

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Química da matéria orgânica e pedogênese em Latossolos húmicos  
sob vegetação de cerrado**

**Marina Justi**

Dissertação apresentada para obtenção de  
título de Mestra em Ciências. Área de  
concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba  
2016**

**Marina Justi**  
**Engenheira Agrônoma**

**Química da matéria orgânica e pedogênese em Latossolos húmicos sob  
vegetação de cerrado**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:  
Prof. Dr. **PABLO VIDAL TORRADO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de  
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e  
Nutrição de Plantas

**Piracicaba**  
**2016**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP**

Justi, Marina

Química da matéria orgânica e pedogênese em Latossolos húmicos sob vegetação de cerrado / Marina Justi. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016.

133 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Pirólise-CG/EM 2. Black carbon 3. Fracionamento físico 4. Biourbação I. Título

CDD 631.417  
J96q

**"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"**

**Aos meus pais Paulo e Maria Emília por todo amor,  
apoio e exemplo de vida, dedico**



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida e aprendizado, por me dar forças e ouvir minhas preces;

Aos meus pais Maria Emília e Paulo por todo apoio, amor e dedicação, sem os quais este trabalho não seria possível; pelo incentivo a fazer o que eu gosto e por me tornarem a pessoa que sou hoje. Aos meus irmãos Diego e Joseane, por me ouvirem e serem meus melhores amigos e companheiros;

Ao professor Pablo, pela oportunidade de trabalhar com sua equipe, pela sua experiência, orientação e conversas valorosas;

À Judith Schellekens, por toda a orientação e pelos ensinamentos que possibilitaram a realização desse trabalho, por seu exemplo profissional e também por toda amizade e apoio;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa no país no período inicial do mestrado;

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de mestrado para financiamento deste projeto de pesquisa (Processo 2014/21128-8)

À Escola de Agricultura Luiz de Queiroz, e ao Programa de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas por viabilizarem a realização deste trabalho. Aos técnicos do LSO/ESALQ-USP Leandro, Sônia, Chiquinho (José Luis), Lara e Luíz Silva pela supervisão e auxílio nas análises;

Ao Professor Peter Buurman e Flávio Marques, por solucionar as dúvidas que surgiram ao longo do projeto;

Ao Professor Márcio Rodrigues Lambais do LSO-ESALQ-USP, pela cessão do cromatógrafo gasoso que está sob sua responsabilidade e ao qual está acoplado o pirolisador;

Ao Professor Plínio Camargo pelo uso do analisador elementar CNOH do Laboratório de Ecologia Isotópica;

Aos meus colegas de pós graduação, Tais, pela amizade e companheirismo em todas as situações, Rodrigo, Gabriel e Lucas, pelos ensinamentos e parceria, Josiane e André pela acolhida e apoio sempre, a Pedro, Mariane, Danilo, pela convivência diária na salinha. Aos colegas que tive durante as disciplinas, pela convivência e bons momentos;

Aos meus avós, tios e primos por todo carinho e exemplo de amor, por tentarem me ajudar sempre, mesmo que da forma mais simples;

Às minhas amigas Gláucia, Hémilly e Carol, por me apoiarem e me ouvirem, a todos os meus outros amigos que me ajudaram de alguma forma neste período e

acreditaram em mim. As meninas da dança de Amparo e Piracicaba, por toda convivência e bons momentos.

A todos os outros que contribuíram para a realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

MUITO OBRIGADA!

“A persistência é o caminho do êxito”  
Charles Chaplin



## SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT .....	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
3.1 O Bioma Cerrado .....	21
3.2 Latossolos e Latossolos Húmicos no Brasil .....	23
3.3 Matéria Orgânica Do Solo .....	25
3.3.1 Composição e Dinâmica Da MOS .....	25
3.2.2 Caracterização e Estudo Da MOS .....	29
4 MATERIAL E MÉTODOS .....	33
4.1 Área de Estudo .....	33
4.2 Amostragem e Descrição Dos Perfis.....	35
4.3 Lâminas Delgadas Para Análise Micromorfológica .....	36
4.4 Quantidade e Datações De Carvões.....	37
4.5 Análises Laboratoriais .....	38
4.5.1 Análises Físicas – Granulometria .....	38
4.5.2 Análises Químicas De Rotina .....	38
4.5.3 Frações da Mos.....	38
4.5.4 Carbono e Nitrogênio (C e N) .....	41
4.5.5 Composição Molecular - Pirólise-CG/EM .....	41
5 RESULTADOS .....	45
5.1 Morfologia dos Perfis.....	45
5.2 Atributos Químicos e Físicos.....	55
5.3 Conteúdo de C e N no Solo e Frações da Matéria Orgânica .....	58
5.4 Pirólise-CG/EM da MOS .....	63
5.4.1 Composição Geral das Frações da MOS .....	63
5.4.2 Tendências Gerais – Composição das Frações e Dinâmica da Decomposição.....	66
5.4.3 Fração Leve Livre (FLL) .....	73
5.4.4 Fração Leve Oclusa (FLO) .....	79
5.4.5 Fração Extraível com NaOH (EXT).....	84

5.4.6	Fração Resíduo (RES).....	89
5.4.7	Degradação do BC.....	95
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	101
7	CONCLUSÕES .....	105
	REFERÊNCIAS .....	107
	APÊNDICES.....	116

## RESUMO

### Química da matéria orgânica e pedogênese em Latossolos húmicos sob vegetação de cerrado

A matéria orgânica do solo (MOS) representa um importante reservatório de carbono (C) nos ecossistemas terrestres. O conteúdo de C estocado no solo pode ser liberado para a atmosfera na forma de CO<sub>2</sub>, com a decomposição da MOS, ou pode ser aumentado com a entrada de resíduos e retenção da MOS. Nesse sentido, é importante entender os mecanismos de estabilidade e retenção da MOS para prever como os solos respondem a mudanças, quer sejam elas induzidas por alterações climáticas ou por práticas de manejo. Dentro dos Latossolos, classe que ocupa cerca de 32 % do território brasileiro, há aqueles que possuem horizonte A húmico hiper espesso e, portanto, com maior estoque de C. Aspectos sobre a origem, formação e preservação do horizonte A húmico destes solos em suas ocorrências em diferentes biomas ainda não foram completamente elucidados e estão estritamente ligados à fonte, dinâmica e mecanismos de preservação e distribuição da MOS no solo. O objetivo deste trabalho é entender a gênese da MO dos Latossolos húmicos que ocorrem no Bioma Cerrado, por meio da caracterização molecular pela técnica da pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectroscopia de massas (pirólise – CG/EM). Para isso, foram coletadas amostras dos horizontes A em dois perfis de Latossolos com horizonte A húmico (LH1, LH2) e um perfil de Latossolo com horizonte A moderado (solo de referência; LNH) situados em superfície de aplanamento adjacente à Serra do Espinhaço, no município de Grão Mogol – MG, sob clima tropical semi-úmido e vegetação de cerrado sensu strictu. Por meio da descrição morfológica dos solos em diferentes níveis de observação (campo, lupa e microscópio) procurou-se entender melhor os mecanismos de espessamento do horizonte A e a distribuição de partículas de carvão ao longo do perfil. As amostras dos horizontes foram submetidas ao fracionamento físico e extração da MOS, gerando as seguintes frações: fração leve livre (FLL); fração leve oclusa (FLO), fração extraível com NaOH (EXT) e resíduo (RES). A morfologia dos perfis evidencia a intensa e longa atividade biológica (fauna e raízes) a que esses solos foram e estão submetidos. Isso explica a abundância de microagregados e a consequente macroporosidade elevada, assim como a ampla distribuição de fragmentos de carvão em todo o horizonte A, e parte do B, com dimensões milimétricas a submilimétricas, sugerindo a fragmentação destes ao longo do tempo. Foi evidenciado o maior conteúdo de carvões nos dois LHs em comparação ao LNH. A distribuição da MOS nas frações estudadas foi a mesma para os três perfis estudados: RES>EXT>FLL>FLO, que mostra a importância da fração RES para estes solos. Produtos da carbonização (Black carbon; BC: hidrocarbonetos poliaromáticos) foram mais abundantes na fração RES e FLO, no entanto, a maior diferença qualitativa entre a MOS de LHs e LNH diz respeito à abundância de BC na fração RES, que é maior em LHs do que LNH; confirmando a maior quantidade de carvões em LHs verificada na morfologia. Um índice de degradação do BC foi estabelecido com base em análise fatorial com os todas as frações estudadas e produtos poliaromáticos. Este índice, aplicado às frações EXT e RES, mostrou que a degradação do BC aumenta com a profundidade/idade, e não houve diferenças significativas entre os perfis estudados. Portanto, LHs provavelmente tem maior entrada de carvões, o que deve estar ligado a um histórico de maior incidência de incêndios ou maior abundância local de espécies arbóreas.

