

# Apontamentos sobre a Constituição e Propriedades do Solo

Por

Manuel A. V. Madeira & Rui Pinto Ricardo  
2012/2013

## 3. MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

### 3.1 – INTRODUÇÃO

A matéria orgânica (MO) do solo tem um papel decisivo no balanço da totalidade do carbono na Terra, considerando-se a sua variação um factor de grande importância no contexto das mudanças globais. Com efeito, a quantidade de carbono acumulado na MO dos solos terrestres ( $30-50 \times 10^{14}$  kg) é três a quatro vezes a quantidade existente na atmosfera ( $7 \times 10^{14}$  kg) e cinco a seis vezes à correspondente à biomassa terrestre ( $4,8 \times 10^{14}$  kg) (Stevenson & Cole, 1999). Embora a MO constitua apenas uma pequena fracção da fase sólida dos solos, a sua dinâmica exerce uma influência determinante nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e, em consequência, no funcionamento e sustentabilidade dos ecossistemas.

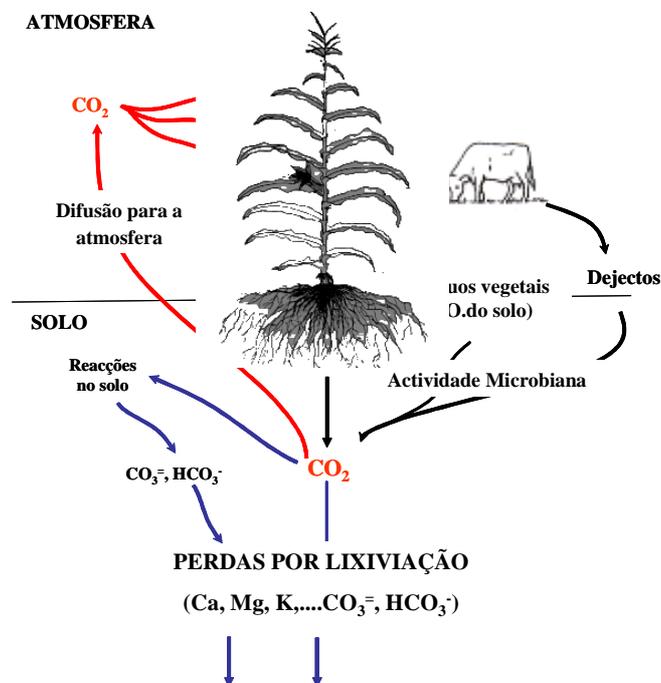
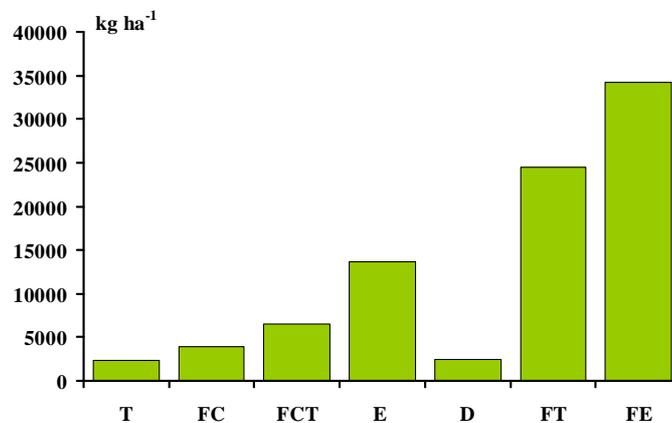


Figura 1 – Os resíduos das plantas e dos animais são a fonte da matéria orgânica do solo

As plantas captam o dióxido de carbono da atmosfera e, através do processo da fotossíntese, a energia solar é acumulada nas ligações C-C das moléculas orgânicas. Algumas destas moléculas são usadas como fonte de energia (via respiração) pelas próprias plantas (especialmente pelas raízes), retornando o C à atmosfera sob a forma de dióxido de carbono. Os restantes compostos orgânicos são acumulados temporariamente nos diversos constituintes da biomassa das plantas, a maior parte dos quais são transferidos para o solo sob a forma de resíduos, tanto os da parte aérea como os das raízes.

Os tecidos das plantas são a fonte original da MO do solo. Nas condições naturais, as árvores, os arbustos e as plantas herbáceas produzem anualmente grandes quantidades de resíduos orgânicos (orgãos da parte aérea e raízes), as quais que estão em correspondência com a produtividade primária líquida (Figura 1); esta, por seu turno, é muito variável e dependente do regime de humidade e temperatura, ou seja com as diferentes regiões climáticas (Figura 2). Na generalidade das culturas agrícolas, um décimo a dois terços da parte aérea das plantas tombam ao solo como resíduos.



**Figura 2** - .Produtividade primária líquida nas áreas de tundra (T), florestas de coníferas (FC), florestas de caducifólias temperadas (FCT), estepe (E), deserto (D), florestas tropicais (FT) e florestas equatoriais (FE) [a partir de dados de Rodin & Basilevich (1967) e Cole & Rapp (1981)]

Os animais constituem fonte secundária de matéria orgânica. Como consomem os tecidos das plantas, eles produzem dejectos e os seus próprios resíduos. Algumas formas de vida animal



As lenhinas - constituintes com múltiplas estruturas aromáticas ou fenólicas - são componentes das paredes das células das plantas. Outros polifenóis, tais como os taninos, podem atingir 6-7 % das folhas e cascas de algumas plantas. Tanto as lenhinas como os pólfenóis caracterizam-se por apresentar uma elevada resistência à decomposição. Alguns órgãos das plantas, especialmente sementes e revestimentos de folhas, contêm significativos teores de gorduras, ceras, e óleos, os quais são mais complexos do que os hidratos de carbono, mas menos do que as lenhinas.

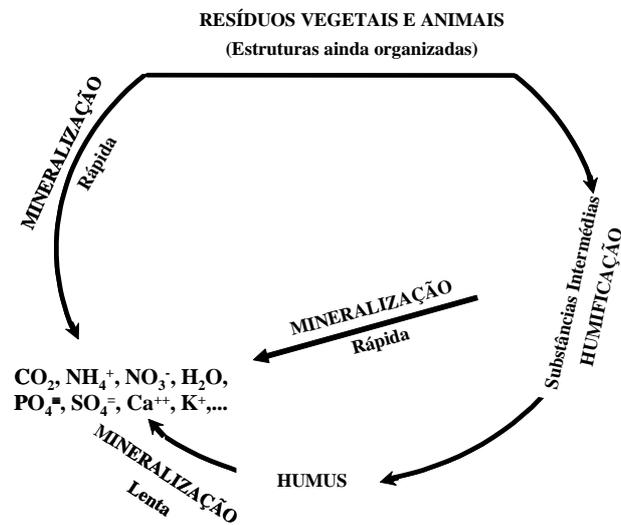
As proteínas contêm cerca de 16 % de azoto e baixo teor de outros elementos essenciais, tais como enxofre, manganês, cobre e ferro. As proteínas simples decompõem-se e libertam o azoto facilmente, enquanto as mais complexas são mais resistentes à transformação.

A resistência dos compostos orgânicos à decomposição pode ser seriada como a seguir se indica, observando-se que os açúcares, amidos, ácidos orgânicos simples e proteínas simples são os compostos mais facilmente decomponíveis, ao passo que as lenhinas e compostos fenólicos são os que manifestam maior resistência à decomposição.

- 1. Açúcares, amidos, ácidos orgânicos simples e proteínas simples;**
- 2. Proteínas brutas;**
- 3. Hemiceluloses;**
- 4. Celuloses;**
- 5. Gorduras, ceras, resinas ...;**
- 6. Lenhinas e outros compostos polifenólicos.**

### **3.2.2 - Decomposição dos resíduos**

A transformação dos compostos orgânicos dos resíduos das plantas constitui um processo complexo que genericamente inclui a mineralização (processo geral que liberta elementos dos compostos orgânicos para produzir formas inorgânicas ou minerais) e a humificação (processo geral de formação de compostos orgânicos com estrutura diferente das que ocorrem nos tecidos das plantas e que são extremamente resistentes à decomposição), como se esquematiza na Figura 3. Embora conceptualmente estes processos possam ser considerados em separado, eles estão intimamente interligados e coexistem no espaço e no tempo.



**Figura 3** – A transformação de resíduos orgânicos no solo envolve a mineralização e a humificação

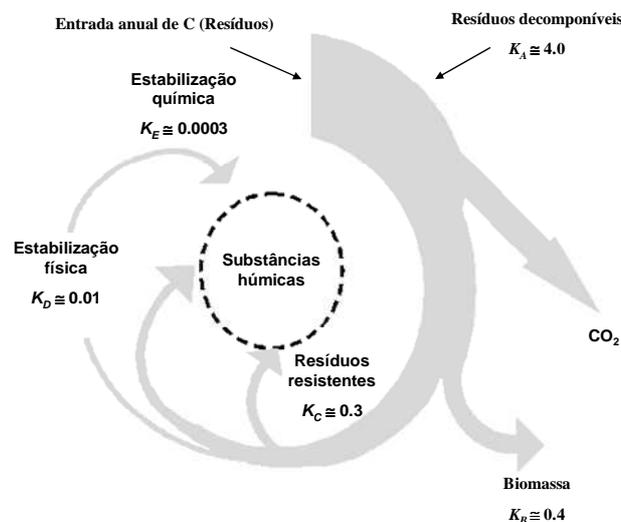
Quando os resíduos são adicionados ao solo, em condições aeróbicas, vários processos gerais tomam lugar: os compostos de carbono são enzimaticamente oxidados e produzem dióxido de carbono, água, energia e biomassa de decompositores; elementos essenciais, tais como N, P e S, são libertados ou imobilizados por uma série de reacções específicas; compostos muito resistentes à acção microbiana são formados tanto através da transformação de compostos dos tecidos originais como por síntese microbiana

Em meio aeróbico, os vários constituintes dos compostos orgânicos dos resíduos orgânicos libertam-se pelo processo de mineralização. Os C, O e H libertam-se predominantemente sob a forma de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , transformando-se o  $\text{CO}_2$  no solo, em maior ou menor extensão, em  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . O enxofre liberta-se sob a forma final de  $\text{SO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . O fósforo como fosfatão, dependendo do pH do solo a proporção de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . O azoto liberta-se sob a forma de  $\text{NO}_3^-$ . Os outros elementos ditos minerais ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) individualizam-se dos resíduos em decomposição, sob forma iónica, por lixiviação e/ou actividade microbiana. Deve salientar-se que o processo de mineralização é bastante complexo, envolvendo um conjunto de reacções particulares próprias de cada elemento, as quais decorrem sob a acção de microrganismos e sistemas enzimáticos específicos. Os constituintes minerais desta forma libertados no solo serão, em proporção variável, absorvidos pelas plantas, adsorvidos

nas superfícies dos constituintes coloidais minerais e orgânicos e, eventualmente, evacuados do solo por lixiviação, sempre que haja percolação de água no solo.

