

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ÁCIDOS HÚMICOS EM DIFERENTES TIPOS DE PLANTAÇÕES SOB O MESMO TIPO DE SOLO

Amanda Martins Queiroz¹; Edegar Benedetti Filho²

¹Estudante do Curso de Química Licenciatura da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: amanda.m.quimica@bol.com.br

²Professor do Curso de Química da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: edemarfilho@yahoo.com.br

Ciências Exatas e da Terra

Resumo

O presente trabalho trata da utilização das técnicas potenciométrica e condutométrica para efetuar balanços de massa protônicos, de múltiplas aplicações na observação dos grupos ácidos presentes em ácidos húmicos em diferentes tipos de plantações sob o mesmo tipo de solo, pois desta forma é possível investigar se as características ácidas dos ácidos húmicos apresentam diferença sendo este coletado em um mesmo solo, porém variando as plantações. Os ácidos húmicos serão extraídos de solos da região de Dourados, de diversos tipos de plantações (milho, soja, cana-de-açúcar, algodão, mandioca e um comparativo de mata nativa) sob o mesmo tipo de solo. As amostras de ácidos húmicos extraídas serão purificadas segundo a metodologia proposta por RAIJ (2001). Através do presente estudo pode-se perceber que as propriedades dos ácidos húmicos coletados de diferentes plantações não apresentam diferenças significativas em sua composição.

Palavras-chave: Ácidos húmicos. pK's. Grupos ácidos.

Introdução

O solo é composto por uma mistura de componentes orgânicos e inorgânicos, água, ar, e microorganismos, estando todas essas fases correlacionadas entre si, uma afetando a outra. Conforme uma definição clássica, a matéria orgânica é dividida em substâncias húmicas e não-húmicas. Os estudos em química dos solos envolvem estas correlações, com a vantagem de englobar ciências diversas como a geoquímica, mineralogia, química dos colóides e fertilizantes dos solos. A partir do estudo das inter-relações entre as fases existentes no solo,

pode-se ter uma idéia global do que ocorre com a solução do solo, o filme aquoso que envolve as partículas (RAIJ, et al., 2001).

Substâncias húmicas (SH) são formadas pela transformação de biomoléculas, durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente. Devido à natureza heterogênea e complexa das SH, pouco se conhece sobre sua estrutura química e apresentam-se como misturas heterogêneas de moléculas polidispersas com elevada massa molar. Possuem alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas (BURBA, 1994). Os produtos então formados associam-se em estruturas complexas mais estáveis, de coloração escura, elevado peso molecular, separadas com base em características de solubilidade (KONONOVA, 1982). Classificam-se em: Humina, ácido fúlvico e ácido húmico.

Ácidos húmicos são substâncias que desempenham importante papel no ambiente. A germinação de sementes, por exemplo, está ligada diretamente à quantidade de ácidos húmicos no solo, pois, graças à coloração escura que possuem, absorvem bem o calor. A elevada retenção de água pelos ácidos húmicos auxilia na conservação dos solos contra a erosão. Os ácidos húmicos cimentam as partículas do solo em agregados ao se combinarem com os minerais e também atuam como fertilizantes naturais, fornecendo nutrientes às plantas como NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , resultantes de sua decomposição (SCHNITZER & SKINNER, 1968).

As características físicas e químicas de ácidos húmicos extraídos de diferentes localidades dependem de muitos fatores, dentre os quais pode-se citar a procedência do material original, condições climáticas (zona tropical, subtropical, moderada ou fria), acidez e o grau de umidade do solo (KONONOVA, 1966) (SCHNITZER & KHAN, 1972), podendo variar em relação à composição elementar.

Material e Métodos

Os equipamentos utilizados na parte experimental foram adquiridos pelo CInAM com recursos do convênio UEMS-FINEP nº 65.00.0238.00 de 2001, são basicamente pHmetro digital de bancada escala 0,001mV, chapa aquecedora, banho termostatizado, condutivímetro com escala 0,01 mS , agitador magnético e espectrofotômetro de bancada. As vidrarias são basicamente as comuns em um laboratório de Química. Os reagentes são de grau analítico, constando de ácidos, bases e sais para extração e titulação do ácido húmico.

A coleta de solo foi realizada conforme metodologia proposta por (RAIJ, 2001) de uma região de Dourados. Na extração do ácido húmico foi utilizada a metodologia empregada para

separação de substratos húmicos padronizada pelo “Internacional Humic Substances Society” (IHSS). A extração ocorreu com a elevação do pH de uma porção de aproximadamente 100g de solo para obter a solubilização do ácido fúlvico e húmico, com a separação da fase Humina insolúvel, utilizando NaOH. Posteriormente, o pH da fase líquida foi baixado em torno de 2,0, utilizando H_2SO_4 , e levando a precipitação das substâncias húmicas e a presença do ácido fúlvico solúvel. Filtrou-se o precipitado e secou-o em chapa aquecedora até 110°C.

O ácido húmico obtido, como descrito anteriormente, foi titulado condutométricamente e potenciométricamente, com hidróxido de sódio padrão na faixa de concentração em torno de 0,100mol.L⁻¹ para a caracterização dos grupos ácidos presentes em sua estrutura.

