

CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DE SOLOS E DE LODO ORGÂNICO⁽¹⁾

D. P. DICK⁽²⁾, J. GOMES⁽³⁾ & P. B. ROSINHA⁽⁴⁾

RESUMO

No presente trabalho, foi estudada a extração de substâncias húmicas (SH) de horizontes A de dois solos do Rio Grande do Sul (Latossolo Roxo (LR), e Brunizém vértico (B)) e de um lodo orgânico (LO), oriundo da fabricação de celulose, empregando-se dois métodos: (1) as SH foram extraídas com solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹, após tratamento prévio com HCl 0,5 mol L⁻¹; (2) foi introduzida a extração com solução de pirofosfato de sódio 0,15 mol L⁻¹ (pH 7) antes da etapa alcalina. Em cada etapa, os teores de SH, de ácidos fúlvicos (AF) e de ácidos húmicos (AH) foram determinados por métodos espectroscópicos e gravimétricos e, no método 2, os teores de Fe, Al, Si e Ca foram medidos nos extratos por absorção atômica. A composição elementar de ácidos húmicos foi determinada, e sua estrutura e características químicas foram avaliadas a partir de razões C/N, (atômicas) H/C e O/C e a partir de dados de espectroscopia Ultravioleta/Visível (UV/Vis). No LR, o método 1 extraiu maior quantidade de SH, enquanto, no método 2, a etapa com pirofosfato extraiu apenas AF. Em contrapartida, no solo B, o método 2 foi mais eficiente, verificando-se maior rendimento na etapa com pirofosfato. A partir desses resultados, infere-se que as SH, no LR, interagem principalmente por meio de reação de trocas de ligantes e de pontes de hidrogênio e, no solo B, a interação por meio de pontes de cátions é um mecanismo importante. Os AH extraídos com NaOH apresentaram valores mais elevados para a razão H/C e valores inferiores para a razão O/C do que os extraídos com pirofosfato, indicando que o extrator neutro solubilizou SH de caráter aromático e grau de oxigenação superiores.

Termos de indexação: extração neutra, extração alcalina, espectroscopia UV/Vis.

⁽¹⁾ Trabalho desenvolvido com apoio do CNPq, e apresentado parcialmente no XXVI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Rio de Janeiro, 20 a 26 de julho de 1997. Recebido para publicação em abril e aprovado em setembro de 1998.

⁽²⁾ Professor Adjunto do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970 Porto Alegre (RS). E-mail: DPDICK@if1.if.ufrgs.br. Bolsista do CNPq. Professor do CPG em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, UFRGS.

⁽³⁾ Aluna de graduação do curso de Bacharelado em Química, UFRGS. Bolsista de IC da FAPERGS.

⁽⁴⁾ Aluna de graduação do curso de Engenharia Química, UFRGS. Bolsista de IC do CNPq.

SUMMARY: *CHARACTERIZATION OF HUMIC SUBSTANCES EXTRACTED FROM SOILS AND ORGANIC SLUDGE*

The extraction of humic substances (HS) from A-horizons of two soils from Rio Grande do Sul (Oxisol, LR, and Mollisol, BZ) and from an organic sludge (LO) was investigated, employing two methods: (1) the HS were extracted with 0.5 mol L^{-1} NaOH, after treating the sample with 0.5 mol L^{-1} HCl; (2) the extraction with 0.15 mol L^{-1} sodium pyrophosphate solution (pH 7) was introduced before the alkaline and after the acid treatments. In each step, the contents of HS, fulvic acids (FA) and humic acids (HA) were determined by spectroscopic and gravimetric methods, and the contents of co-extracted Fe, Al, Si and Ca in the extracts of method 2 were measured by atomic absorption. The elemental composition of HA was determined and their chemical structure and characteristics were evaluated from the C/N, H/C and O/C ratios and from UV/Vis spectroscopy data. In the Oxisol, method 1 extracted a greater amount of HS, and in method 2 the pyrophosphate step extracted only AF. On the other hand, method 2 was more efficient in the Mollisol, and the greatest yield was obtained in the pyrophosphate step. These results suggest that in the Oxisol, the HS interact mainly through ligand exchange reactions and hydrogen bonding, while in the Mollisol, cation bridges are also an important mechanism. The NaOH-extracted HA showed higher H/C and lower O/C ratios than the pyrophosphate-extracted ones, indicating that the neutral solution solubilized HS with higher aromatic character and oxygenation grade.

Index terms: neutral extraction, alkaline extraction, UV/Vis spectroscopy.

INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas (SH) são encontradas em solos nas seguintes formas: (a) como agregados macromoleculares insolúveis; (b) como macromoléculas ligadas entre si por meio de pontes de cátions di- e trivalentes; (c) associadas aos minerais por meio de pontes catiônicas, pontes de hidrogênio e reações de troca de ligantes, e (d) oclusas nas entrecamadas de argilominerais expansivos (Stevenson, 1994).