Em meio anaeróbio, além de se verificar uma decomposição muito lenta dos resíduos, originam-se sobretudo produtos sob forma reduzida – como metano, gás sulfídrico, amoníaco e outros produtos –, os quais, acumulando-se nos respectivos solos em concentrações apreciáveis, acabam por lhes transmitir um odor característico.

Devido à actividade microbiana, os compostos orgânicos mais facilmente decomponíveis são rapidamente transformados, enquanto a celulose e a lenhina são decompostos mais lentamente. As populações microbianas que morrem constituem um substrato facilmente utilizável pelos sobreviventes, transformando-se também-se em dióxido de carbono e em água, etc. A decomposição da biomassa microbiana está pois também associada com a mineralização ou libertação de formas inorgânicas simples como os nitratos e sulfatos



**Figura 4** – Apenas uma reduzida fracção dos resíduos que entram no solo é transformada em substâncias húmicas (adaptado de White, 1979);  $K_A$ ... $K_E$ : taxas de transformação de componentes da matéria orgânica do solo.

Da quantidade de resíduos que entra anualmente no solo de um determinado ecossistema, só uma pequena parte persiste durante o processo de decomposição, principalmente pequenas partículas fisicamente protegidas da decomposição (Figura 4). Algum do carbono remanescente

fica quimicamente protegido pela sua conversão em substâncias húmicas, que correspondem a novos compostos orgânicos de síntese que são resistentes à decomposição. Apenas uma pequena percentagem do carbono dos resíduos das plantas é mantida no sistema sob forma orgânica estável, podendo contribuir para o ligeiro aumento da fracção de matéria orgânica estável do solo.

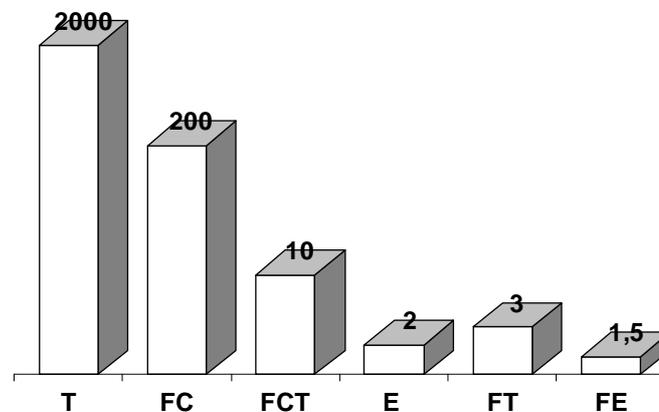
### **3.2.2.1 Factores determinantes da taxa de decomposição e mineralização**

O período necessário para completar o processo de mineralização dos resíduos orgânicos é muito variável e pode ser de dias ou de anos. Esse período depende fundamentalmente das (i) condições ambientais do solo e da (ii) qualidade dos resíduos como fonte de nutrientes para os organismos do solo.

A taxa anual de decomposição ( $k$ ) dos resíduos orgânicos é geralmente estimada pelo modelo exponencial negativo ( $X=X_0e^{-kt}$ ), onde  $X$  é a massa de resíduos remanescente no tempo  $t$  (anos) e  $X_0$  a massa inicial dos mesmos resíduos. A semi-vida ( $t_{1/2}$ ) dos resíduos é estimada como  $t_{1/2} = \ln(0.5)/-k$ .

#### *Condições ambientais do solo*

As condições conducentes a uma rápida decomposição e mineralização dos resíduos das plantas são pH próximo da neutralidade, grande disponibilidade de humidade, boas condições de arejamento (ou oxigenação) e temperatura elevada (25-30 °C). Muitas destas condições estão dependentes das condições climáticas gerais; mais propriamente, do regime climático ou seja dos regimes de temperatura e de humidade do solo. Nas áreas equatoriais e tropicais, dada a coincidência de adequadas condições de humidade e de temperatura, a decomposição processa-se a um ritmo muito mais rápido do que naquelas de clima temperado, nomeadamente na região mediterrânica, em que as elevadas temperaturas não coincidem com a adequada disponibilidade de água. Nas áreas de clima temperado frio a frio a decomposição decorre muita mais lentamente no que nas demais. São as condições climáticas que explicam a grande diferença do tempo de decomposição dos resíduos, como se indica na Figura 5.



**Figura 5** - Tempo médio (em anos) de residência do C na manta morta das áreas de florestas equatoriais (FE), florestas tropicais (FT), estepe (E), florestas de caducifólias temperadas (FCT), florestas de coníferas FC) e tundra (T). [a partir de dados de Rodin & Basilevich (1967) e Cole & Rapp (1981)].

A decomposição microbiológica processa-se mais rapidamente na presença de elevada disponibilidade de  $O_2$ , que actua como receptor de electrões durante a oxidação aeróbica dos compostos orgânicos. Em meios com excesso de água (encharcamento), devido à deficiente suplementação de  $O_2$ , a actividade dos organismos aeróbios é reduzida, tornando-se dominantes os organismos anaeróbios ou facultativos, e assim a decomposição processa-se muito mais lentamente comparativamente aos ambientes aeróbicos, o que conduz à acumulação de grandes quantidades de matéria orgânica parcialmente decomposta; os produtos da decomposição anaeróbica incluem uma grande variedade de compostos orgânicos parcialmente oxidados, tais como ácidos orgânicos, alcoóis e gás metano. Sublinha-se, a propósito, que o gás metano produzido nos solos encharcados é forte contribuinte para o efeito de estufa.

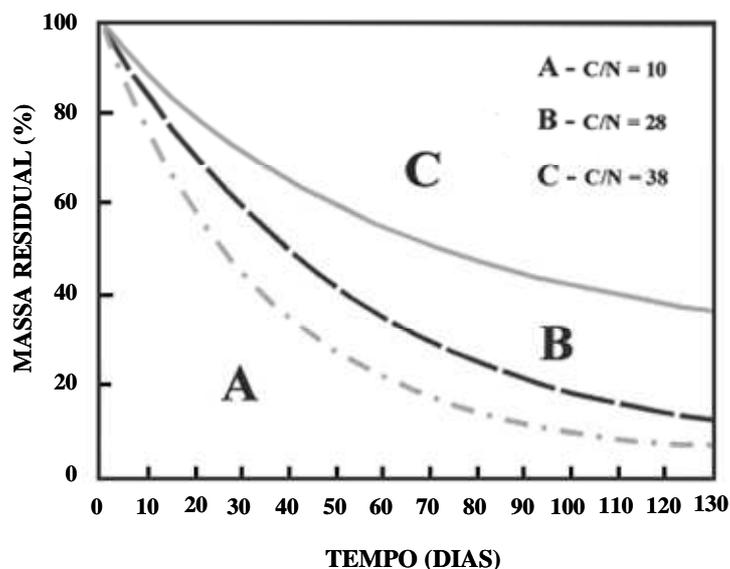
A matéria orgânica acumula-se em níveis mais elevados nos climas frios, especialmente em condições de encharcamento (condições anaeróbicas).

#### *Qualidade dos resíduos*

A razão C/N dos resíduos orgânicos reveste-se de grande importância. Por um lado, devido à intensa competição entre microorganismos pelo N disponível, quando resíduos com

elevada razão C/N são adicionados ao solo; por outro, porque essa razão permite estimar a taxa de decomposição dos resíduos e a taxa a que o N se torna disponível para as plantas.

A razão C/N dos resíduos das plantas varia desde 10-30, nas leguminosas e folhas jovens, até 600, nalguns tipos de serradura. Estas diferenças de composição têm pronunciado efeito na taxa de decomposição dos resíduos, pelo facto desta ser tanto mais rápida quanto mais baixa for a razão C/N inicial dos resíduos (Figura 6). Se a razão C/N dos resíduos excede o valor de 25-30, os microorganismos têm de remover da solução do solo o N necessário para as suas necessidades. Assim, quando os resíduos adicionados ao solo apresentam elevada razão C/N ocorrerá a depleção do N solúvel do solo, podendo causar deficiência de N nas plantas. Além disso a decomposição dos resíduos pode ser retardada se não existir suficiente N (tanto nos resíduos em decomposição como na solução do solo) para suportar o crescimento microbiano.