Palavras-chave: Pirólise-CG/EM; Black carbon; Fracionamento físico; Biourbação

## ABSTRACT

### **Organic matter chemistry and pedogenesis in humic Latosols under cerrado vegetation**

Soil organic matter (SOM) is an important carbon (C) stock in terrestrial ecosystems. C in soils can be released to the atmosphere in CO<sub>2</sub> form by SOM decomposition, or can be stored with residue inputs and SOM retention in the soils. In this sense, it is important to understand the SOM stability mechanisms to predict how soils behave under climatic or human management induced environmental changes. Latosols occupy 40% of the national territory in Brazil. Some of them have a hyper thick A horizon with a major C stock, Humic Latosols. Aspects that underlie the formation of humic A horizon are still unclear, and mainly concern SOM dynamics, SOM preservation mechanisms, and SOM distribution with depth. The aim of this work is to understand the genesis of Humic Latosols through molecular characterization of SOM by pyrolysis coupled to gas chromatography and mass spectrometry (pyrolysis – GC/MS). For this purpose samples from two profiles (LH1, LH2) were collected, and in addition a reference profile was sampled (Latosol without humic characteristics, LNH). All profiles were located near Grão Mogol city (MG) under a semi-humid tropical climate and Cerrado vegetation. Morphology at different levels (field, bloom and microscope) showed that charcoal was abundant in all three profiles, and an extremely high biological activity. Profiles were sampled in detail and all samples were submitted to sequential physical fractionation and chemical extraction, generating the following SOM fractions: free light fraction (FLF); occluded light fraction (OLF); NaOH extractable fraction (EXT) and residue (RES). The molecular composition of the samples was studied by pyrolysis-GC/MS. Profile morphology evidence the long and intense biological activity (faunal and roots) in this soils, in the past and present time. This explains the microaggregate abundance and consequent macroporosity, and also the distribution of charcoal fragments in all of A and part of B horizon. These fragments have submillimetric to millimetric dimensions, suggests its fragmentation along the time. It was evidenced too, the bigger charcoal content in LHs than LNH. The C distribution in the fractions was the same for all the studied profiles: RES>EXT>FLF>FLO, which shows the importance of the RES fraction for these soils. Pyrolysis products derived from black carbon (BC; polyaromatics hydrocarbons) were most abundant in RES and FLO. In the RES, PAHs were more abundant in the LH than LNH; confirming the biggest quantity of charcoals in LHs verified in morphology. A BC degradation index was established using factor analysis with all PAH and all fractions studied. Depth records of these parameter showed an increase with depth in both EX and RES, and showed no differences between the studied profiles. It is concluded, therefore, that the LH had a larger input of charcoal. It is hypothesized that the larger contribution from BC in LHs is related to local differences in fire intensity and/or more trees in the vegetation.

Keywords: Pyrolysis-GC/MS; Black carbon; SOM fractionation; Bioturbation



## 1 INTRODUÇÃO

A matéria orgânica do solo (MOS) é um componente que influencia marcadamente propriedades morfológicas, físicas, químicas, e biológicas do solo (OVERSTREET; De JONG-HUDGES, 2014; CIOTTA et al., 2003). Em solos muito intemperizados, como os Latossolos, classe de grande abrangência no Brasil, a matéria orgânica tem papel importante como contribuinte da CTC e da dinâmica de nutrientes, além de contribuir para o condicionamento físico do solo (CRASWELL; LEFROY, 2001). Sua dinâmica depende de fatores bióticos como a atividade dos microrganismos, e de fatores abióticos como a disponibilidade de água, temperatura e tipo da matriz mineral do solo (LEIRÓS et al., 1999; HUANG et al., 2005). Os estoques de MOS, estão, portanto, estritamente ligados à entrada de resíduos no solo e esta dinâmica da decomposição.

Em ambientes tropicais úmidos, onde há altas temperaturas e disponibilidade de água, a decomposição e mineralização da MOS tende a ser rápida, não permitindo sua acumulação de forma intensa, ao contrário de ambientes subtropicais (ZECK et al., 1997). Assim no Brasil, os solos tem em média, 1,5 a 3% de matéria orgânica localizada, sobretudo, no horizonte A, que possui em média 20 centímetros.

Os Latossolos com horizonte A húmico (SiBCS, 2013), doravante tratados como Latossolos húmicos (LH), no entanto, apresentam características singulares como horizonte A espesso, escuro e com consideráveis teores de carbono orgânico em profundidades superiores à média dos demais solos. Estes solos geralmente são de textura argilosa a muito argilosa e podem possuir também fragmentos de carvão visíveis a olho nu, formando faixas, linhas ou dispersos ao longo do perfil (SILVA; VIDAL- TORRADO, 1999; MARQUES et al., 2011). Há muitos registros de LHs com horizonte A de mais de 2 m de espessura, o que representa um paradoxo diante das condições de clima tropical onde se localizam, favorável à mineralização da matéria orgânica.

Embora haja estudos que abordam os LHs como importantes reservatórios de carbono no solo (ANDRADE et al., 2005) a gênese destes solos ainda não foi bem elucidada. Existem hipóteses de que o horizonte A húmico se formou pela incorporação de matéria orgânica no passado em circunstâncias diferentes das atuais (QUEIROZ NETO; CASTRO, 1974; LEPSH; BUOL, 1988). Além disso, outra

ideia especulada é que em áreas onde houve grande quantidade de incêndios naturais ao longo do tempo, a adição de carvões e de compostos pirolenhos oriundos da carbonização no solo poderiam ter forte influência na melanização, e que as pequenas partículas de carvão podem ter sido redistribuídas pela atividade biológica no perfil, resultando na melanização mais profunda do solo (SILVA; VIDAL-TORRADO, 1999). Por outro lado, Marques (2009) estudando algumas áreas de Latossolos húmicos em diferentes regiões no Brasil verificou que a maior parte da matéria orgânica do horizonte A húmico não é essencialmente formada por carbono de origem pirogênica. Portanto, para maior entendimento da formação destes solos é necessário detalhar, além do contexto geomorfológico e pedoclimático dos mesmos, a estrutura, composição e dinâmica da MOS.