Em óxidos de ferro sintéticos, observou-se que a troca de ligantes entre grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos da matéria orgânica com a superfície do mineral foi o mecanismo de interação dominante (Gu et al., 1994). Anteriormente, Parfitt et al. (1977) haviam observado que as SH podem interagir com gibbsita e óxidos de ferro tanto via troca de ligantes como via pontes de hidrogênio. O mecanismo de pontes de cátions pode tornar-se extremamente importante para a fixação de SH em superfícies laterais de caulinita e nas basais de ilita (Varadachari et al., 1995), enquanto em esmectitas a interação de SH e polímeros de hidróxi-Al nas entrecamadas foi relatada como sendo de natureza forte, uma vez que a remoção da matéria orgânica não foi completa após tratamento com perclorato de sódio (Singer & Huang, 1993). A interação por meio de pontes de hidrogênio de SH e caulinita, esmectitas e ilita foi constatada por meio de técnicas espectroscópicas por Ristori et al. (1992).

O método de extração de SH mais amplamente empregado e citado como o mais eficiente consiste no tratamento com solução de NaOH $0,1$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Senesi et al., 1994; Stevenson, 1994), sendo também recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Calderoni & Schnitzer, 1984). Senesi et al. (1994) alertam que extrações consecutivas e de longa duração podem modificar as SH extraídas, no entanto, estudos sistemáticos mostraram que SH extraídas com NaOH durante 24 h em presença do ar não sofreram oxidação (Tan et al., 1991). A extração de SH por meio deste método é verificada primordialmente por dois mecanismos: (a) rompimento de pontes de hidrogênio entre as moléculas orgânicas entre si e com a superfície do mineral, e (b) reação de troca de ligantes entre as hidroxilas do meio e os grupos carboxílicos e fenólicos da molécula da substância húmica, pelos quais a substância húmica está coordenada na superfície hidroxilada do mineral (Stevenson, 1994; Cornejo & Hermosín, 1996).

Um método de extração mais brando e seletivo emprega solução de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, podendo, no entanto, ser menos eficiente do que o alcalino (Senesi et al., 1994; Swift, 1996). O mecanismo principal de extração de SH desse método consiste no rompimento das pontes catiônicas que unem as moléculas de SH entre si e, ou, com a superfície do mineral, decorrente da complexação do ânion pirofosfato com cátions di- e trivalentes participantes

desse tipo de interação (Stevenson, 1994; Cornejo & Hermosin, 1996). Hayes et al. (1996), ao fracionar ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) de um Mollisol com soluções de pirofosfato em diferentes níveis de pH, constataram que as SH extraídas em pH 7,0 eram mais aromáticas, enquanto as extraídas em pH alcalino apresentavam maior teor de carboidratos.

No presente estudo, investigou-se o efeito da extração com solução neutra de pirofosfato na extração alcalina de substâncias húmicas num solo com predomínio de carga permanente (Brunizém vértico) e num solo onde predominam cargas variáveis (Latossolo Roxo). A fim de avaliar a influência da presença da fração mineral do solo sobre a solubilização de SH, analisou-se um lodo orgânico.

MATERIAL E MÉTODOS

As substâncias húmicas extraíveis (SH), incluindo os ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF), foram solubilizadas de amostras compostas do horizonte A (0 a 10 cm) de dois solos (Quadro 1) e de um lodo orgânico oriundo da fabricação de celulose (Dick et al., 1997). O Brunizém (B) encontrava-se sob campo nativo e o Latossolo Roxo (LR) sob lavoura (sucessão aveia-soja).

Fracionamento das substâncias húmicas

Nos testes de extração e fracionamento das SH, foram empregados 3 g de solo e 0,7 g de lodo com duas repetições. As médias foram comparadas pelo Teste de Duncan a 5%.

Método 1 (adaptado de Swift, 1996): A amostra foi tratada três vezes com 30 ml de HCl 0,5 mol L⁻¹ sob agitação durante 2 h. O sobrenadante foi levado a um volume conhecido e reservado para análises posteriores. A seguir, procedeu-se à extração com 30 ml de NaOH 0,5 mol L⁻¹ ao ar com 3 h de agitação (5 vezes). O sobrenadante foi filtrado em papel analítico quantitativo para eliminar a argila que não sedimentou com a centrifugação (10 min, 2.000 rpm) e completou-se a um volume conhecido. Após a retirada de uma alíquota de 15 ml para análises,

adicionou-se HCl 0,1 mol L⁻¹ até pH 2 e deixou-se o sistema em repouso durante 24 h. Separou-se o AH precipitado por centrifugação, lavou-se o material com 30 ml de solução de HF/HCl 5% (3 x 2 h) para eliminar os contaminantes inorgânicos. A seguir, o AH suspenso em água destilada foi congelado durante uma noite e, após o descongelamento, foi lavado com água destilada até teste negativo com AgNO₃ para íons cloreto. O AH purificado foi seco em estufa a vácuo a 60°C em um frasco pré-pesado. O teor de AH foi determinado, relacionando-se sua massa seca com a da amostra total, após descontado o teor de cinzas. Esta variável foi determinada por calcinação a 750°C durante quatro horas em mufla. A solução de AF foi levada a um volume conhecido e retirou-se uma alíquota de 20 ml para análises.