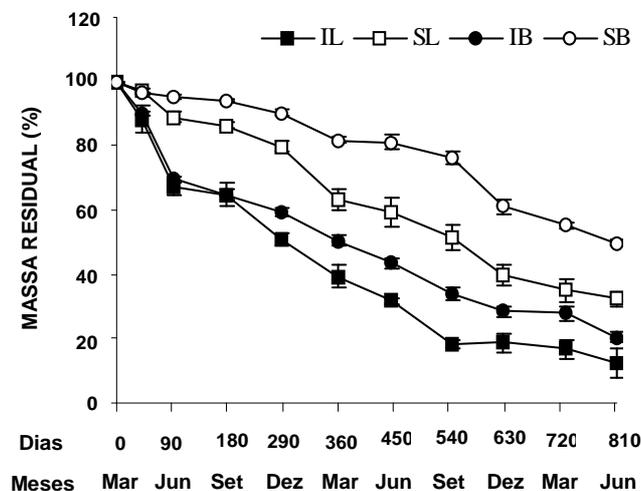


**Figura 6** – Decomposição de resíduos orgânicos com diferente razão C/N (adaptado de Brady & Weil, 1999)

Os teores de lenhina dos resíduos das plantas variam desde menos de 2% a mais de 50%. Os resíduos com elevado teor de lenhina decompõem-se muito lentamente. Os compostos polifenólicos que ocorrem nos resíduos das plantas (muitas vezes hidrossolúveis e podendo apresentar teores da ordem de 5-10% do peso seco) também inibem a decomposição desses resíduos, pela formação de complexos altamente resistentes com as proteínas durante a decomposição dos resíduos das plantas. Os resíduos com elevado teor de lenhina e/ou fenóis,

determinam baixos níveis de actividade e biomassa microbiana; são por isso considerados recursos de baixa qualidade para os organismos intervenientes na ciclagem do carbono e dos nutrientes. Os teores de lenhina e de fenóis influenciam a decomposição e a libertação de N dos resíduos adicionados ao solo.

Alguns factores físicos influenciam indirectamente a qualidade dos resíduos. Por exemplo, o modo de posicionamento dos resíduos no solo tem grande influência na taxa de decomposição dos mesmos. A localização dos resíduos das plantas à superfície do solo, como sucede nas condições naturais com a folhada, conduz a uma decomposição mais lenta do que a observada nos resíduos incorporados no solo (Figura 7). Os resíduos incorporados ou misturados no solo estão em íntimo contacto com os organismos do solo e em condições de humidade e temperatura mais uniformes. Os resíduos em decomposição na superfície do solo, por seu turno, estão fisicamente impossibilitados de serem contactados por muitos dos organismos do solo (excepto o micélio dos fungos e a fauna de maior dimensão) e, além disso, ficam sujeitos a acções de dessecação e a fortes flutuações de temperatura.



**Figura 7** - Variação da massa de folhas (L) e ouriços (B) de castanheiro (*Castanea sativa* Mill.) incubados à superfície do solo (S) ou nele incorporados (I). Adaptado de Raimundo *et al.* (2009)

A dimensão dos resíduos orgânicos constitui outro factor condicionante da decomposição, a qual é tanto mais rápida quanto menor for a sua dimensão. A dimensão dos resíduos resulta da

natureza dos mesmos (por exemplo, folhas, raminhos, ramos) e da sua fragmentação devida a meios mecânicos (moenda, estilhaçamento) e à actividade da fauna do solo. A fragmentação dos resíduos aumenta a área exposta à decomposição e pela quebra dos tecidos lenhificados e das coberturas cerosas das folhas expõe os tecidos mais facilmente decomponíveis e os conteúdos das células.

### **3.2.3 Processo geral de humificação**

Como é geralmente admitido, na molécula das substâncias húmicas existem duas unidades essenciais: uma unidade de natureza aromática (na sua forma reactiva do tipo quinona) e uma unidade azotada (aminoácidos ou péptidos). A formação das substâncias húmicas poderá então visualizar-se como o resultado da síntese destas duas unidades (sob formas mais ou menos complexas) numa molécula primária, em geral relativamente simples, que por polimerização, oxidações, fixações e outros mecanismos dará então lugar à macromolécula húmica.

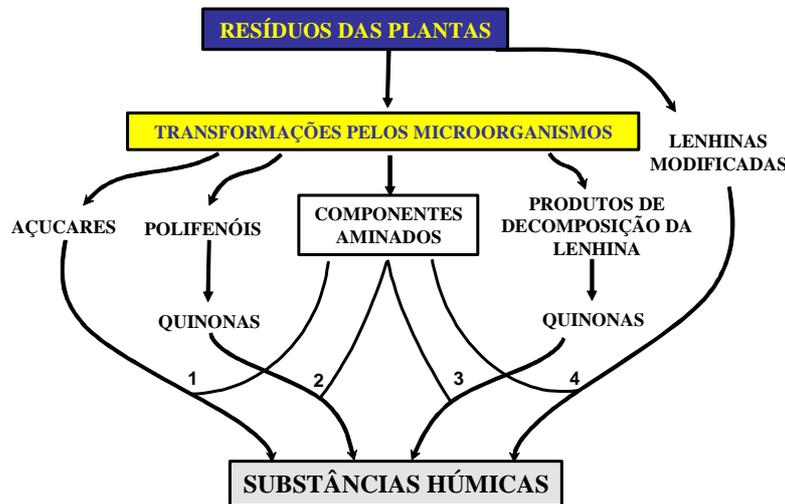
Admite-se que as estruturas aromáticas que caracterizam as substâncias húmicas podem ter origem em qualquer dos componentes dos resíduos orgânicos, reconhecendo-se como principais vias para a individualização da parte aromática da molécula húmica as seguintes:

- 1) Libertação directa dos anéis aromáticos de componentes dos resíduos que os contêm na respectiva estrutura, durante a sua decomposição, designadamente lenhina, bem como fenóis, taninos, pigmentos;
- 2) Formação indirecta a partir de constituintes não-aromáticos facilmente decomponíveis (celulose, hemiceluloses);
- 3) Decomposição de produtos resultantes da actividade e do metabolismo de microrganismos.

A unidade aromática só pode condensar-se com a unidade azotada depois de se oxidar para a forma de quinona. Tem-se verificado que tal oxidação é principalmente bioquímica e efectuada com a participação de enzimas do tipo fenoxidase produzidas por vários grupos de microrganismos (fungos, bactérias e actinomicetas).

Quanto à unidade azotada, igualmente necessária para a formação das substâncias húmicas, ela poderá provir directamente dos compostos azotados (proteínas, por exemplo) dos resíduos orgânicos. Todavia, como estes constituintes são prontamente mineralizados, o mais

provável é que a parte azotada da molécula húmica seja essencialmente um produto do metabolismo microbiano, como, aliás, tem sido sempre admitido.



**Figura 8** – Vias de formação de substâncias húmicas. Adaptado de Stevenson (1994).

Uma vez que os diversos compostos orgânicos podem servir de material originário da molécula húmica, a formação das substâncias húmicas pode ocorrer em todas as fases da decomposição dos resíduos orgânicos, quer nas iniciais em que se dá a decomposição dos constituintes menos resistentes (celulose, hemiceluloses) quer nas últimas fases caracterizadas pela decomposição dos tecidos lenhificados. Esquemáticamente, como se ilustra na Figuras 8, qualquer substância (sofrendo transformações complexas) pode conduzir à formação da molécula húmica; alternativamente, qualquer substância pode ser completamente decomposta pelos microrganismos e, assim, não participar na formação do húmus. A humificação é um processo bastante complexo, em que usualmente se distinguem duas fases fundamentais:

- (i) Numa primeira fase dá-se a decomposição dos resíduos, originando-se as unidades estruturais à custa das quais se forma a molécula primária das substâncias húmicas;
- (ii) Na segunda fase dá-se, de início, a síntese dessa molécula por condensação das unidades respectivas; uma vez formada, a molécula primária polimeriza-se e, simultaneamente, experimenta reacções secundárias de oxidação e fixação,

constituindo-se desta maneira macromoléculas húmicas mais ou menos complexas e com composição variável.

A presença de microrganismos é indispensável para que se processe com rapidez a primeira fase. As reacções de condensação e as reacções subsequentes, que caracterizam a segunda fase, são tipicamente físico-químicas, mas são muito intensificadas pela acção de enzimas provenientes da actividade dos microrganismos. O papel desempenhado pelos microrganismos no processo de humificação é, pois, de primordial importância e, assim, a formação das substâncias húmicas deve ser considerada como um processo essencialmente químico-biológico.

A humificação depende de uma vasta possibilidade de combinações de vários factores, principalmente natureza biológica do meio (controlando o tipo e a intensidade da actividade microbiana), composição do material originário do húmus (dominado por lenhinas, celulose ou outros constituintes, pobre ou rico em bases) e características físico-químicas e microclimáticas do solo.