É importante ressaltar ainda, que o compartimento orgânico é pouco compreendido e menos estudado quando comparado às frações minerais do solo (MAGDOFF; WEIL, 2004). Isto se deve, em parte, à grande diversidade e complexidade de composição e estrutura da MOS.

A pirólise é uma técnica promissora para caracterizar misturas complexas de materiais orgânicos, tais como a MOS (BUURMAN et al., 2011; SCHELLEKENS et al., 2011; NIEROP et al., 2001). Estudos que utilizaram esta técnica para caracterizar a MOS foram capazes de distinguir características da vegetação e do uso da terra (BUURMAN; ROSCOE, 2011; SCHELLEKENS et al., 2013), o grau de decomposição da matéria orgânica (NIEROP et al., 2005) e a história do fogo (GONZÁLEZ-PEREZ et al., 2004). Esta técnica foi usada também para estudo de Latossolos húmicos (MARQUES et al., 2015). Estes autores caracterizaram as frações leves (livres e oclusas) e extraíveis com NaOH da MOS de oito perfis localizados em três diferentes biomas brasileiros (cerrado, floresta tropical e floresta subtropical). Foram retiradas amostras em superfície e subsuperfície e os resultados indicaram que as diferenças químicas da matéria orgânica foram maiores entre as amostras de diferentes profundidades do que entre as amostras de diferentes biomas.

Para o melhor entendimento da dinâmica da matéria orgânica e gênese do horizonte A húmico, ainda são necessárias pesquisas mais detalhadas, incluindo: 1) pirólise analítica em solos de referência (Latosolos não húmicos) num mesmo bioma e em posições no relevo comparáveis, 2) pirólise analítica da fração

associada à matriz mineral (não extraível com NaOH) em associação com as frações extraíveis e as frações leves, e 3) análises de mais amostras por perfil. Nesse sentido, é importante ressaltar que o esclarecimento da gênese dos Latossolos húmicos contribuirá também para o entendimento da estabilidade da matéria orgânica e suas interações com no solo, propiciando também melhor manejo da matéria orgânica em solos agrícolas.



## 2 OBJETIVOS

Entender a gênese do horizonte A de Latossolos húmicos sob vegetação de cerrado, bem como os mecanismos que causam a estabilidade do carbono nestes solos, por meio do estudo morfológico detalhado do solos e da caracterização molecular de diferentes frações da MOS realizada com a técnica da pirólise CG/EM.

Os objetivos específicos incluem:

- i) Verificar as diferenças existentes entre os Latossolos húmicos e não húmicos, situados no mesmo pedoambiente e superfície geomórfica, quanto a MO presente nas diferentes frações da MOS (leve livre, leve oclusa, extraível e não extraível com NaOH) e sua constituição química;
- ii) Verificar se o grau de decomposição de carvões relaciona-se com a profundidade e/ou idade (aumenta com a profundidade) ou com as condições abióticas (decrece com a profundidade);
- iii) Investigar o papel da MOS associada a fração mineral: se o carbono pirogênico (que já possui recalcitrância química) associado à fração mineral causa estabilidade extra à MOS nestes solos.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O bioma Cerrado

O Cerrado é o segundo maior bioma do Brasil, superado apenas pela Floresta Amazônica. Da área original de mais de 2 milhões de km<sup>2</sup>, atualmente restam apenas 20%, distribuídos, em sua maior parte, ao longo do Planalto Central Brasileiro. Sua cobertura estende-se pelos Estados de Goiás, Tocantins, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Bahia, Minas Gerais, São Paulo, Maranhão, Piauí, Paraná, Pará e Rondônia, além do Distrito Federal (QUEIROZ, 2009). É o segundo maior domínio morfoclimático e fitogeográfico do Brasil e uma das áreas de maior diversidade do mundo (IBGE, 2004; DIAS, 1991).

A fitofisionomia do Cerrado é diversa, englobando formações florestais, savânicas e campestres. Em sentido fisionômico, floresta representa áreas com predominância de espécies arbóreas, onde há formação de dossel, contínuo ou descontínuo. O termo savana refere-se à árvores e arbustos espalhados sobre um estrato gramíneo, sem a formação de dossel contínuo. Já o termo campo designa áreas com predomínio de espécies herbáceas e algumas arbustivas, com ausência de árvores na paisagem (RIBEIRO; WALTER, 2008). A flora do bioma cerrado é característica e diferenciada dos biomas adjacentes, embora muitas fisionomias compartilhem espécies com outros biomas (HERINGER; PAULA, 1989).

Assim, segundo Coutinho (1978), do ponto de vista fisionômico, os cerrados apresentam dois extremos: o cerradão, fitofisionomia na qual predomina o componente arbóreo-arbustivo, e o campo limpo, onde há predomínio do componente herbáceo-subarbustivo. As demais fitofisionomias encontradas – campo sujo, campo cerrado, cerrado sentido restrito (*sensu stricto*) – podem ser consideradas zonas de transição entre o cerradão e o campo limpo (Figura 1).

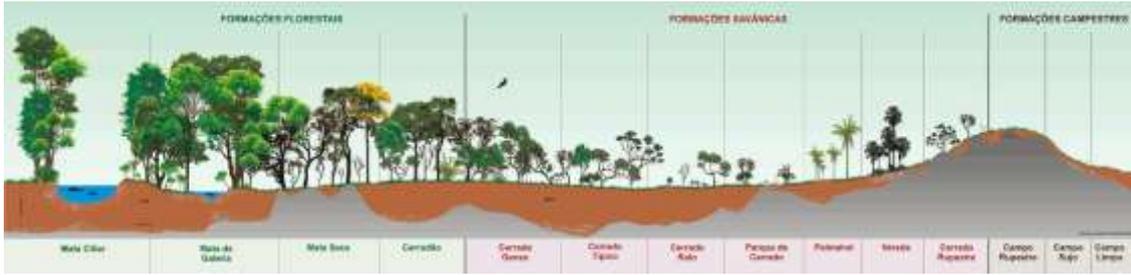


Figura 1 - Fitofisionomias do Domínio Cerrado

Fonte: [Soares et al. (2011), com permissão da EMBRAPA Cerrados®].

Os fatores que influenciaram a formação deste Bioma são objeto de discussão de diversos autores (RIZZINI, 1997; COUTINHO, 1978; GOODLAND e FERRI, 1979; ALVIM, 1954; COLE 1960; OLIVEIRA FILHO; RATTER, 2000). Entretanto, de maneira geral, é reconhecido que os fatores climáticos, sobretudo a sazonalidade das chuvas, os fatores edáficos, como o oligotrofismo e a saturação por alumínio, fatores abióticos, como o fogo, tem influência sobre a formação, composição e estrutura dos ecossistemas do bioma Cerrado.