As curvas espectrais dos diferentes ácidos húmicos extraídos foram analisadas pela estatística multivariada ou multidimensional. Tal análise de mensurações múltiplas efetuadas sobre as amostras forneceu um melhor entendimento na razão direta do número de variáveis utilizadas e permitiu considerar simultaneamente a variabilidade existente nas diversas propriedades medidas. Assim, após o tratamento, os valores forneceram a contribuição dos diferentes grupos orgânicos presentes no ácido húmico, e assim obteve-se condições de avaliar a presença de grupos fenólicos ou carboxílicos e suas relações presentes na matriz do ácido húmico.

Durante as análises a temperatura manteve-se controlada através de um banho ultra-termostatizado em 25,0°C ($\pm 0,1$) acoplado a uma célula com capacidade de 100mL. Todas as titulações foram realizadas, no mínimo, em triplicatas.

Resultados e Discussão

Os grupos carboxílicos e fenólicos possuem respectivamente pKa entre 2 – 5 e 7 – 9, conforme a literatura. A partir das análises foram possíveis identificar os volumes de equivalência dos grupos carboxílicos, que se apresentam no primeiro ponto de inflexão, e grupos fenólicos, que se apresentam no segundo ponto de inflexão.

Através do tratamento de dados das figuras, obteve-se os volumes de equivalência dos grupos carboxílicos e fenólicos (Tabela I).

Tabela I: Volume de equivalência obtidos para grupos fenólicos e carboxílicos

Plantação	V. eq. de grupos COOH	V. eq. De grupos C ₆ H ₅ OH
Cana nova	0,12	1,00

Milho	0,12	1,37
Mandioca	0,12	1,29
Algodão	0,17	1,15
Soja	0,14	1,88
Mata fechada	0,10	1,88

A partir dos dados obtidos foram determinadas as quantidades de hidrogênio ionizáveis presentes nas amostras de ácidos húmicos atribuídas aos grupos ácidos carboxílicos (-COOH) e aos grupos fenólicos (-C₆H₅OH) assim como a razão entre estes grupos ($n_{C_6H_5OH}/n_{COOH}$); dados que estão representados na Tabela II. As expressões matemáticas são:

$$n_{-COOH} = \frac{V_{eq1} \times [NaOH]}{m_{HA}}$$

$$n_{-C_6H_5OH} = \frac{(V_{eq2} - V_{eq1}) \times [NaOH]}{m_{HA}}$$

em que:

V_{eq1} é o primeiro volume de equivalência, o qual foi atribuído aos grupos carboxílicos;

V_{eq2} é o segundo volume de equivalência, o qual foi atribuído aos grupos fenólicos;

m_{HA} é a massa de HA utilizada em cada titulação e $[NaOH]$ é a concentração do titulante utilizado em cada titulação.

Tabela II: Conteúdos de grupos carboxílicos e hidroxílicos fenólicos, e acidez total (em meq.g⁻¹) das amostras obtidas

Plantação	- COOH mmol H ⁺ / g HA	- C ₆ H ₅ OH mmol H ⁺ / g HA	total mmol H ⁺ / g HA	($n_{C_6H_5OH}/n_{COOH}$)	(COOH/acidez total) x 100
Cana nova	0,039	0,28	0,319	7,18	12,22%
Milho	0,039	0,41	0,449	10,51	8,68%
Mandioca	0,039	0,38	0,419	9,74	9,31%
Algodão	0,055	0,32	0,375	5,82	14,67%
Soja	0,045	0,56	0,605	12,44	7,44%

Mata fechada	0,032	0,58	0,612	18,12	5,23%
-----------------	-------	------	-------	-------	-------

Analisando os dados contidos na Tabela II pode-se perceber que as diferentes plantações não apresentam diferenças muito pronunciadas, o que provavelmente se deve ao fato de que a coleta das amostras foi realizada em mesmo solo, diferenciando apenas o tipo de plantação. Na amostra colhida em mata fechada, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento do solo para posterior plantação, observa-se que a contribuição do grupo carboxílico para acidez do ácido húmico é menor que nas plantações que houve o tratamento de solo, já quanto ao grupo fenólico, este apresenta maior contribuição para a acidez do ácido húmico.

Conclusões

Através do presente estudo pode-se perceber que as propriedades dos ácidos húmicos coletados de diferentes plantações não apresentam diferenças significativas já que estes são do mesmo tipo de solo. Na amostra colhida em mata fechada, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento do solo para posterior plantação, observa-se que a contribuição do grupo carboxílico para acidez do ácido húmico é menor que nas plantações que houve o tratamento de solo, já quanto ao grupo fenólico, este apresenta maior contribuição para a acidez do ácido húmico, porém esta diferença é praticamente insignificante. Demonstrando que a maior contribuição para a formação da matéria húmica é representada pelo tipo de solo e da constituição química da mesma.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica concedida. À UEMS, pela oportunidade no desenvolvimento deste projeto. À Fundect, pelo recurso financeiro ao projeto.

Referências

BURBA, P.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994, 348, 301.

KONONOVA, M.M. *Matéria orgánica del suelo; su naturaleza, propiedades y métodos de investigación.* Barcelona, Oikos-tau, 365p. 1982.

KONONOVA, M. M.; *Soil Organic Matter, its Nature, its Role in Soil Formation and in Soil Fertility*, 2 ed.; Pergamon; New York, 1966. p. 544.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; ANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Instituto Agronômico. Campinas, 2001.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U.; *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker; New York, 1972.

SCHNITZER, M.; SKINNER, S. I.; *Soil Science* 1968.