Método 2 (adaptado de Swift, 1996): Neste método, após o tratamento com HCl 0,5 mol L⁻¹, a amostra foi submetida à extração com 30 ml de solução de Na₄P₂O₇ 0,15 mol L⁻¹, pH 7,0 (5 x 2 h). Em seguida, realizou-se a extração com NaOH 0,5 mol L⁻¹ (3 x 3 h). Na separação dos sobrenadantes e da fração de AH, procedeu-se conforme descrito no método 1.

Espectroscopia na região UV/Vis

Nos sobrenadantes de SH e de AF, foi determinado o espectro de 200 a 800 nm (Espectrofotômetro Shimadzu UV-160A). Nos extratos de SH extraídas com pirofosfato (pH 7) e de AF (pH 2), o pH foi elevado para 13, com vistas em comparar os resultados com os do extrato alcalino. Foi calculada a razão entre as absorvâncias a 350 e 550 nm (E₃₅₀/E₅₅₀), adaptando-se o método de Burba et al. (1995). Calculou-se, adicionalmente, um índice de quantidade para SH e AF, estimado a partir da diferença E₄₅₀-E₇₀₀. Na obtenção desta variável, multiplicou-se o valor da diferença entre as absorvâncias pelo fator de diluição (extratos de pirofosfato e de AF) e pelo volume total em ml, e dividiu-se pela massa. A partir dos valores corrigidos, calculou-se a razão espectrocópica AF/SH.

Carbono orgânico

Nos extratos de SH e de AF, foi determinado o teor de carbono, medindo-se a absorvância da solução a 580 nm após reação durante 4 h a 60°C com solução ácida de dicromato de potássio (3 ml:3 ml) (Tinsley, 1950). A curva-padrão foi construída com glicose de 0 a 200 mg L⁻¹. As quantidades de SH e AF extraídas

Quadro 1. Classificação dos solos e localização dos pontos de coleta das amostras

Amostra	Símbolo	Mineralogia da fração argila	C orgânico	Local de coleta
Latossolo Roxo* (Oxisol***)	LR	Hm, Gt, Ka	g kg ⁻¹ 26,8	Santo Ângelo, RS
Brunizem vértico** (Mollisol***)	B	2:1, Ka	21,1	Pantano Grande, RS

* Bayer (1996); **Albuquerque (1998). *** Soil Taxonomy; Hm: hematita; Gt: goethita; Ka: caulinita; 2:1:argilominerais 2:1.

foram estimadas em função dos teores de carbono determinados nos respectivos sobrenadantes, considerando ser o carbono em solução em cada extrato parte integrante exclusivamente de SH (C_{SH}) e de AF (C_{AF}), respectivamente. Os valores determinados em solução foram reportados à massa inicial de solo extraída: C_{SH} = mg C na forma de SH/g de solo; C_{AF} = mg C na forma de AF/g de solo.

Elementos coextraídos

Os elementos Fe, Al, Si e Ca extraídos nos sobrenadantes de HCl, de pirofosfato e de NaOH do método 2 foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Espectrofotômetro Perkin Elmer 403).

Análise elementar

Nos AH purificados, foram determinados os teores de C, H e N (analisador elementar Perkin Elmer 4.000) e, após correção destes valores para base livre de cinzas, foi calculado o teor de oxigênio por diferença de 1.000 mg g⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quantidades de substâncias húmicas extraídas

As quantidades de SH e de AF, avaliadas segundo o teor de carbono determinado nos respectivos extratos e calculado para cada fração (mg g⁻¹ de C no solo), variaram com o tipo de agente extrator nas três amostras analisadas (Quadro 2).

No LR, o método 1 extraiu mais SH do que o método 2 (Quadro 2). A etapa com pirofosfato deste último não extraiu AH e, aparentemente, teve um efeito supressor na extração subsequente de AH com NaOH. Em contrapartida, C_{AF} foi superior no método 2. Considerando os mecanismos de solubilização dos agentes extratores empregados, infere-se que, neste solo, os AH reagiram principalmente com as superfícies dos minerais por meio de pontes de hidrogênio e troca de ligantes, enquanto os AF também interagiram por meio de pontes catiônicas.

No B, as médias de C_{SH} no método 1 e no método 2 não se mostraram diferentes estatisticamente, porém foram observados valores mais elevados para C_{AF} e AH do método 2, o que indiretamente corrobora a diferença entre os valores de C_{SH} . A etapa com pirofosfato extraiu, aproximadamente, 55% dos teores totais de AH e de AF, indicando a importância do mecanismo de pontes catiônicas neste solo com predomínio de cargas permanentes. Resultados semelhantes foram obtidos por Hayes et al. (1996) com extrações sucessivas em diferentes níveis de pH em um Mollisol. Adicionalmente, os maiores valores obtidos para C_{AF} pelo método 2 na amostra B evidenciam que o agente complexante pirofosfato extraiu substâncias não-suscetíveis à extração alcalina.

No LO, os valores obtidos para C_{SH} e AH pelo método 1 não se diferenciaram estatisticamente daqueles obtidos pelo método 2. Já os teores de AF foram superiores para o método 2 (Quadro 2), ocorrendo o mesmo comportamento observado para o solo B. Nesta amostra, onde não existem minerais, pode-se inferir que tanto as pontes catiônicas como as pontes de hidrogênio constituem mecanismos de interação importantes entre as moléculas de SH.