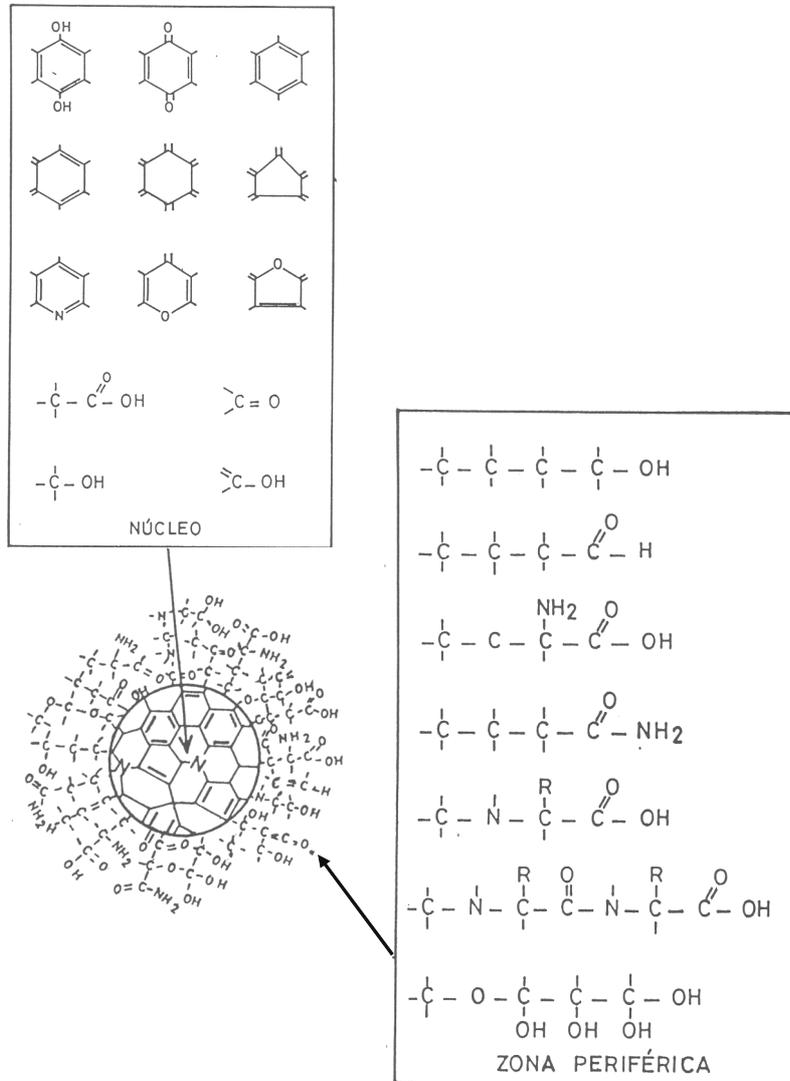
### ***Composição das substâncias húmicas***

O carbono, o oxigénio, o hidrogénio e o azoto são os elementos predominantes nas substâncias húmicas. Os teores extremos considerados para estes elementos são, respectivamente, 40-63, 27-50, 3-7 e 1-5 %.

Os elementos em causa encontram-se na molécula das substâncias húmicas formando as seguintes estruturas fundamentais (Figura 9):

- (i) Cadeias fechadas homocíclicas: anéis aromáticos (incluindo *anéis de natureza quinónica*) e anéis não-aromáticos;
- (ii) Cadeias fechadas heterocíclicas contendo O, N;
- (iii) Cadeias abertas (ou alifáticas): simples e mais ou menos ramificadas; só com C e também com O, N;
- (iv) Grupos funcionais diversos, principalmente:
  - Carbonilos (=CO);
  - Carboxilos (-COOH);
  - Oxidrilos, fenólicos e enólicos (-OH);

- Grupos amínicos (-NH<sub>2</sub>), os quais podem pertencer a aminoácidos ou péptidos;
- Grupos amídicos (-CONH<sub>2</sub>).



**Figura 9** – Elementos estruturais da molécula húmica.

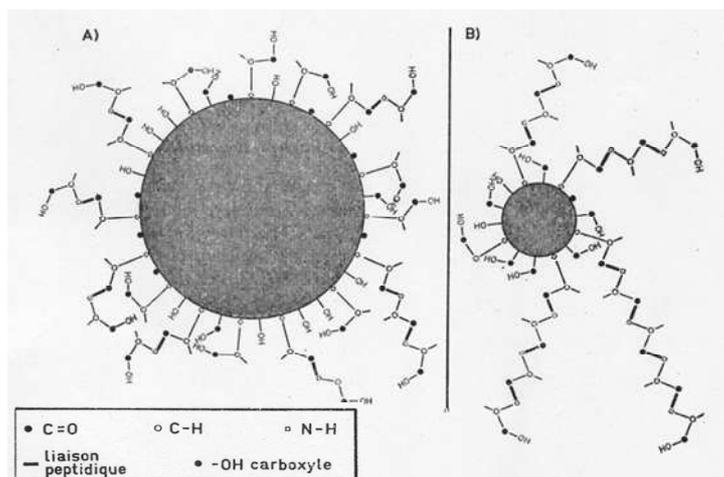
As estruturas indicadas apresentam-se unidas em múltiplas combinações, constituindo as macromoléculas nas quais se pode distinguir um núcleo e uma zona periférica. O núcleo é a parte mais resistente da molécula húmica a qualquer espécie de alteração, admitindo-se que seja

constituído sobretudo por cadeias fechadas. A zona periférica é exclusivamente formada por cadeias abertas, sendo fácil a sua alteração (nomeadamente por hidrólise).

Os diversos grupos funcionais localizam-se no núcleo e na zona periférica, mas são os da última que têm particular importância, visto ser por intermédio da zona periférica que se manifesta a maior actividade química, físico-química e física da molécula húmica. Nas moléculas das substâncias húmicas identificam-se duas espécies de unidades fundamentais, cuja presença é indispensável para o reconhecimento da respectiva natureza húmica:

- a) Anéis aromáticos, tipicamente de natureza quinónica;
- b) Unidades azotadas, do tipo dos aminoácidos ou péptidos.

A molécula húmica contém um número indefinido destas unidades, evidenciando uma estrutura muito complexa (Figura 9). As macromoléculas, chegando a atingir pesos moleculares da ordem de algumas centenas de milhar, possuem um núcleo e uma zona periférica mais ou menos extensos (Figura 10) e, como tal., podem apresentar maior ou menor complexidade e certa variedade de formas. A possibilidade de desenvolvimento e de combinações das múltiplas estruturas que compõem as macromoléculas é tão grande que se mostra difícil encontrar nas substâncias húmicas duas moléculas exactamente iguais e que, por consequência, não existem fórmulas químicas precisas para as diversas fracções em que aquelas substâncias usualmente se separam.



**Figura 10** - Variação da molécula das substâncias húmicas. A) – peso molecular superior a 50 000; B) – peso molecular inferior a 5 000 (Adaptado de Bonneau & Souchier, 1979).

### ***Propriedades e características essenciais das substâncias húmicas***

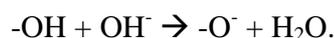
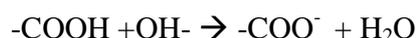
As substâncias húmicas constituem sistemas coloidais, cujas macromoléculas não atingem a dimensão própria do estado coloidal, apresentando-se as partículas coloidais húmicas como o resultado da associação de macromoléculas. Vários estudos levam a admitir que as partículas húmicas são esféricas (mas tendo uma estrutura aberta, mais ou menos porosa) e que podem unir-se em cadeias formando agregados racemosos.

As substâncias húmicas exibem propriedades e características inerentes ao estado coloidal, as quais se enumeram seguidamente.

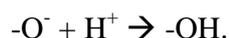
Não apresentam cristalinidade e são susceptíveis de dispersão e de floculação.

Mostram-se quimicamente complexas, tratando-se de polímeros com peso molecular variando desde cerca de 1.000 até 300.000. Aliás, as substâncias húmicas consideram-se não como um puro polímero mas antes como uma mistura heterogénea de polímeros interactivos.

As substâncias húmicas têm carácter ácido fraco. Um total de grupos funcionais ácidos desde 3 a 17 mol kg<sup>-1</sup> (300 a 1700 cmol kg<sup>-1</sup>) tem sido referido para as substâncias húmicas dos solos das várias zonas climáticas terrestres. As substâncias húmicas são acentuadamente electronegativas, com uma carga eléctrica variável dependente do pH. A carga negativa está quase exclusivamente dependente dos grupos -COOH e -OH, variando em função da sua desprotonização e protonização. À medida que o pH do solo aumenta, dá-se a desprotonização sucessiva dos grupos funcionais e desenvolve-se carga negativa cada vez maior:



Baixando o pH, estes grupos carregados negativamente vão-se protonizando e acabam por passar a possuir carga nula:

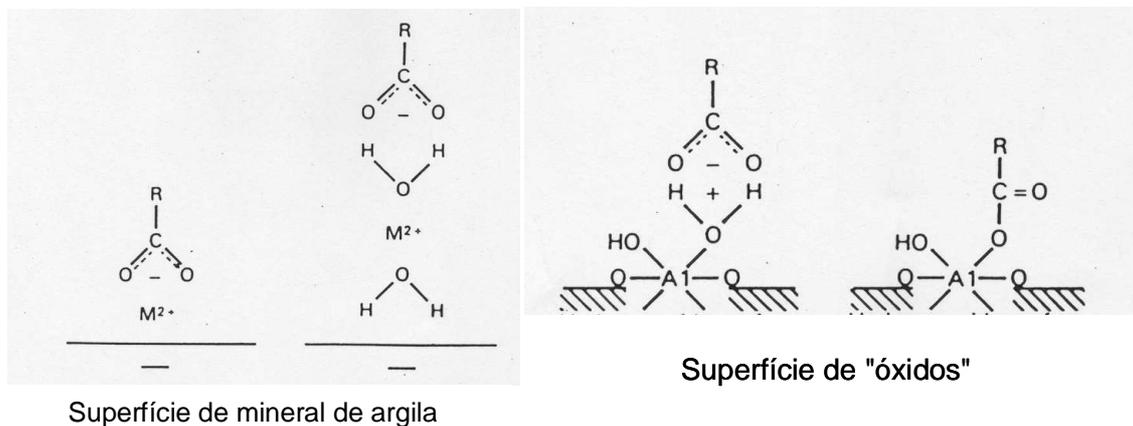


Por mais baixo que seja o pH, todavia, os carboxilos e os oxidrilos não evidenciam capacidade de protonização e, assim, nunca se carregam positivamente.

Nas condições naturais muitas das substâncias húmicas estabelecem associações bastante estáveis com os minerais de argila, alofanas e "óxidos" de ferro e de alumínio, formando o chamado "complexo argilo-húmico" (Figura 11). A natureza da ligação é variada, admitindo-se que as ligações estáveis entre as substâncias húmicas e partículas de argila se façam principalmente por intermédio de iões  $\text{Ca}^{++}$  e de "óxidos" de Fe ou de Al. Além disso, certas substâncias húmicas (como os ácidos fúlvicos) também podem originar com catiões metálicos complexos metalo-húmicos do tipo quelato.