As propriedades do solo (profundidade, fertilidade e capacidade de armazenamento de água) são um dos fatores dos quais dependem as diferentes fitofisionomias de Cerrado (Figura 1). O solo é essencial para garantir o estabelecimento e a estabilidade de ecossistemas naturais, pois, além de servir como suporte físico, garante, através do ciclo hidrológico e dos processos biológicos e bioquímicos, o fluxo de água, nutrientes e energia, e permite o estabelecimento de relações ecológicas, importantes para a diversidade de vida macro e microscópica dos ecossistemas (SIQUEIRA et al.,1994). A classe de solos que predomina no Cerrado é a dos LATOSSOLOS (85%) (EMBRAPA, 2006), que são bastante ácidos, com valores de pH que podem variar desde menos do que 4,0 a pouco mais do que 5,0, profundos a muito profundos, bem drenados e muito desenvolvidos. Desta condição, surge um conjunto mais amplo de atributos químicos restritivos ao desenvolvimento vegetal, que compreende a alta saturação por Al ( $m > 50\%$  em solos álicos), a toxidez iônica por formas trocáveis e solúveis de Al, Fe, Mn e H, a baixa reserva de nutrientes, devido a reduzida saturação por bases ( $V < 50\%$  em solos distróficos) e baixa capacidade de troca de cátions (CTC), além da indisponibilidade de P devido à sua fixação pelos óxidos de Fe e de Al (SOARES et al., 2011). A baixa fertilidade natural dos solos é refletida nas baixas concentrações de nutrientes nas

folhas das espécies nativas em comunidades associadas, sobretudo, nos solos distróficos (HARIDASAN, 2000).

A hipótese de que a vegetação mais exuberante do Cerrado, ou seja, a fitofisionomia cerradão (Figura 2) estabeleceu-se em um período em que os solos ainda poderiam fornecer nutrientes em quantidades maiores, é cogitada (HARIDASAN, 2008). A disponibilidade de nutrientes foi o fator limitante no período de estabelecimento da vegetação mais esparsa das fitofisionomias com menor biomassa. Desde então, a biomassa vegetal tem sido sustentada pela ciclagem de nutrientes que, uma vez interrompida, pode conduzir o Bioma Cerrado ao colapso (HARIDASAN, 2000). Esta constatação evidencia a importância dos estoques de matéria orgânica do solo e sua dinâmica para os ecossistemas que compõe o cerrado.

### **3.1 Latossolos e Latossolos húmicos no Brasil**

Os Latossolos são uma classe muito representativa no Brasil ocupando cerca de 32% da área do território nacional, sob a qual muitas atividades agrícolas de importância econômica são realizadas (SBCS, 2012). São identificados pela presença do horizonte B latossólico, em sequência de qualquer tipo de horizonte A, e aumento pequeno ou quase nulo de argila em profundidade (EMBRAPA, 2013). Seus principais atributos decorrem do intenso intemperismo, com alto grau de dessilicatização e acúmulo residual de óxidos de ferro e alumínio (processo de ferralitização); possuem, portanto, alta acidez, elevada saturação por alumínio e baixa soma de bases (BUOL et al., 2011). São profundos e, quando argilosos, costumam apresentar estrutura granular muito pequena típica (microagregação) associada à mineralogia oxídica ou caulinita mais óxidos de Fe e/ou Al na fração argila. A microagregação também se deve ao retrabalhamento intenso e prolongado do solo pela biota, sobretudo os térmitas, que também são responsáveis pela homogeneidade destes solos (ESCHEMBRENNER, 1983; STOOPS, 1983; COOPER et al 2005). Os Latossolos estão geralmente associados a superfícies estáveis e antigas, podendo as mais antigas datar do Terciário e a maioria ser mais velha que o pliopleistoceno (1 a 5 milhões de anos) e, portanto, muitos deles são considerados policíclicos e poligenéticos (KÄMPF et al., 1988; SCHAEFER, 2001; MUGGLER et al., 2007).

Os Latossolos húmicos (LH) diferenciam-se dos outros Latossolos por possuírem horizonte A húmico, definido pelo SiBCS (EMBRAPA, 2013) como um horizonte mineral superficial com valor e croma inferior ou igual a 4, saturação por bases menor ou igual a 65% e apresentando espessura e teor de carbono orgânico dentro de limites específicos. No Brasil os Latossolos húmicos, assim denominados no quarto nível categórico no SiBCS (EMBRAPA, 2013), representam 0,3% da área ocupada pelos Latossolos, geralmente são álicos e distróficos argilosos a muito argilosos e costumam possuir fragmentos de carvão distribuídos ao longo do solo (em especial na região sudeste). Destacam-se também, pois o horizonte húmico espesso tem normalmente mais de um metro de espessura e a soma dos subhorizontes A pode atingir, de modo excepcional, até 200 cm, representando importante reservatório de carbono (KER, 1997; SILVA; VIDAL-TORRADO, 1999). Os LH são encontrados em manchas em praticamente todas as regiões do Brasil, no entanto em termos de áreas contínuas e mapeáveis ocorrem de forma mais expressiva em regiões de clima ameno, tropical de altitude ou subtropical, na divisa dos estados de Minas Gerais, Espírito Santo e Rio de Janeiro e Paraná com São Paulo e Santa Catarina, sob vegetação de Floresta Ombrófila mista, Floresta Tropical de Altitude, Cerrado e Floresta Estacional Semidecidual (KER, 1997). Os Latossolos em regiões de cerrado apresentam a ocorrência de fragmentos de carvão em grande quantidade, dispersos e/ou em linhas no perfil, sugerindo a ocorrência de incêndios também em condições pretéritas. Além disso, Latossolos húmicos sob cerrado na região de Salinas – MG mostram nítidos canais verticais (pedotúbulos) que parecem ressaltar a atividade da fauna do solo, que podem ter contribuído para o enterramento das linhas de carvão nestes perfis por transporte vertical seletivo (MARQUES, 2009; CALEGARI, 2008).

Este acúmulo de matéria orgânica em condições tropicais, favoráveis à decomposição da matéria orgânica, representa um paradoxo, levantando a questão de como se dá gênese destes solos, que ainda não está completamente elucidada. Lepsh e Buol (1988) e Queiroz Neto e Castro (1974) sugerem que estes solos tenham se formado sob condições pretéritas diferentes das atuais, mais frias e secas, sendo que estes solos são preservados em paisagens estáveis juntamente com a proteção física e química da matéria orgânica e climas tropicais de altitude. Silva e Vidal-Torrado (1999) adicionalmente propuseram que estes solos podem ter

se formado pela adição de materiais carbonizados à superfície ou nos primeiros centímetros de profundidade, que foram redistribuídos pela ação da biota, resultando na melanização do horizonte A húmico pela adição de micropartículas de carvão e de compostos recalcitrantes dos líquidos pirolenhosos do grupo do alcatrão, como benzopirenos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e aminas aromáticas (HIGASHIRO et al 2005; SENA et al 2014), que tem alto poder pigmentante (PIMENTA, 1995).

Marques (2009) estudando algumas áreas de Latossolos húmicos em diferentes regiões no Brasil verificou que a maior parte da matéria orgânica do horizonte A húmico consiste de materiais vegetais fortemente decompostos misturados com produtos microbianos, e não é essencialmente formada por carbono de origem pirogênica nas frações leves. Marques et al. (2015) encontraram que a alta abundância de carvões em alguns Latossolos húmicos no Brasil aumenta o teor de carbono total no solo e o carbono pirogênico está presente em quantidade significativa nas frações leves e na fração extraível com hidróxido de sódio. Além disso, verificaram que embora o carbono pirogênico seja considerado muito resistente à decomposição, em ambientes tropicais sua degradação é verificada, e sua estabilização em profundidade no perfil é um fator importante a ser estudado nas diferentes frações da MOS nos LH.