Quadro 2. Teores de carbono nos extratos de SH e de AF, razão C_{AF}/C_{SH} , razão AF/SH obtida dos dados de UV/Vis, e teores de AH nas amostras, segundo os métodos de extração 1 e 2

Amostra	Método	Etapa	C_{SH}	C_{AF}	C_{AF}/C_{SH}	AF/SH (UV/Vis)	AH
LR	1	NaOH	6,1 a	3,0 ab	0,48 c	0,34 b	2,9 a
		Pirofosfato	1,8 d	2,0 bc	1,10 a	0,71 a	0,0 c
	2	NaOH	3,1 c	1,6 c	0,52 c	0,24 b	2,3 b
		Total	4,9 b	3,6 a	0,73 b	n.d.	2,3 b
B	1	NaOH	11,2 ab	4,3 b	0,38 a	0,12 b	7,5 b
		Pirofosfato	8,6 bc	3,3 bc	0,39 a	0,38 a	7,4 b
	2	NaOH	5,9 c	2,7 c	0,46 a	0,11 b	6,4 b
		Total	14,5 a	6,1 a	0,42 ab	n.d.	13,8 a
LO	1	NaOH	74,2 a	15,7 b	0,21 b	0,24 a	110,1 a
		Pirofosfato	27,3 b	10,0 c	0,36 a	0,32 a	41,8 b
	2	NaOH	41,0 b	10,6 c	0,26 b	0,24 a	51,2 b
		Total	68,3 a	20,7 a	0,30 ab	n.d.	93,0 a

n.d.: não-determinável. C_{SH} = mg C na forma de SH/ g de solo; C_{AF} = mg C na forma de AF/ g de solo; AH = mg AH/g de solo. Letras minúsculas, na coluna, diferenciam médias, pelo teste de Duncan a 5%, para cada amostra.

É conveniente salientar que os valores de C_{SH} e de C_{AF} não devem ser comparados em termos absolutos com os valores de teor de AH, uma vez que são variáveis diferentes que foram determinadas por métodos distintos.

Os valores da razão C_{AF}/C_{SH} indicam que, na etapa com pirofosfato no método 2, houve uma extração preferencial de AF em relação a AH nas amostras LR e LO (Quadro 2). Em contrapartida, na amostra B, a etapa com NaOH do método 2 apresentou valor superior para a razão C_{AF}/C_{SH} . Tais resultados podem indicar que, neste solo, o pirofosfato, ao complexar metais, torna os ácidos fúlvicos mais labéis também para etapas posteriores, de maneira análoga, porém mais intensa, à ação do pré-tratamento com HCl. Por outro lado, o valor alto de 1,1 para C_{AF}/C_{SH} , na etapa com pirofosfato do método 2 na amostra LR, sugere uma subestimação de C_{SH} . Este fato pode estar relacionado com a oxidação incompleta do carbono orgânico por parte do dicromato no sobrenadante de SH. A fração SH, que continha também AH, pode ter apresentado maior complexidade químico-estrutural do que AF, o que a tornaria mais resistente à oxidação. Todavia, uma vez que os resultados do presente estudo estão sendo comparados entre as amostras, isto não afeta a discussão.

A razão AF/SH, obtida a partir de dados da espectroscopia UV/Vis, apresentou a mesma tendência de variação observada para C_{AF}/C_{SH} , podendo ser empregada eventualmente para fins comparativos. Todavia, nos solos, os valores de AF/SH foram sempre inferiores aos de C_{AF}/C_{SH} , mostrando que outras variáveis podem influir na absorbância medida. Por exemplo, a fração argila dispersa simultaneamente com as substâncias húmicas, ou nelas adsorvida, contribuiria para maior valor da absorbância do extrato de SH e, conseqüentemente, diminuiria a razão AF/SH. No lodo, onde não existem minerais, os valores para os dois métodos foram muito próximos.

Razão E_{350}/E_{550}

A razão entre as absorbâncias do espectro na região UV/Vis é uma variável usual para estimar o grau de condensação estrutural e o tamanho médio da molécula das SH (Bloom & Leenheer, 1989; Burba et al., 1995). Optou-se, no presente estudo, em determinar o espectro em pH 13 contrariamente ao recomendado por Chen et al. (1977), uma vez que os extratos com a totalidade de SH foram analisados. Tal procedimento não influenciou na qualidade dos resultados, pois se está fazendo um estudo comparativo entre amostras. Adicionalmente, em concentrações elevadas de eletrólitos, como foi o caso dos extratos empregados nas medidas de absorbâncias, as substâncias húmicas apresentam conformação de colóides esféricos rígidos (Ghosh & Schnitzer, 1980), preenchendo os requisitos estabelecidos por Chen et al. (1977).

Quadro 3. Razão E_{350}/E_{550} nos extratos de SH e de AF dos métodos 1 e 2

Amostra	Método					
	1 - NaOH		2 - Pirofosfato		2-NaOH	
	SH	AF	SH	AF	SH	AF
LR	6,8 b	14,2 a	12,7 a	13,8 a	7,1 b	11,2 a
B	4,1 e	10,0 a	5,9 d	7,4 c	4,2 e	9,0 b
LO	6,3 e	19,0 b	8,3 d,e	11,1 c	9,5 c,d	28,0 a

Letras minúsculas, na linha, diferenciam médias, pelo teste de Duncan a 5%.