As substâncias húmicas caracterizam-se ainda por uma grande resistência à degradação microbiana, o que se deve às particularidades da sua estrutura e à sua associação com a fracção argilosa do solo, o que lhes confere uma elevada protecção.

Do ponto de vista físico, as substâncias húmicas em geral não evidenciam plasticidade, adesividade e tenacidade e possuem baixa densidade. Têm elevado poder de retenção para a água, manifestando carácter acentuadamente hidrófilo; isto porque é grande a microporosidade das micelas (dada a sua estrutura muito aberta) e devido à tendência apresentada pelos grupos funcionais polares (como  $-\text{COOH}$  e  $-\text{OH}$ ) para formarem ligações de hidrogénio fortes com as moléculas de água. A retenção de água provoca marcado aumento de volume, mostrando-se assim as substâncias húmicas bastante expansíveis.



**Figura 11** - Associação das substâncias húmicas com constituintes da fracção argilosa do solo; M: catião.

### 3.3 FRACÇIONAMENTO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

A MO do solo é constituída por organismos vivos (biomassa) de vária índole, por resíduos orgânicos de diversa natureza em decomposição e por um conjunto de compostos que genericamente se designam por “húmus”. Este por seu turno inclui as substâncias húmicas propriamente ditas e uma elevada diversidade de compostos resultantes da actividade microbiana (Figura 12).

As substâncias húmicas são usualmente subdivididas em três fracções principais, atendendo à sua dispersibilidade em soluções alcalinas e ácidas: *ácidos fúlvicos*, *ácidos húmicos* e *huminas*. Sujeitando uma amostra de solo a tratamento com solução de NaOH (frequentemente 0,1 M) à temperatura ambiente, extraem-se ácidos fúlvicos e ácidos húmicos e continuam no solo como resíduo as huminas (uma vez que se mantêm floculadas); estas só dispersam por acção da mesma solução de NaOH a quente.

Levando por seu turno a dispersão de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos a pH 2, pela adição de um ácido (por exemplo, HCl 2M), os ácidos húmicos floculam enquanto que os ácidos fúlvicos permanecem no estado disperso. Os conceitos respeitantes às principais fracções das substâncias húmicas são, então, os seguintes:

*Ácidos fúlvicos* - Substâncias húmicas que dispersam quer em soluções diluídas de álcalis quer de ácidos, portanto dispersáveis a qualquer valor de pH;

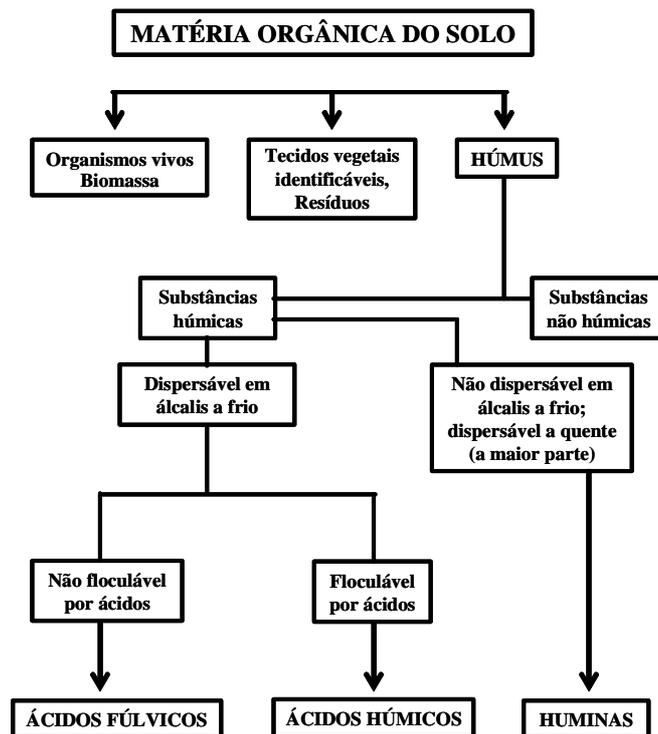
*Ácidos húmicos* - Substâncias húmicas que dispersam em soluções diluídas de álcalis, à temperatura ambiente, e que floculam pela acção de ácidos a pH 2;

*Huminas* - Substâncias húmicas não dispersáveis nas soluções diluídas de álcalis, à temperatura ambiente, mas que são susceptíveis de dispersão a quente.

Os ácidos fúlvicos têm cor amarelada, ao passo que os ácidos húmicos apresentam cor pardo-escura a anegrada.

Os ácidos fúlvicos, os ácidos húmicos e as huminas são estruturalmente semelhantes, mas diferem na complexidade das respectivas moléculas. Tal complexidade traduz-se em diferenças quanto a peso molecular e, bem assim, quanto a composição química elementar, a conteúdo de grupos funcionais e a grau de aromaticidade.

Pode considerar-se que as substâncias húmicas são constituídas por uma série praticamente contínua de macromoléculas, cuja complexidade vai aumentando no sentido dos ácidos fúlvicos para os ácidos húmicos e destes para as huminas. É válido admitir que não haja nas substâncias húmicas duas moléculas exactamente iguais e que, por consequência, cada fracção húmica compreenda uma gama mais ou menos extensa de macromoléculas, função dos reagentes extractantes e das técnicas de separação utilizadas.



**Figura 12** – Possível diferenciação dos componentes da matéria orgânica do solo (adaptado de Brady & Weil, 1989)

De qualquer modo, os dados até ao presente reunidos apontam para a existência de semelhança estrutural entre as várias fracções das substâncias húmicas, com relativamente menos N e C e mais O nos ácidos fúlvicos do que nos ácidos húmicos (no Quadro 2 apresenta-se a composição elementar de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos da região tropical, bem como de ácidos húmicos e humina de áreas de Portugal continental). Nas huminas, por seu turno, observa-se mais C e H e menos N e O do que nos ácidos húmicos. Além disso, os ácidos fúlvicos apresentam o maior conteúdo de grupos funcionais com oxigénio (-COOH, -OH e

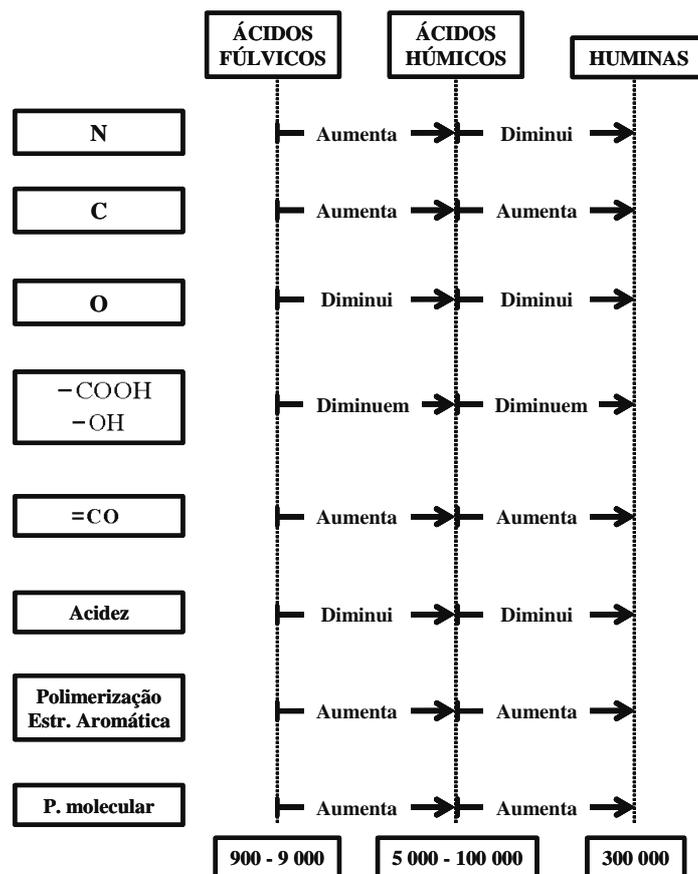
=CO) e manifestam a mais elevada acidez. Por outro lado, a estrutura aromática, a polimerização e o peso molecular aumentam no sentido dos ácidos fúlvicos para os ácidos húmicos e huminas (Figura 16). O desenvolvimento do núcleo aumentará das macromoléculas de ácidos fúlvicos para as das restantes fracções e o desenvolvimento da zona periférica diminuirá -nesse mesmo sentido, o que faz com que nos ácidos fúlvicos haja um predomínio de cadeias periféricas e nas huminas um predomínio das estruturas próprias do núcleo.

**Quadro 2** - Composição elementar (%) de substâncias húmicas. QS: solos com sobreiro; PP: solos com pinheiro bravo; EG: solos com eucalipto

	C	H	O	N	S	C/N
<b>Ácidos fúlvicos</b>						
<b>Região Tropical</b>	48,9	4,3	44,5	2,3	-	21,3
<b>Região Temperada</b>	46,0	4,4	47,0	1,9	0,3	26,0
<b>Ácidos húmicos</b>						
<b>Região Tropical</b>	55,1	4,5	36,6	3,5	0,3	15,8
<b>Região Temperada</b>	54,0	5,0	37,0	4,0	0,5	14,0
<b>Portugal<sup>a</sup>: QS</b>	54,0	3,8	38,4	3,7	-	14,4
<b>PP</b>	54,4	4,3	38,0	3,3	-	16,6
<b>EG</b>	54,2	4,0	37,8	3,5	-	15,6
<b>Humina</b>						
<b>Portugal<sup>a</sup>: QS</b>	55,2	6,0	35,2	3,6	-	15,5
<b>PP</b>	59,0	6,7	31,7	2,7	-	21,7
<b>EG</b>	57,7	6,9	33,1	2,3	-	25,0

<sup>a</sup>Extraído de Madeira et al. (1989)

A quantidade de grupos -COOH e -OH, como se disse, é maior nos ácidos fúlvicos do que nos ácidos húmicos. Assim, os primeiros são muito mais electronegativos do que os segundos. No que toca aos ácidos fúlvicos, referem-se valores da ordem de 11,2 mol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> para a carga eléctrica resultante da desprotonização; ao passo que no caso dos ácidos húmicos essa mesma carga, desenvolvida em condições semelhantes, é apenas da ordem de 6,7 mol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Em consequência de tal electronegatividade, as substâncias húmicas comuns no solo manifestam em grau elevado a propriedade de adsorção e troca de catiões.