## **3.2 Matéria orgânica do solo**

### **3.2.1 Composição e dinâmica da MOS**

O solo é o maior reservatório de carbono da superfície do planeta (LAL, 2004). A MOS, que representa tais estoques de carbono, no seu sentido amplo, inclui todos os materiais vegetais e animais incorporados ao solo ou dispostos em sua superfície na forma viva ou nos vários estágios de decomposição. Exclui-se apenas a parte aérea das plantas (CHESWORTH, 2008). Assim, a MOS abrange os organismos do solo, as raízes e seus exsudatos, resíduos de culturas agrícolas e da vegetação nativa (liteira), em vários estados de decomposição. Nos primeiros estudos sobre C no solo, a MOS foi dividida em substâncias húmicas e não húmicas. Considerou-se como substâncias não húmicas compostos transformados de carboidratos, lipídeos, proteínas, compostos fenólicos e ligninas provenientes da

decomposição de restos vegetais e animais no solo, com composição ainda identificável. As substâncias húmicas foram consideradas como misturas complexas e recalcitrantes de substâncias amorfas e coloidais, de coloração escura, modificadas a partir de tecidos ou outros materiais orgânicos, pelos organismos do solo, constituindo-se de macromoléculas de alto peso molecular (STEVENSON, 1994). No entanto uma nova visão das substâncias húmicas defende que as mesmas se constituem de diversos compostos de baixo peso molecular associados e estabilizados por forças fracas como interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio, modelo este chamado de supramolecular (PICCOLO, 2002).

Além disso, atualmente alguns autores propõem que a humificação é um processo que não ocorre naturalmente no solo, e que as chamadas substâncias húmicas são um compartimento criado pelos próprios procedimentos da extração. A matéria orgânica seria então um contínuo entre os resíduos frescos recém-depositados, e as moléculas mais transformadas pelos microorganismos, havendo um equilíbrio dinâmico entre a constante entrada de material e sua transformação pelos organismos do solo (KLEBER; JONHSON, 2010; LEHNEMAN; KLEBER, 2015).

O estoque de MOS no solo é representado pelo balanço das entradas de carbono, como por exemplo, pela adição de liteira, tecidos vegetais mortos, raízes mortas e biomassa microbiana, e as saídas, que são representadas, sobretudo, pelas reações compreendidas no processo de decomposição destes materiais, como a oxidação das moléculas e liberação de gás carbônico. Assim o estoque de carbono no solo pode variar amplamente dependendo das atividades de manejo no solo que alterem as taxas de decomposição ou a quantidade de resíduos adicionados (BAYER; MIELNICZUK, 2008). Fatores climáticos também influenciam as taxas de decomposição da matéria orgânica, podendo intensificá-la ou reduzi-la. As mudanças climáticas ocorridas no Quaternário, por exemplo, influenciaram seriamente os níveis de MOS, pela variação nas condições ambientais controladoras da atividade dos micro-organismos e da abundância de espécies e, portanto, dos resíduos vegetais adicionados ao solo (ZECH et al., 1997). Além disso, atualmente, com a questão do aquecimento global, os estoques de MOS se tornam relevantes também para fixação de carbono no solo, como uma estratégia que visa balancear a

emissão contínua de gás carbônico pelas atividades antrópicas. Nesse sentido, é importante entender os mecanismos que causam a estabilidade da MOS.

O processo de decomposição da biomassa adicionada ao solo engloba diversas alterações físicas, como a fragmentação promovida pelos organismos edáficos, e químicas, representadas por uma série de reações, como a oxidação. Tal processo se inicia com a transformação de compostos lábeis e dá lugar a uma fase mais lenta devido à acumulação de moléculas recalcitrantes (BALDCKOCK et al., 1992; GUERRA et al., 2008). A taxa de decomposição é controlada por fatores externos como pH, umidade disponível, temperatura, condições redox e, também, por fatores intrínsecos ao material orgânico como relação C/N e o conteúdo de moléculas recalcitrantes, como por exemplo a matéria orgânica pirogênica ou 'black carbon', que engloba os resíduos resultantes da queima da MOS e é resistente por possuir muitos anéis aromáticos em sua estrutura (KNICKER, 2011). Assim, verifica-se, por exemplo, maiores taxas de decomposição em condições tropicais bem drenadas, com maior disponibilidade de água e maior temperatura, que favorecem a atividade microbiana, do que em regiões temperadas. Por outro lado, locais mal drenados ou com valores de pH extremos dificultam a decomposição da matéria orgânica (ZECH et al., 1997).

Vários processos podem ocorrer com a matéria orgânica em suas diferentes fases de decomposição no solo, muitos deles importantes para gênese de classes particulares de solo. Dentre eles, podemos citar, por exemplo, o transporte e incorporação da MO no solo pela fauna edáfica, e o acúmulo de MO por meio da estabilização. Este processo protege a MOS das perdas por oxidação e/ou lixiviação e erosão, e está relacionado à gênese de horizontes como A antrópico e A húmico. Além disso, a estabilização é de extremo interesse para o estudo da função do solo como reservatório de carbono.

Segundo Six et al. (2002) e Sollins et al. (1996) a estabilização está ligada aos seguintes mecanismos: recalcitrância química; proteção física ou oclusão e sorção da matéria orgânica à superfície dos minerais de argila. A recalcitrância química, já citada anteriormente para o black carbon, está ligada à natureza estrutural ou composicional das moléculas, que as tornam difíceis de serem acessadas ou quebradas quimicamente pelos microorganismos. Estas

características incluem, por exemplo, relação C/N, conteúdo de grupos aromáticos e conformação química da molécula. (OADES, 1988; SOLLINS et al., 1996).

A oclusão ocorre quando a matéria orgânica não pode ser fisicamente acessada pelos microrganismos por estar no interior de microporos ou de agregados. A formação de agregados se dá em vários níveis, desde o grupamento de partículas únicas de argila, formando domínios, a união de domínios formando microagregados ou agregados primários e estes por sua vez formando os macroagregados ou agregados secundários e terciários (GOLCHIN et al., 1998; OADES; WATERS, 1991). Diferentes formas da MOS podem estar presentes em cada nível, desde moléculas a pequenos fragmentos pouco decompostos (SIX et al., 2000). O acesso dos microrganismos a MO pode ser limitada no interior de agregados pois, segundo Moreira e Siqueira (2002), a localização dos microrganismos no solo está intimamente atrelada ao seu tamanho celular, assim fungos e actinomicetos, que são maiores geralmente se localizam fora dos agregados, e as bactérias podem ser encontradas no interior de agregados desde que os microporos tenham no mínimo três vezes o seu tamanho (KILBERTUS, 1980).

Outro mecanismo de estabilização é a sorção da matéria orgânica por minerais de argila. Este mecanismo, leva a permanência da MO no solo por longos períodos de tempo. Eusterhues et al. (2003), por exemplo, verificaram que a fração orgânica fortemente associada à matriz mineral do solo possuía as maiores idades pela datação de radiocarbono, suportando a afirmação de que a associação da matéria orgânica com o componente mineral leva ao sequestro do carbono orgânico no solo. Muito ainda há para se estudar quanto à dinâmica desta fração ligada aos minerais e a maneira como ocorrem estas ligações, chamadas genericamente de interações organominerais. De forma geral, se assume que esta fração é influenciada pelo tamanho e forma dos minerais, grupos funcionais superficiais dos minerais e da MO, área superficial específica (KAISER; GUGGENBERGER, 2000; JONES; SINGH, 2014; KLEBER et al., 2015). Kleber et al. (2007) propôs que estas interações ocorrem segundo um modelo de estruturas zonais, no qual há existência de várias camadas de materiais orgânicos polares e apolares na superfície do mineral. Não há, portanto, apenas uma camada única de moléculas orgânicas recobrando os minerais, pois a primeira camada em contato direto com a superfície

mineral pode ser recoberta por outras moléculas orgânicas que tenham afinidade química com os grupos funcionais expostos.