Em ambos os solos, a razão E_{350}/E_{550} de SH do extrato alcalino no método 1 não diferiu significativamente do valor obtido para este extrato no método 2, indicando que substâncias estrutural e quimicamente semelhantes foram extraídas (Quadro 3). Na amostra LR, os valores de E_{350}/E_{550} nos extratos de pirofosfato de SH e AF não diferiram, confirmando que, neste solo, somente AF foi extraído nesta etapa. No B, os extratos de pirofosfato apresentaram valor superior para SH e inferior para AF, quando comparados com os valores dos extratos alcalinos. Em relação ao AF, infere-se que a extração neutra solubilizou ácidos fúlvicos de maior tamanho molecular médio.

Analogamente ao observado para as amostras de solo, na amostra LO, a razão E_{350}/E_{550} observada para AF foi sempre maior do que a obtida para a fração SH. De acordo com Stevenson (1994), este resultado não é surpreendente, pois indica que AF apresentou menor tamanho molecular e, ou, menor condensação estrutural do que a totalidade de SH.

Elementos solubilizados nos extratos do método 2

Os teores de Ca extraído com HCl foram de 1,2 mg g⁻¹ solo no LR, 2,3 mg g⁻¹ solo no B e 8,4 mg g⁻¹ no LO. Na extração neutra, os teores foram muito baixos (< 0,7 mg g⁻¹ solo) nas três amostras, devido, provavelmente, à precipitação do pirofosfato de cálcio (Stevenson, 1994). No extrato alcalino, os níveis de Ca detectados foram também muito baixos (< 0,3 mg g⁻¹), revelando que as formas de cálcio associadas à matéria orgânica haviam sido previamente extraídas pelos outros extratores. Por essa razão, os dados de Ca não foram reportados no gráficos.

Os teores de Al e de Si extraídos com HCl (Al_H e Si_H) foram relativamente semelhantes nos solos LR e B. (Figuras 1 e 2). Os elementos solubilizados nesta etapa são provavelmente oriundos não só de formas fracamente associadas com a matéria orgânica, formas trocáveis, mas também de formas mal cristalizadas de oxidróxidos. O tratamento prévio com ácido tem por objetivo romper pontes de cátions

que, eventualmente, dificultariam a extração subsequente das SH (Stevenson, 1994). O teor de Fe_H foi maior no B do que no LR, e esta diferença pode estar associada à razão Fe_o/Fe_d mais elevada para o Brunizém (0,23; Albuquerque (1998)) quando comparada com a do LR (0,10; Bayer (1996))

Os teores observados para Fe, Al e Si extraídos com a solução neutra (Fe_p , Al_p e Si_p) tenderam a valores maiores no B (Figura 2), quando comparados com os de LR (Figura 1), ainda que, em alguns casos, a diferença não tenha sido estatisticamente significativa. A extração com pirofosfato em pH básico (9,5-10,5) é um método usualmente empregado para determinar as formas iônicas de Fe e de Al ligadas à matéria orgânica (Borggaard, 1988). No entanto, alguns autores mostraram que o Fe_p pode ser também atribuído à goethita e ferridrita adsorvidas à matéria orgânica extraída ou mesmo dispersas no meio levemente básico (Schuppli et al., 1983; Parfitt & Childs, 1988). Quanto ao alumínio, Kaiser & Zech (1996) constataram que os teores solubilizados pela extração com pirofosfato são devidos também à dissolução alcalina de fases hidróxidas e de hidróxidos adsorvidos à matéria orgânica.

Considerando que, no presente estudo, para os maiores valores de Fe, Al e Si extraídos com pirofosfato em pH neutro no solo B foi observado maior teor de C_{SH} (Quadro 2) e que, em pH 7, os elementos Fe, Al e Si não são solúveis na forma catiônica hidratada, infere-se que as formas solubilizadas nesta etapa estavam realmente associadas à matéria orgânica. Essa associação pode ser tanto na forma coordenada (Fe e Al) como na forma de géis de oxidróxidos (Fe, Al e Si) e, ou, caulinita (Al e Si) de baixa cristalinidade que estavam adsorvidos na molécula orgânica. A razão molar obtida para Al_p/Si_p no solo B foi de 0,67, ao passo que no solo LR foi de 1,9. Esse comportamento diferenciado mostra que o alumínio e o silício co-extraídos devem ser provenientes de outras fontes, além da caulinita adsorvida na matéria orgânica. Tais resultados indicam a importância do Fe, Al e Si na interação tipo ponte (seja na forma de complexos como de géis de hidróxidos), sendo esse mecanismo mais relevante para o solo B.