**Figura 13** – Diferenciação das substâncias húmicas quanto às suas principais características.

### 3.4 IMPORTÂNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO

A MO influi de forma favorável nas condições físicas, químicas e biológicas dos solos, sendo indispensável a sua presença para que se manifestem todas as funções do solo. A importância da MO no solo deve-se também ao papel desempenhado pelas substâncias húmicas na diferenciação dos horizontes do perfil do solo e, como tal, na formação dos solos.

A MO constitui uma fonte directa de nutrientes para as plantas, pois liberta pela mineralização azoto, fósforo, potássio, enxofre, cálcio, entre outros nutrientes. Além disso, através dos catiões que as substâncias húmicas mantêm adsorvidos, também contribui indirectamente para a nutrição das plantas.

As substâncias húmicas exercem acções estimulantes sobre as plantas, bem como sobre a actividade dos microrganismos do solo, admite-se que por intermédio de substâncias orgânicas tipo hormonal e/ou vitamínico que lhes estão associadas e que se individualizam durante a transformação da MO. Têm ainda a capacidade de neutralizar substâncias tóxicas para as plantas, libertadas por infestantes e pelas próprias culturas; do mesmo modo, com a intervenção da respectiva população microbiana, podem destruir organismos patogénicos.

As substâncias húmicas aumentam de forma significativa a capacidade de troca catiónica e o poder tamponizante do solo, contribuindo por esta via para contrariar as mudanças de reacção do solo. A sua influência, porém, é mais acentuada nos solos minerais com pouca argila (de textura grosseira), assim como naqueles ricos em argila mas em que esta tem fraca actividade (argila constituída essencialmente por minerais de ferro e de alumínio).

Do ponto de vista físico, as substâncias húmicas exercem um papel activo em várias propriedades do solo. Nos solos de textura grosseira, melhoram o poder de retenção para a água, dando-lhes algum corpo e coesão e podendo reduzir a excessiva infiltração da água e o excessivo arejamento. Nos solos de textura fina as substâncias húmicas são favoráveis a uma boa agregação, o que melhora as suas condições de drenagem e de arejamento, torna mais fácil o desenvolvimento das raízes e tem acção positiva na actividade microbiana; além disso reduz-lhes a excessiva tenacidade, plasticidade e adesividade, facilitando a sua mobilização. As substâncias húmicas contribuem via de regra para o escurecimento da cor do solo, aumentando a capacidade de absorção de radiações caloríficas e assim influi na respectiva temperatura.

### **3.5 QUANTIDADE E DISTRIBUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SOLOS**

#### **3.5.1 Distribuição da matéria orgânica no perfil do solo**

A matéria orgânica (MO) distribui-se no perfil de solo tendendo, em geral, a acumular-se nos horizontes superficiais. Mistura-se com a matéria mineral para formar o horizonte Ah; ou, então, pode mesmo acumular-se na superfície do solo, constituindo nesses casos horizontes orgânicos (O ou H). A partir da superfície, na generalidade dos solos, o teor de MO diminui regularmente com a profundidade, como se observa na Figura 14. É possível, sempre que a variação seja suficientemente regular, ajustar um modelo do tipo exponencial:

$$C = C_0 \cdot e^{-kp}$$

em que

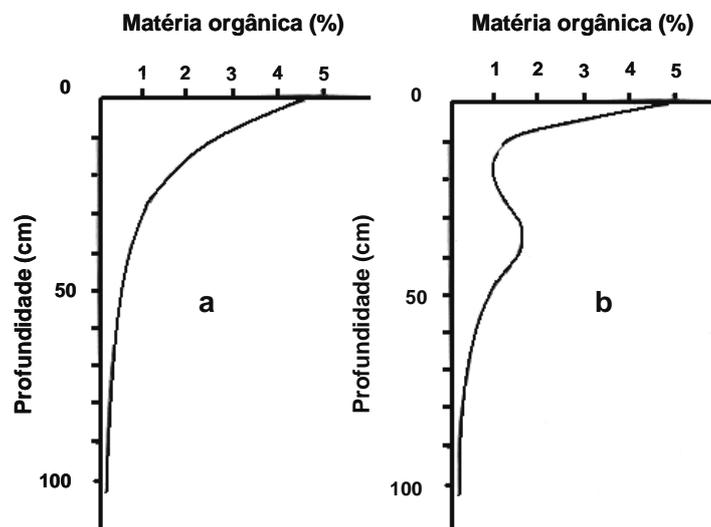
**C** - Quantidade de carbono orgânico a determinada profundidade;

**C<sub>0</sub>** - Quantidade de carbono orgânico à superfície do solo;

**k** - Taxa de variação do carbono orgânico com a profundidade;

**p** - Profundidade.

Porém, há situações em que pode existir um outro máximo num horizonte subsuperficial (horizonte Bh), além do que se observa à superfície do solo, dizendo-se então que a distribuição da MO é bimodal, com se observa na Figura 14. É o caso dos solos em cuja diferenciação actuam mecanismos de eluviação - iluviação de matéria orgânica.



**Figura 14** - Distribuição comum da MO com a profundidade do solo (a) e distribuição bimodal (b)

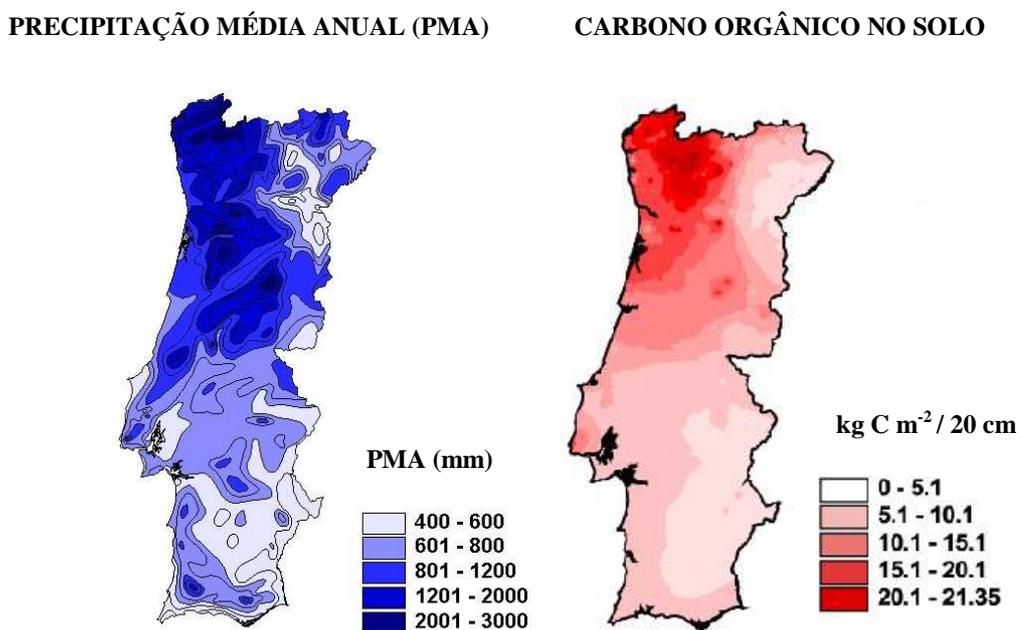
### 3.5.2 Factores que influenciam o teor de MO do solo

A proporção e distribuição da MO do solo e, de maneira geral, as suas características morfológicas e físico-químicas dependem de todos os factores de formação do solo, bem como de várias características deste.

O *clima* influi sobre o teor e características da MO do solo de forma directa e indirecta. Indirectamente, através do tipo de vegetação e da quantidade e natureza da fracção mineral que

ocorre no solo. Directamente, pelo efeito que tem na intensidade de decomposição e mineralização e da humificação dos resíduos orgânicos nos solos.

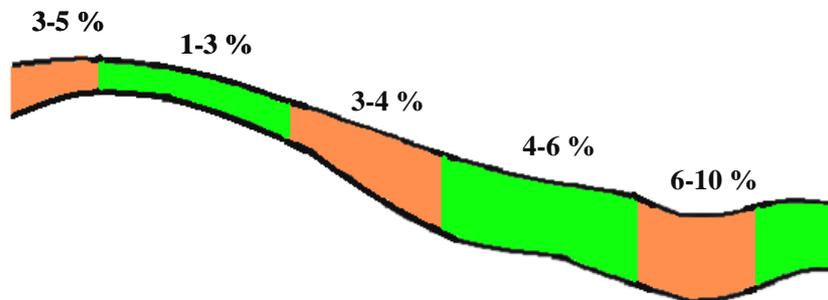
Ilustra-se a influência da quantidade de precipitação sobre o teor de MO, com o que se verifica em Portugal Continental. Com efeito, observa-se na Figura 15 que a quantidade de MO no solo está em correspondência com a quantidade de precipitação. De facto, as áreas mais pluviosas apresentam quantidade de C orgânico cerca de cinco vezes mais elevada do que naquelas em que a precipitação media anual é apenas de 400-600 mm.