Assume-se também que os óxidos de ferro e alumínio tem papel muito importante para as interações organominerais, devido à sua grande capacidade de adsorver a MO (KAHLE et al., 2004; JONES; SINGH, 2014) e considera-se que as principais ligações dos componentes orgânicos com estes minerais se dão por pontes de hidrogênio, atrações eletrostáticas e troca de ligantes (OADES et al., 1989; BOWEN, 1992), sendo esta última conhecida como o tipo mais forte (KAISER; GUGGENBERGER, 2007).

### **3.2.2 Caracterização e estudo da MOS**

Embora a matéria orgânica seja um componente muito importante dos solos, sobretudo os tropicais, ela ainda é pouco entendida, principalmente quando se trata de sua estrutura e dinâmica. Isto se deve, em parte, a alta complexidade e heterogeneidade da estrutura molecular e composição química da MOS (ASSIS et al., 2012). Na tentativa de reduzir esta heterogeneidade das chamadas substâncias húmicas e facilitar o seu estudo estabeleceu-se o fracionamento (CHRISTENSEN, 2000).

O fracionamento químico da matéria orgânica, um dos primeiros a serem estabelecidos, baseou-se na solubilidade dos componentes em meio ácido ou básico. A fração da MOS que é solúvel em meio ácido diluído é chamada de ácidos fúlvicos e aquela que somente é solúvel em meio básico, é chamada de ácidos húmicos. A fração insolúvel em ambos é chamada de humina, e características químicas específicas foram associadas com cada fração (STEVENSON; COLE, 1999). Atualmente, o fracionamento químico tem sido questionado, pois as frações separadas de acordo com o pH não refletem pools naturalmente separados no solo, sendo portanto, criados pelo método. Defende-se que quanto maior o número de procedimentos, maior o grau de modificação do material orgânico originalmente encontrado no solo (CHRISTENSEN, 1992; FELLER et al., 2000)

Além do fracionamento químico, tem-se o fracionamento físico, que reflete o grau de associação da MOS com os agregados e sua estabilidade. Neste método,

ilustrado na Figura 2, obtêm-se a fração leve livre, que não está complexada e nem retida no interior de agregados, a fração leve oclusa que não está complexada, mas oclusa no interior dos agregados e a fração pesada é aquela fortemente ligada e complexada a matriz mineral do solo (CHRISTENSEN, 1996; ROSCOE; MACHADO, 2002). Quando estas diferentes frações são separadas a contribuição do carbono total pode ser determinada para cada uma delas. O fracionamento físico tem sido muito usado por representar pools naturalmente encontrados no solo, e por ser menos agressivo quanto a modificação dos componentes originalmente encontrados no solo (ROSCOE; MACHADO, 2002; VON LÜTZOW et al., 2007).

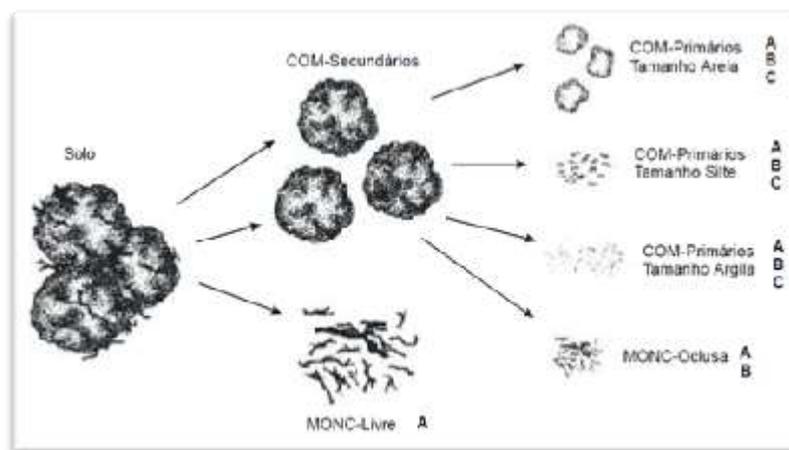


Figura 2 - Esquema de associação da matéria orgânica com os agregados do solo, refletida pelo fracionamento físico (COM: complexos organominerais; MONC: matéria orgânica não complexada). Fonte: Roscoe e Machado (2002).

No entanto, atualmente buscam-se métodos e técnicas que possam detalhar ainda mais a composição da MOS do que o fracionamento somente, na tentativa de elucidar sua origem e estrutura. Segundo Kögel-Knabner (2002) é de grande importância a realização de pesquisas que utilizem técnicas espectroscópicas ou termolíticas que permitam análise de componentes específicos da MOS para desvendar sua dinâmica e função nos ecossistemas naturais.

Nesse sentido, técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN) e a pirólise-CG/EM tem se mostrado promissoras. Enquanto a RMN fornece informações sobre o ambiente atômico, a pirólise-CG/EM permite conhecer a estrutura molecular do composto. A pirólise-CG/EM tem sido largamente utilizada para a caracterização de materiais macromoleculares, e apresenta vantagens como o grau de detalhe molecular das estruturas que é obtido nos resultados (PARSI et al., 2007). Estudos

da MOS por meio da técnica da pirólise-CG/EM permitem detalhar a estrutura química das moléculas orgânicas, bem como elucidar a origem dos componentes estruturais (SCHULTEN; SCHNITZER, 1992; SCHELLEKENS et al, 2013; CARR et al., 2013).

Assis et al. (2012), por exemplo, utilizaram a pirólise analítica para elucidar processos geoquímicos associados à decomposição da matéria orgânica em Latossolos na região central do Brasil, demonstrando diferenças na composição de ácidos húmicos de solos sob diferentes usos agrícolas. Os autores encontraram, por exemplo, que em regiões produtoras de café e pastagem a fração em questão tinha estrutura mais aromática do que nas regiões de vegetação nativa, indicando a ocorrência mais intensa de processos de condensação em solos cultivados.

Schellekens et al. (2013) para conhecer melhor a história de uso de solos da região do mediterrâneo, usaram a pirólise para caracterização da fração associada a argila. Dentre os resultados, os pesquisadores verificaram, por exemplo, que a influência do cultivo na composição da matéria orgânica da fração em questão foi maior do que a influência da vegetação original, e que em solos agrícolas compostos resistentes e microbianos dominam a matéria orgânica não extraível, enquanto que em solos sob vegetação nativa, compostos menos resistentes podem ser encontrados.

A pirólise consiste da quebra das moléculas em fragmentos menores por meio da vibração de suas cadeias e/ou ligações com a absorção da energia térmica. Estes fragmentos são relacionados à composição e natureza da molécula original (SILVÉRIO et al., 2008; CANELLAS, 2009). Diferente da combustão, a reação da pirólise acontece sob atmosfera inerte. Os produtos da quebra são separados por meio da cromatografia gasosa e identificados por meio da espectrometria de massas, gerando um pirograma específico para cada amostra (CANELLAS, 2009; Figura 3).