Na etapa alcalina, o teor de Fe determinado foi irrelevante nos dois solos, o que mostra que a presença de oxidróxidos de Fe dispersos neste extrato foi desprezível. No LR, o Al e o Si foram extraídos

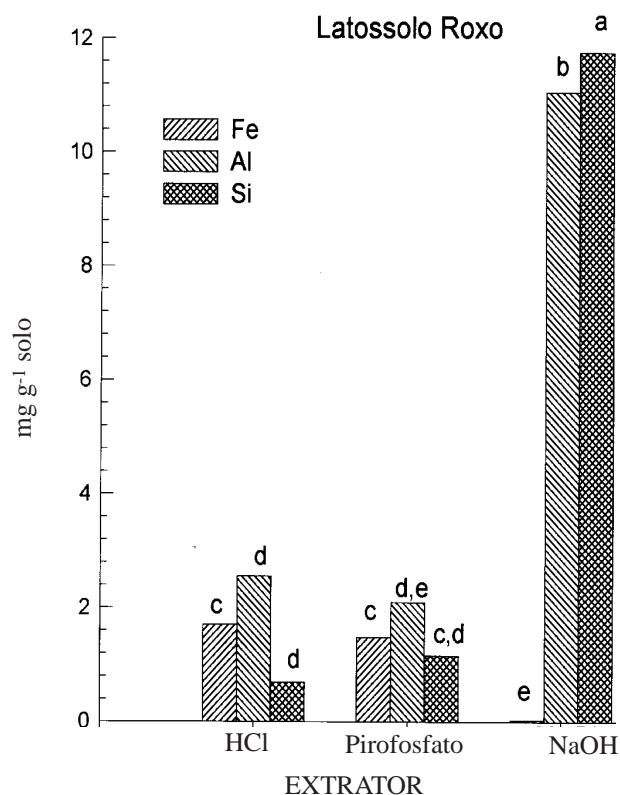


Figura 1. Teores de Fe, Al e Si, determinados nos extratos de HCl 0,5 mol L⁻¹, pirofosfato 0,15 mol L⁻¹ (pH 7) e NaOH 0,5 mol L⁻¹ do método 2, no LR. Letras minúsculas diferenciam médias, pelo teste de Duncan a 5%, para cada elemento em todas as três amostras das figuras 1, 2 e 3.

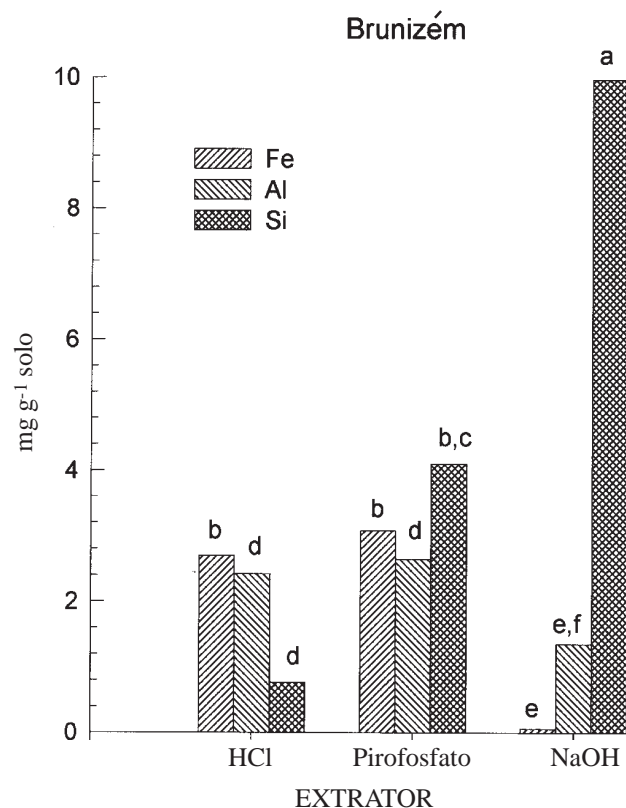


Figura 2. Teores de Fe, Al e Si, determinados nos extratos de HCl 0,5 mol L⁻¹, pirofosfato 0,15 mol L⁻¹ (pH 7) e NaOH 0,5 mol L⁻¹ do método 2, no B. Letras minúsculas diferenciam médias, pelo teste de Duncan a 5%, para cada elemento em todas as três amostras das figuras 1, 2 e 3.

em quantidades próximas à razão molar 1:1 (Figura 1), indicando que caulinita adsorvida na SH foi solubilizada junto com a matéria orgânica. Já no B, a razão molar Si:Al foi de aproximadamente 7:1 e, neste caso, o Si solubilizado deve ter sido originário de outras fontes, além da eventual caulinita adsorvida. Provavelmente, a solução alcalina deve ter solubilizado Si de minerais no solo B.

No LO, o HCl extraiu quantidades elevadas de Fe e Al (Figura 3), que devem ser provenientes das impurezas inorgânicas incorporadas ao lodo durante o processo de produção da celulose. A solução neutra de pirofosfato extraiu teores de Fe, Al e Si inferiores aos obtidos nos dois solos. Na extração alcalina, o Si solubilizado pode ter sido proveniente de constituintes contidos na própria madeira.

Análise elementar dos AH

Na correção dos valores de C, H e N para uma base livre de cinzas, a eventual presença de minerais que se decompõem em temperaturas inferiores a 750°C (ex.: goethita e caulinita) poderia levar à superestimação do teor de cinzas determinado nos AH, especialmente nas amostras extraídas com NaOH. Porém, no presente estudo, esta contribuição foi relevada, considerando a abundância do material orgânico na fração de ácidos húmicos purificados (> 90%).