**Figura 15** – Precipitação média anual e quantidade de carbono orgânico no solo, até 20 cm de profundidade, em Portugal Continental (Adaptado de Madeira et al., 2004)

O *relevo* influi no teor de MO por afectar as condições de drenagem e, conseqüentemente, a natureza da vegetação e a actividade dos organismos do solo, dos quais depende a mineralização da MO. O regime hídrico dos solos depende necessariamente da posição topográfica destes e, assim, haverá variação do teor de MO e da espessura do horizonte Ah nos solos ao longo de uma encosta (Figura 16). Nas zonas depressionárias (mais húmidas), os solos são em geral mais ricos em MO. Nos casos de topografia favorável à saturação do meio com

água, durante períodos mais ou menos prolongados ou permanentemente, é normal o desenvolvimento de horizontes orgânicos ou mesmo a formação de solos orgânicos.



**Figura 16** - Teor de matéria orgânica e espessura do horizonte Ah numa toposequência em solos de clima temperado sub-húmido

O efeito da vegetação na MO do solo exerce-se sobretudo através da quantidade de resíduos que o solo recebe, das proporções relativas dos que caem sobre o solo e dos que são directamente incorporados pelas raízes, da profundidade até à qual se verifica essa incorporação e da própria susceptibilidade dos resíduos à decomposição. Poderá haver diferenças quanto ao conteúdo e à distribuição da MO no perfil do solo devidas às diversas formações vegetais, o que depende da produtividade das mesmas, bem como da distribuição do sistema radical e da proporção relativa da biomassa da parte aérea e da parte subterrânea.

A natureza da *rocha-mãe* tem essencialmente influências indirectas sobre a MO, na medida em que afecta várias características do solo e além disso, por efeito destas, a própria vegetação.

Entre as *características do solo*, a textura é uma das que exerce acção mais acentuada sobre o teor e a distribuição da MO no perfil do solo (Quadro 3). O efeito da textura deve-se à sua influência sobre as condições de humidade e de arejamento do solo e à abundância de colóides minerais, cuja proporção determina o grau em que ocorre a adsorção e estabilização das substâncias húmicas, o que é de primordial importância para a estabilização e protecção da MO no solo. De um modo geral, na mesma região e para situações topográficas comparáveis, é mais elevado o teor em MO nos solos de textura fina do que nos de textura grosseira.

Quadro 3 - Relação entre o teor de matéria orgânica nos horizontes superficial e subsuperficial do solo e a textura do mesmo

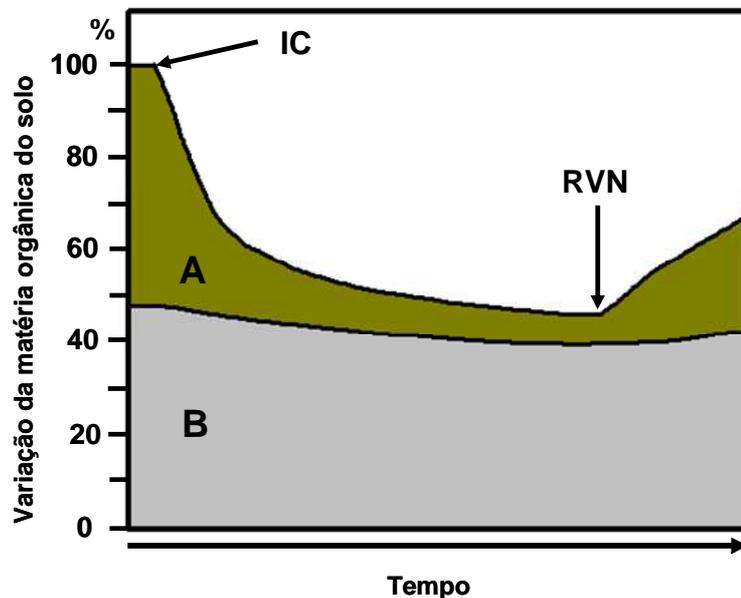
TEXTURA DE SOLO	MATÉRIA ORGÂNICA (g kg <sup>-1</sup> )	
	SUPERFICIAL	SUBSUPERFICIAL
Arenoso	0,80	0,50
Franco-argiloso	1,32	0,56
Argiloso	1,46	0,64

### 3.5.3 O teor de matéria orgânica e o sistema de uso do solo

O uso dos solos naturais, para fins agrícolas ou florestais, envolvendo normalmente a mobilização do solo, conduz ao desaparecimento dos horizontes orgânicos (quando existem) e a transformações acentuadas no horizonte Ah. Geralmente, ocorre uma mistura desses horizontes entre si e, por vezes, também com horizontes subjacentes, o que determina de imediato alterações morfológicas acentuadas da parte superior do perfil do solo.

Em casos excepcionais, o cultivo do solo pode conduzir a um aumento do teor de MO, como sucede em solos de regiões áridas e semiáridas sujeitos a sistemas agrícolas de regadio, pelo facto das respectivas culturas deixarem no solo uma quantidade de resíduos vegetais bastante mais abundante do que a recebida da escassa vegetação típica de tais regiões. O caso mais comum, todavia, é o do aproveitamento agrícola provocar uma diminuição do teor de MO (Figura 17), a qual é muito rápida no período inicial e depois mais lenta, até se estabilizar em nova situação de equilíbrio dependente do tipo de sistema agrícola praticado, bem como das condições climáticas e das características do próprio solo. A redução do conteúdo de MO pelo cultivo do solo deve-se a duas causas principais:

- (i) Nas áreas cultivadas a maior parte da biomassa produzida é removida, sendo mais reduzida a quantidade de resíduos que permanece no solo, como regra menor do que a deixada pela vegetação nas condições naturais;
- (ii) Por outro lado, através do cultivo acelera-se a mineralização da MO do solo. Isto não só porque as mobilizações provocam, pelo menos durante períodos curtos, um maior arejamento do solo, mas também porque as culturas podem deixar o solo mais exposto à radiação solar e, assim, a temperatura é nele mais elevada do que se mantivesse sob vegetação natural.



**Figura 17** – Esquema ilustrativo da variação da quantidade de matéria orgânica num solo natural devido ao cultivo (IC) e à recuperação da vegetação nativa (RVN). A – Resíduos orgânicos e materiais de lenta decomposição; B – Matéria orgânica correspondente a substâncias húmicas associadas à fracção mineral. (Baseado em Brady & Weil, 1999)

Os resíduos das plantas e a parte activa da MO do solo são as fracções mais rapidamente afectadas pelo sistema de uso do solo, sendo as que representam a maior parte das perdas iniciais de MO quando solos naturais são sujeitos a cultivo intensivo. Em consequência, a MO remanescente no solo é muito menos efectiva na promoção da estabilidade dos agregados e na ciclagem de nutrientes do que a do solo natural, dada a menor quantidade de substrato de suporte à actividade biológica em geral. Entretanto se ocorrer uma modificação favorável das condições ambientais ou do sistema de uso do solo, a quantidade de resíduos vegetais e a quantidade da fracção activa da MO são também as que respondem mais rapidamente às novas condições criadas.

A redução do teor de MO depende muito da natureza das culturas efectuadas, observando-se as menores reduções em solos em que são instalados prados ou pastagens. Por um lado dão um elevado grau de cobertura ao solo e praticamente não envolvem mobilizações e, por outro lado, uma elevada proporção dos resíduos produzidos é mantida no solo. É de grande interesse manter a MO num nível o mais próximo possível do solo natural, pelo que se deverá seguir um sistema de agricultura declaradamente conservativo. Neste contexto, o sistema de cultivo do solo deve ser

orientado no sentido de reduzir as mobilizações ao mínimo absolutamente necessário, mantendo no solo o máximo possível de resíduos das culturas ou promover a introdução de outros resíduos que sejam fonte de MO para o solo.

### Referências bibliográficas

- Bonneau, M. & Souchier, B. (1979). *Pédologie. 2. Constituants et Propriétés du Sol*. Masson, Paris.
- Botelho da Costa, J. (1975). *Caracterização e Constituição do Solo*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Brady, N. C. & Weil, R. R. (1999). *The Nature and Properties of Soils*. (Fourteenth Edition revised). Pearson International Edition, Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.
- Brady, N. C. & Weil, R. R. (2008). *The Nature and Properties of Soils*. (Fourteenth Edition revised). Pearson International Edition, Upper Saddle River, New Jersey.
- Cole, D.W. & Rapp, M.R. (1981). Elemental cycling in forest ecosystems. *In: D. Reiche (Ed) Dynamic Properties of Forest Soils – IBP Synthesis*, vol. 23 pp. 341-409. Cambridge University Press, Cambridge.
- Madeira, M., Andreux, F. & Portal, J.M. 1989. Changes in soil organic matter characteristics due to reforestation with *Eucalyptus globulus* Labill. *The Science of the Total Environment*, 81/82: 481-488.
- Madeira, M., Ricardo, R.P., Correia, A., Garcês, A., Monteiro, F., Raposo, J.A., Constantino, A.T. & Duarte, J.M. (2004). Quantidade de carbono orgânico nos solos de Portugal Continental e particularidades dos solos do Noroeste e dos montados do Sul. *Edafologia* 11(39): 279-293.
- Raimundo, F., Martins, A. & Madeira, M. (2008) Decomposition and nutrient dynamics of chestnut litterfall under different soil management systems in Northern Portugal. *Annals of Forest Science*, 65 (4): (DOI: 10.1051/forest:2008021).
- Rodin, L.E. & Basilevich, N.I. (1967). *Production and Mineral Cycling in Terrestrial Vegetation*. Oliver and Boyd, Edinburgh.
- Sparks, D. L. (1995). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press.
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils*. Second Edition. Oxford University Press, New York.
- Stevenson, F.J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions* (Second Edition). Wiley, New York.
- Stevenson, F.J. & Cole, M.A. (1999). *Cycles of Soil. Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients* (Second Edition). John Wiley & Sons, Inc., New York.
- White, R. E. (1979). *Introduction to the Principles and Practice of Soil Science*. Blackwell Scientific Publications. Oxford.