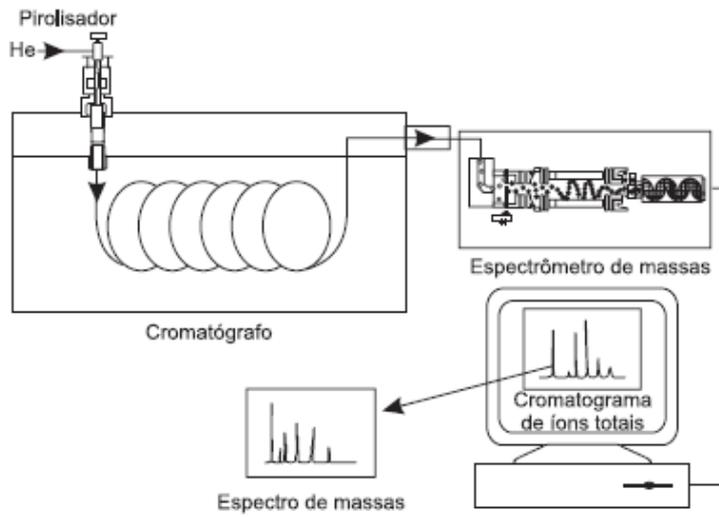


Figura 3 - Esquema geral do sistema pirólise – CG/EM. Fonte: Silvério et al. (2008)

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Área de estudo

A amostragem e escolha da área de estudo tomou como referência o banco de dados sobre Latossolos com horizonte A húmico do Brasil em elaboração pela ESALQ/USP. Neste banco de dados constam informações sobre a localização dos perfis, tipo de relevo, vegetação, clima, espessura do horizonte A húmico e atributos físicos e químicos do solo, como textura, teor de carbono orgânico e Al trocável. Perfis deste banco de dados já foram utilizados nos trabalhos de Calegari (2008) e Marques (2009) e foram caracterizados quanto à suas propriedades químicas, físicas e mineralógicas. Para investigar o papel da matéria orgânica pirogênica na formação dos Latossolos húmicos, já hipotetizada antes (SILVA; VIDAL-TORADO, 2001; CALEGARI, 2008), o bioma cerrado foi escolhido para amostragem e investigação da gênese dos Latossolos húmicos associados a ele.

O local utilizado para estudo pertence ao município de Grão Mogol– MG (Figura 4; erroneamente indicado no município vizinho de Salinas-MG pelos estudos prévios), e constitui-se de uma área com vegetação preservada de cerrado sensu strictu sobre uma antiga superfície de aplanamento, situada nos níveis entre 800 e 900m de elevação e cortada pela Rodovia BR 251, que liga os estados de Minas Gerais e Bahia (Figura 5). Os perfis foram selecionados em cortes profundos que existem na estrada, localizados nas proximidades das coordenadas geográficas 16°16'16"S e 42°10'36"O, onde há um perfil de Latossolo húmico já estudado anteriormente pelo mesmo grupo de pesquisa que realiza este trabalho (CALEGARI, 2008; MARQUES, 2009). O clima é classificado como Aw (Tropical com invernos secos e verões chuvosos) segundo Köppen. A geologia do local é do neoproterozóico com rochas da Formação Salinas, do Grupo Macaúbas e de Corpos Graníticos Cambrianos que encontram-se parcialmente cobertos por sedimentos da Idade Cenozóica (Formação São Domingos) (SANTOS et al., 2009). A área escolhida para amostragem situa-se no planalto setentrional da Serra do Espinhaço sobre uma antiga superfície de aplanamento, com elevação entre 850 e 900m e que provavelmente está correlacionada com a superfície Sulamericana descrita por Lester King (SAADI, 2013; Figura 5). O material de origem dos solos é uma cobertura pedimentar do terciário, aparentemente assentada sobre rochas metamórficas (gnaisses bandados localmente migmatizados com corpos

concordantes do anfibólio) do embasamento cristalino com estruturas orientadas de forma subvertical à superfície. (CODEMIG, 2014). A vegetação caracteriza-se como a fitofisionomia cerrado típico ou cerrado sensu strictu, do Bioma Cerrado (Figura 6).



Figura 4 - (A) Imagem satélite do Google Earth: o polígono vermelho define a área de estudo. Note-se a proximidade da superfície de aplanamento aos contrafortes da Serra do Espinhaço; (B) localização do município de Grão Mogol no estado de Minas Gerais

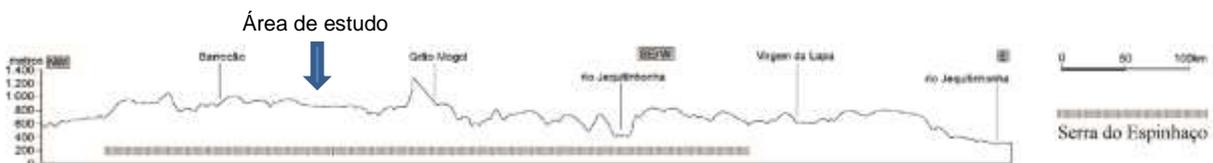


Figura 5 - Seção topográfica que inclui a superfície de aplanamento situada a 800-900m de elevação da área em estudo (Entre Grão Mogol e Barrocão), que faz parte da bacia hidrográfica do Rio São Francisco. Diversos autores atribuem a essas superfícies do planalto setentrional da Serra do Espinhaço, idade que varia de alguns milhões a dezenas de milhões de anos (mioceno ao eoceno). Extraído de Saadi (2013)

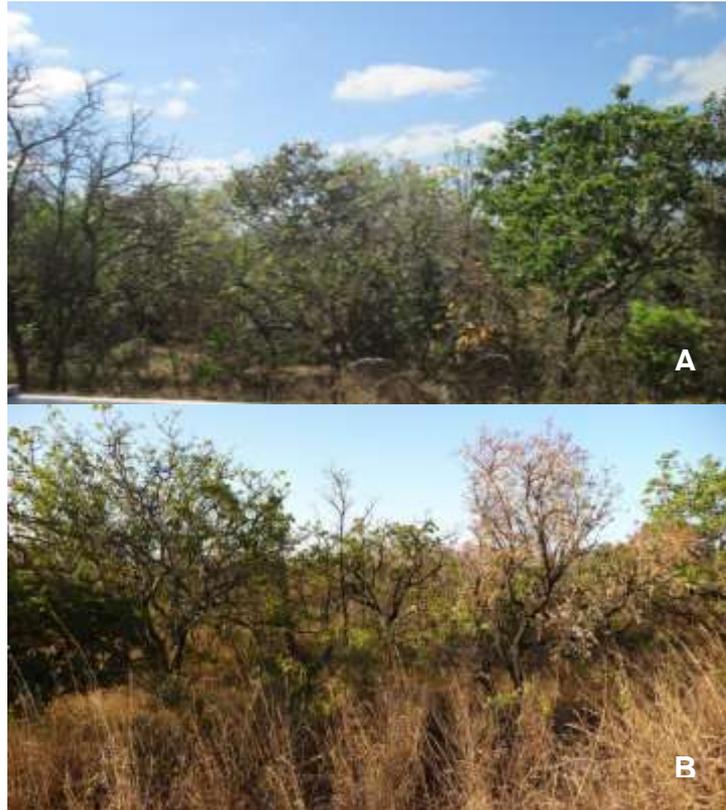


Figura 5 - Vegetação de cerrado representativa do local de amostragem de LH1 (foto A) e LH2 e LNH (foto B)