O AH extraído com NaOH no método 1 no LR apresentou composição elementar, caráter aromático ($H/C = 1,1$) e grau de oxigenação ($O/C = 0,58$) semelhantes aos obtidos para o AH extraído pelo mesmo método no solo B (Quadro 4). Uma vez que não houve extração de AH na etapa com pirofosfato no método 2 no LR, não foi realizada a análise do AH da etapa alcalina deste método.

No solo B, o extrator pirofosfato solubilizou AH com menor teor de C, H e N e maior teor de O, quando comparado com o AH solubilizado pela etapa alcalina do método 2. Os dados das razões calculadas mostram que o AH solúvel em pirofosfato é mais oxigenado, mais pobre em N e apresenta maior

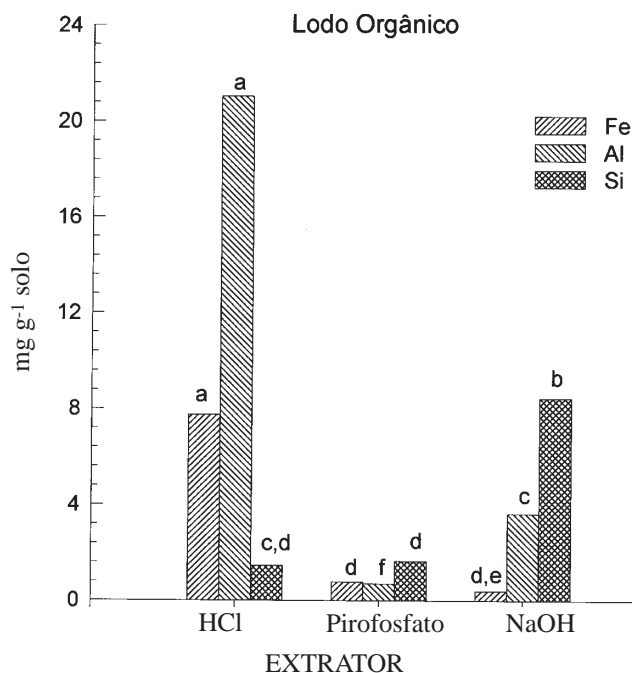


Figura 3. Teores de Fe, Al e Si, determinados nos extratos de HCl 0,5 mol L⁻¹, pirofosfato 0,15 mol L⁻¹ (pH 7) e NaOH 0,5 mol L⁻¹ do método 2, no LO. Letras minúsculas diferenciam médias, pelo teste de Duncan a 5%, para cada elemento em todas as três amostras das figuras 1, 2 e 3.

caráter aromático do que o AH solubilizado por NaOH. Resultados semelhantes foram obtidos por Schnitzer & Schuppli (1989) e Hayes et al. (1996). No solo B, as amostras de AH solubilizadas com NaOH no método 2 e no método 1 apresentaram razão C/N e caráter aromático similares. Esses resultados indicam que o extrator alcalino solubilizou SH quimicamente semelhantes.

As amostras de AH do lodo orgânico apresentaram, em geral, valores mais elevados para os teores de H

Quadro 4. Teores de C, H, N e O (mg g⁻¹ AH) nos ácidos húmicos, razão C/N e razões atômicas H/C e O/C

Amostra	Método	Etapa	C	H	N	O	C/N	H/C	O/C
LR	1	NaOH	514 bc	46 c	39 b	401 c	13 bcd	1,1 c	0,58 bc
		NaOH	526 b	44 c	36 b	395 c	15 b	1,0 c	0,56 c
B	2	Pirofosfato	450 d	28 d	22 c	501 a	21 a	0,75 d	0,84 a
		NaOH	488 c	43 c	35 b	434 b	14 bc	1,0 c	0,68 b
LO	2	NaOH	562 a	67 a	51 a	321 d	11 cd	1,4 ab	0,44 d
		Pirofosfato	504 bc	56 b	32 b	409 bc	16 b	1,3 b	0,61 bc
		NaOH	566 a	71 a	58 a	304 d	9,9 d	1,5 a	0,40 d

Letras minúsculas, na coluna, diferenciam médias, pelo teste de Duncan a 5%, para todas as três amostras.

e N, quando comparados com os respectivos AH de solos. Conseqüentemente, a razão C/N foi menor nos AH da amostra LO, que apresentaram caráter mais alifático. Os valores mais baixos da razão O/C mostram que os AH do lodo orgânico apresentaram menor grau de oxigenação, quando comparados com os AH de solos. De maneira análoga ao observado no solo B, o pirofosfato solubilizou AH mais pobre em N e mais oxigenado do que o extrator alcalino.

CONCLUSÕES

1. Os dois extratores empregados solubilizaram quantidades e proporções diferentes de substâncias húmicas. Tal comportamento diferenciado está relacionado com o mecanismo extrator de cada método e com a mineralogia do solo submetido à extração.

2. As interações de substâncias húmicas no solo de carga variável ocorreram principalmente através de reações de troca de ligantes e pontes de hidrogênio. Já no solo com predomínio de carga permanente, a interação via ponte de cátions coordenados ou de oxidróxidos também se mostrou importante.