# ANEXOS

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO DO SOLO POR VIA HÚMIDA – SPRINGER & KLEE

### FUNDAMENTO

A matéria orgânica é oxidada pelo dicromato de potássio em excesso, em meio sulfúrico, à temperatura de 157-160°C. O dicromato em excesso, que não foi utilizado na oxidação, é doseado por um agente redutor (sulfato ferroso) de título conhecido, usando como indicador desta última reacção a difenilamina (adiciona-se ácido orto-fosfórico a 85 % para realçar a viragem).

A oxidação do carbono orgânico pode interpretar-se pela passagem do número de oxidação do carbono, do valor 0, predominante nos compostos orgânicos mais ou menos complexos que constituem a matéria orgânica, para o número de oxidação +4 que aquele elemento tem no CO<sub>2</sub>. Esta oxidação é feita pelo dicromato de potássio em meio ácido, levando à redução do número de oxidação do crómio de +6 no dicromatião para +3, conforme a reacção:



Assim, considerando que uma mole de carga do dicromatião ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/6$ ) irá oxidar uma mole de carga de carbono ( $3\text{C}/12$ ), teremos que 1000 ml de uma solução N de dicromato de potássio corresponderá a 3,0028 g de carbono oxidável.

O excesso de agente oxidante não utilizado é titulado com uma solução de sulfato ferroso de título conhecido. O  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ , passando o número de oxidação de +2 para +3, pela acção oxidante do dicromato de potássio em meio ácido, o que se traduz, à semelhança da reacção com o carbono, na redução do número de oxidação do crómio de +6 para +3, conforme a reacção:



### MATERIAL

- Balança analítica de sensibilidade  $10^{-4}$  g.
- Banho de óleo com termostato.

- Suportes em ferro, «nozes» e pinças.
- Crivo com malha quadrada de 0,5 mm.
- Balões erlenmeyer de 250 mL, de boca estreita.
- Funis de colo curto com 4 cm de diâmetro.
- Cápsulas de porcelana com 18 cm de diâmetro.
- Balões volumétricos de 200 mL.
- Bureta automática de 2000 mL, de cor castanha.

## REAGENTES

- Ácido sulfúrico [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] a 96 %.
- Ácido orto-fosfórico [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] a 85 %.
- Dicromato de potássio [K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]
- Indicador difenilamina.  
Dissolver 0,5 g de difenilamina em 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 96 %; juntar este licor a 20 mL de água destilada.
- Solução padrão de dicromato de potássio [K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] 0,5 N.  
Dissolver a massa correspondente a K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/12 em água destilada e diluir para um volume de 1000 mL.
- Solução de sulfato ferroso [FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O] cerca de 0,5 N.  
Dissolver 139,01 g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O em cerca de 500 mL de água destilada, fervida e arrefecida ao abrigo do ar, num balão volumétrico de 1000 mL. Juntar 20 mL de ácido sulfúrico a 96 % e completar o volume do balão com a mesma água. Conservar em frasco escuro. Determinar o título, com a solução padrão de dicromato de potássio 0,5 N.
- Solução de ácido sulfúrico.  
Prepara-se uma solução, na proporção de 270 mL de água destilada para 350 mL de ácido sulfúrico a 96 %. Esta solução é preparada sempre que se faz uma série de determinações.
- Turbo Oil-Shell, com ponto de inflamação a 260°C.

## MODO OPERATÓRIO

Pesar 0,15 g a 5 g de terra fina (no caso de solos muito arenosos e/ou com muita matéria orgânica livre, moer cerca de 10 g de terra fina até esta passar integralmente por um crivo com malha de 0.5 mm) seca a 100-105°C, de forma a corresponder a cerca de 80 mg de carbono, para um balão erlenmeyer de 250 mL, de boca estreita.

Adicionar 2 g de dicromato de potássio e misturar bem com a terra.

Adicionar 40 mL da solução de ácido sulfúrico.

Aquecer o balão erlenmeyer, num bico de Bunsen, até ebulição fraca (colocar um funil no colo do erlenmeyer para evitar projecções).

Mergulhar o balão, durante 10 minutos, num banho de óleo, aquecido a uma temperatura entre 157°C e 160°C (acima desta temperatura o dicromato decompõe-se).

Retirar o balão erlenmeyer do banho, deixar arrefecer e passar o conteúdo para um balão volumétrico de 200 mL. Deixar arrefecer e completar o volume com água destilada.

Com uma pipeta medir 50 mL do líquido sobrenadante do balão de 200 mL para um erlenmeyer de 250 mL, juntar 10 mL de ácido orto-fosfórico e 10 gotas de difenilamina. O excesso de dicromato é titulado com a solução de sulfato ferroso de título conhecido (cerca de 0,5 N) (para cada série de determinações, aferir o título do sulfato ferroso). A viragem é de pardo-escuro a verde, passando pelo violeta, e é muito sensível.

Fazer dois ensaios em branco, seguindo a mesma técnica.

## EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

$$C = \frac{(EB - V) \times T \times 1,2011}{m}$$

$$[\%] MO = 1,724 \times [\%] C$$

em que

C = carbono orgânico total.

MO = matéria orgânica total.

EB = média do número de ml de sulfato ferroso gastos na titulação da parte alíquota dos ensaios em branco [mL].

V = número de ml de sulfato ferroso gastos na titulação da parte alíquota da amostra [mL].

T = título do sulfato ferroso.

m = massa de terra seca a 100-105°C [g].

1,724 = factor de conversão do carbono em matéria orgânica (Van Bemmelen).

## FRACÇIONAMENTO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

Muitas propriedades importantes do solo dependem da matéria orgânica, nomeadamente a retenção e o movimento da água, a adsorção e troca de catiões, a capacidade para o fornecimento de nutrientes às plantas, a estabilidade da agregação, e a intensidade da actividade biológica. Além disso a matéria orgânica contribui também para a produtividade do solo e para o sequestro de carbono no mesmo.

A matéria orgânica do solo consiste num conjunto muito complexo de constituintes, compreendendo fundamentalmente: **(1) detritos** de origem vegetal (e também alguns de origem animal), mais ou menos decompostos e **(2) húmus** (em sentido lato), que, por sua vez, é constituído por **(2.1) substâncias não húmicas**, biomoléculas resultantes, sobretudo, de síntese microbiana; e **(2.2) substâncias húmicas**, constituindo um material de cor escura, de natureza coloidal, amorfo e bastante estável, perfeitamente distinto dos componentes dos detritos a partir dos quais se originou. Cada um destes grupos apresenta uma composição química muito variada. Nas substâncias húmicas, é normal distinguir os **ácidos fúlvicos**, os **ácidos húmicos** e a **humina**, que possuem igualmente apreciável complexidade química.

No presente trabalho prático proceder-se-á a um fraccionamento muito simplificado da matéria orgânica do solo, tendo apenas como objectivo a verificação da existência das suas principais fracções constituintes. Por isso, e aliás também devido às limitações inerentes ao tempo de aulas, a análise que o trabalho envolve será meramente qualitativa. O fraccionamento a realizar baseia-se nos seguintes princípios:

a) Por crivagem, separa-se a matéria orgânica considerada não humificada da fracção humificada *sensu lato*;

b) Um reagente alcalino como o NaOH, com acção dispersante sobre os colóides húmicos, permite solubilizar parte das substâncias húmicas (ácidos húmicos e ácidos fúlvicos), uma vez que quebra as ligações entre os colóides minerais e os ácidos húmicos e os fúlvicos. A fracção das substâncias húmicas não solubilizada corresponde à humina; parte desta fracção pode ser solubilizada pelo extractante alcalino, mas apenas a quente.

c) Baixando o pH do extracto alcalino para um valor próximo de 2, obtém-se (por floculação) um precipitado negro que corresponde aos ácidos húmicos; os ácidos fúlvicos mantêm-se em solução, a qual apresenta cor amarelada.

- **Reagentes e material**

- Solução de HCl 1M

- Solução de NaOH 0,1 M
- Solução de NaCl 1M
- Frascos de plástico com tampa roscada de ~100 mL
- Crivo de 50  $\mu\text{m}$
- Papel de filtro
- Funis
- Esferas de ágata
- Copos de forma alta de 100  $\text{cm}^3$

- **Modo operativo**

1. Agitar, durante 15 minutos, cerca de 5 g de terra com 50  $\text{cm}^3$  de água destilada, utilizando um frasco de tampa roscada em que se introduziram as esferas de ágata.
2. Crivar a suspensão para um copo, com um crivo de 50  $\mu\text{m}$ . No crivo fica retida matéria orgânica não humificada: resíduos orgânicos em diversos estados de decomposição.
3. Flocular, com NaCl 1M, a suspensão que passou pelo crivo, centrifugar e decantar o líquido sobrenadante.
4. Agitar seguidamente o resíduo, durante 15 minutos, com 50  $\text{cm}^3$  de solução de NaOH 0,1M.
5. Centrifugar e filtrar para um copo o extracto alcalino sobrenadante, no qual se encontram ácidos húmidos e ácidos fúlvicos. A fracção das substâncias húmicas que se mantêm no resíduo terroso constitui a humina.
6. Finalmente, acidificar o extracto alcalino com HCl 1M, a fim de separar os ácidos fúlvicos (que se mantêm em solução) dos ácidos húmicos (que precipitam).

Sugestão de trabalho:

Relacione as fracções obtidas através do processo descrito acima com a estrutura, a magnitude da carga eléctrica e a massa **volúmica** das respectivas moléculas húmicas.