVA1 e GX.1 possuem AF com predomínio da propriedade de alifaticidade, razão de lignina e hidrofobicidade. Os solos CX.2 e SX tem predomínio de aromaticidade

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGUIAR, N.O. et al. Prediction of humic acids bioactivity using spectroscopy and multivariate analysis. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, p. 95-102, 2013.

CANELLAS L.P. et al. Organic matter quality of a soil cultivated with perennial herbaceous legumes. **Scientia Agricola**, v. 61, p. 53-61, 2004.

ELLERBROCK, R.H., et al. Composition of organic matter fractions for explaining wettability of three forest soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 69, p. 57- 66, 2005.

ENEV, V. et al. Spectral characterization of selected humic substances **Soil and Water Research**, v. 9, p. 9-17, 2014.

FABBRI, D. et al. Comparison between CPMAS ^{13}C NMR and pyrolysis-GC/MS in the structural characterization of humins and humic acids of soil and sediments. Fresenius **Journal of Analytical Chemistry**, v. 362, p. 299-306, 1998.

GARCÍA, A.C. et al. Structure–property–function relationship of humic substances in modulating the root growth of plants: A review. **Journal of Environmental Quality**, v.48, n.6, p. 1622-1632, 2019.

GONZÁLEZ PÉREZ M. et al. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, p. 181-190, 2004.

ROSA A.H. et al. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, v. 127, p. 1-10, 2005.

SIMON, T. et al. The influence of tillage systems on soil organic matter and soil hydrophobicity. **Soil & Tillage Research**, v. 105, p. 44–48, 2009.

SONG, G. et al. Sequential exhaustive extraction of a Mollisol soil, and characterizations of humic components, including humin, by solid and solution state NMR. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. 3, p. 505-516, 2008.

SPACCINI, R. et al. Molecular Characterization of Compost at Increasing Stages of Maturity. 2. Thermochemolysis-GC-MS and ^{13}C -CPMAS-NMR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 6, p. 2303-2311, 2007.

SWIFT, R.S. **Organic matter characterization**. Soils Science Society of America: Madison, v. 5, 1996, p. 1011-1069.

ZECH, W. et al. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v. 79, p. 117-161, 1997.