3. No lodo orgânico, a introdução da etapa com pirofosfato (pH 7) não contribuiu para aumentar a quantidade solubilizada de substâncias húmicas. Nesta amostra, as impurezas inorgânicas contribuíram para as pontes catiônicas, e as pontes de hidrogênio constituíram também mecanismos de interação importantes entre as moléculas de SH.

4. Os agentes extratores, empregados mostraram-se seletivos para SH química e estruturalmente distintas. O extrator pirofosfato solubilizou no solo B, AF com estrutura mais condensada/maior tamanho molecular do que os extraídos com NaOH, conforme indicação da razão E_{350}/E_{550} . Os AH solubilizados pelo pirofosfato foram mais pobres em N e apresentaram grau de oxigenação e caráter aromático superiores aos verificados para AH extraídos com solução alcalina.

AGRADECIMENTOS

Fapergs e CNPq.

LITERATURA CITADA

ALBUQUERQUE, J.A. Suscetibilidade de solos do Rio Grande do Sul a erosão entressulcos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. 156p. (Tese de Doutorado)

BAYER, C. Dinâmica da matéria orgânica no solos em diferentes sistemas de manejo. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996. 240p. (Tese de Doutorado)

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.L., eds. Humic substances II: In search of structure. Chichester, John Wiley, 1989. p.411-444.

BORGGGAARD, O.K. Phase identification by selective dissolution techniques. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. Iron in soils and clay minerals. Dordrecht, D. Reidel Publishing Company, 1988. p.83-98.

BURBA, P.; SHKINEV, V. & SPIVAKOV, B.Y. On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351:74-82, 1995

CALDERONI, G. & SCHNITZER, M. Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48:2045-2051, 1984

CHEN, Y.; SENESI, N. & SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E_4/E_6 ratio. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:352-358, 1977.

CORNEJO, J. & HERMOSIN, M.C. Interaction of humic substances and soil clays. In: PICCOLO, A., ed. Humic substances in terrestrial ecosystems. Amsterdam, Elsevier, 1996. p.595-624.

DICK, D.P.; DICK, Y.P.; SILVA, L.F.; ZORTEA, R.B. & ESSIG, C. Caracterização de produtos de degradação de lodos orgânicos em diferentes tempos e meios de digestão. *R. Bras. Ci. Solo*. 21:1-8, 1997.

GHOSH, K. & SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.*, 129:266-276, 1980.

GU, B.; SCHMITT, J.; CHEN, Y.; LANG, L. & MACCARTHY, J. F. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxides: mechanism and models. *Environ. Sci. Technol.*, 28:38-46, 1994.

HAYES, T.M.; HAYES, M.H.B.; SKJEMSTAD, J.O.; SWIFT, R.S. & MALCOLM, R.L. Isolation of humic substances from soil using aqueous extractants of different pH and XAD resins, and their characterization by ^{13}C -NMR. In: CLAPP, C.E., ed. Humic substances and organic matter in soil and water environments: Characterization, transformations and interactions. Birmingham, IHSS, 1996. p.13-24.

KAISER, K. & ZECH, W. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. *Soil Sci.*, 161:452-458, 1996.

PARFITT, R.L.; FRASER, A.R. & FARMER, V.C. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.*, 28:289-296, 1977.

PARFITT, R.L. & CHILDS, C.W. Estimation of forms of Fe and Al: a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and moessbauer methods. *Aust. J. Soil Res.*, 26:121-144, 1988.

RISTORI, G.G.; SPARVOLI, E.; NOBILI, M. & D'ACQUI, L.P. Characterization of organic matter in particle size fractions of *Vertisols*. *Geoderma*, 54:295-305, 1992.

- SCHNITZER, M. & SCHUPPLI, P. Extraction of organic matter from selected soils and particle size fractionation with 0.5 M and 0.01 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solutions. *Can. J. Soil Sci.*, 69:253-262, 1989.
- SCHUPPLI, P.; ROSS, G.J. & McKEAGUE, J.A. The effective removal of suspended materials from pyrophosphate extracts of soils from tropical and temperate regions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:1026-1032, 1983.
- SENESI, N.; MIANO, T.M. & BRUNETTI, G. Methods and related problems for sampling soil and sediment organic matter. Extraction, fractionation and purification of humic substances. *Quim. Anal.*, 13:26-33, 1994.
- SINGER, A. & HUANG, P.M. Humic acid effect on aluminium interlayering in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:271-279, 1993.
- STEVENSON, F.J. *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions.* 2.ed. New York, John Wiley, 1994. 443p.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L., ed. *Methods of soil Analysis. Part 3. Chemical Methods-SSSA.* Madison, SSSA, 1996. p.1001-1069. (Book series, 5)
- TAN, K.H.; LOBARTINI, J.C.; HIMMELSBACH, D.S. & ASMUSSEN, L.E. Composition of humic acids extracted under air and nitrogen atmosphere. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 22:861-877, 1991.
- TINSLEY, J. Determination of organic carbon in soils by dichromate mixtures. In: *INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE*, 4. Amsterdam, 1950. Transactions. Amsterdam, 1950. v.1. p.161-164.j
- VARADACHARI, C.; MONDAL, A.H. & GHOSH, K. The influence of crystal edges on clay humus complexation. *Soil Sci.*, 159:185-190, 1995.