#### 4.2 Amostragem e Descrição dos Perfis

Inicialmente foi planejado selecionar para amostragem um perfil representativo de Latossolo húmico, que seria o perfil já citado no item 4.1, utilizado em estudos anteriores de nosso grupo de pesquisa, e um perfil representativo de Latossolo não húmico, na mesma superfície geomórfica. Estes dois perfis foram selecionados e, além disso, foi amostrado outro perfil adicional de Latossolo húmico, encontrado muito próximo (cerca de 200 m) do perfil de Latossolo não húmico (Figura 6). O Latossolo húmico (LH1), já utilizado em pesquisas anteriores, encontra-se sob as coordenadas 16°16'16" S; 42°58'50" O, o segundo Latossolo húmico encontrado durante a amostragem (LH2), sob as coordenadas 16°18'01" S; 43°03'22" O, o Latossolo não húmico (LNH), que é utilizado como referência por estar sob condições de mesmo pedoclima e vegetação, tem coordenadas 16°17'18" S; 43°03'04" O (Figura 7). Para facilitar as discussões posteriores, o local onde se localiza LH1 foi chamado de 1 e os local onde estão LH2 e LNH foi chamado de 2. As descrições morfológicas dos perfis foram realizadas de acordo com Santos et al. (2013) e encontram-se nos Apêndice A.

Retirou-se amostras indeformadas para estudo micromorfológico de alguns horizontes e transições de horizontes selecionados, buscando verificar a atividade biológica e ocorrência e degradação de carvões nesses perfis, e, tanto a coleta como a posterior preparação em laboratório seguiram as recomendações de Castro (2010).



Figura 7 - Localização dos perfis de Latossolos estudados na região de Grão Mogol – MG, em antiga superfície de aplanamento no planalto setentrional da Serra do Espinhaço. Note-se a escarpa quartzítica da Serra do Espinhaço na parte leste da imagem

Inicialmente foi estabelecido que as amostras fossem retiradas a profundidades regulares de 20 cm, respeitando transições claras ou abruptas entre subhorizontes A e B no perfil de Latossolo húmico e não húmico. No entanto, julgou-se que para estudos pedológicos, é mais adequado amostrar por horizonte e subhorizonte pedogenético e, portanto, o total de amostras foi igual ao total de horizontes de cada perfil. Posteriormente, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas (malha de 2 mm) para obtenção da “Terra Fina Seca ao Ar” (TFSA). Em seguida, realizou-se análises química e granulométrica dos novos perfis para fins de classificação e caracterização do solo.

#### 4.3 Lâminas Delgadas para Análise Micromorfológica

Tanto a coleta das amostras indeformadas como a preparação das seções delgadas foram feitas de acordo com as orientações de Castro et al. (2003). Uma

vez no laboratório, os blocos indeformados foram secos ao ar por 15 dias e, em seguida, em estufa à 40°C com ventilação forçada, com o objetivo de retirar a umidade residual e facilitar a impregnação, que foi realizada com uma mistura de resina de poliéster e monômero de estireno, adicionando pigmento fluorescente para visualização da porosidade em luz ultravioleta incidente. As amostras foram acondicionadas em dessecadores ligados a uma bomba de vácuo para auxiliar a impregnação. Após a cura da resina os blocos foram cortados e as lâminas delgadas foram confeccionadas para observação e descrição em lupa estereoscópica e em microscópio petrográfico. A preparação das seções delgadas, as observações sob lupa estereoscópica e microscópio petrográfico foram feitas no laboratório de micromorfologia de solos da ESALQ-USP. Os termos utilizados para a descrição das feições relevantes a este estudo estão descritos em Bullock et al (1985) e Stoops et al. (2010).

#### **4.4 Quantidade e Datações de carvões**

Para verificar a frequência e quantidade de ocorrência de carvões macroscópicos nos solos estudados, coletou-se cerca de 1 kg de solo, que foi passado na malha de 2 mm, e a porção retida foi submetida ao processo de flotação para retirada dos carvões. Estes foram secos e pesados, e sua massa relativa foi calculada com base na massa inicial de solo (1kg). Este procedimento foi feito para todos os horizontes dos perfis estudados.

Para verificar a frequência de carvões microscópicos na matriz dos horizontes dos perfis estudados, procedeu-se a análise de visual em microscópio ótico, sob aumento de 1000 vezes, observando-se 20 pontos em cada lâmina e anotando-se a frequência de carvões em cada um deles conforme a estimativa de frequência de elementos pedológicos descrita em BULLOCK et al (1997). Em seguida, realizou-se a média da frequência observada para os 20 pontos.

Os fragmentos de carvão dispostos nas duas linhas de LH2 e LNH foram datados por <sup>14</sup>C. Essas datações foram feitas através da técnica de espectroscopia de massas acoplada a um acelerador de partículas no laboratório Beta Analytic, localizado na Flórida, EUA. A idade de <sup>14</sup>C é expressa em anos BP (before present), normalizada a -25% (PDB) sendo o presente o ano de 1950 (BETA ANALYTIC, 2015).

## 4.5 Análises laboratoriais

### 4.5.1 Análises físicas – Granulometria

As amostras de terra fina seca ao ar (TFSA) foram pesadas (25 g) e tratadas com peróxido de hidrogênio 30% ( $H_2O_2$ ) à temperatura de 80°C, para eliminação da matéria orgânica (EMBRAPA, 1997). Em seguida, foi adicionada uma solução com hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 mol/L. As amostras foram agitadas por 16 hs e a fração areia foi separada do silte e argila por fracionamento físico, em peneira com malha de abertura de 2-0,05 mm e posteriormente seca e pesada. O silte e argila em suspensão foram colocados em proveta de 1L, onde a argila foi determinada pelo método da pipeta (EMBRAPA, 1997). O teor de silte foi obtido por diferença.

### 4.5.2 Análises Químicas de Rotina

Os procedimentos analíticos realizados foram os seguintes (EMBRAPA, 1997): pH ( $H_2O$ ) e KCl 1 mol/L utilizando reação solo:solução de 1:2,5 após agitação e repouso por 30 minutos.  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  foram extraídos com KCl 1 mol/L, enquanto que a extração de H+Al foi realizada com acetato de cálcio 0,5 mol/L a pH 7,0. Os elementos P,  $K^+$  e  $Na^+$  foram extraídos com solução de  $H_2SO_4$  0,0125 mol/L + HCl 0,05 mol/L (Mehlich 1) na proporção solo:solução de 1:10. Os teores de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  foram determinados por espectrometria de atômica,  $K^+$  e  $Na^+$  por fotometria de chama e  $Al^{3+}$  e H+Al por titulometria. O carbono orgânico foi determinado por meio de oxidação por via úmida com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,167 mol/L e titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,4 mol/L.

### 4.5.3 Frações da MOS

As frações da MOS que foram determinadas, para a análise de pirólise-GC/MS e composição elementar, foram: A) fração leve livre (FLL): fração leve da MO situada entre os agregados do solo; B) fração leve oclusa (FLO): fração leve da MO situada dentro dos agregados estáveis (SOHI et al., 2001; BUURMAN; ROSCOE, 2011); e C) pesada. A fração húmica foi dividida em fração insolúvel em NaOH, chamada de resíduo (RES) e a fração solúvel ou extraível em NaOH (EXT), que contem os chamados ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (PICCOLO, 2002). A matéria orgânica insolúvel está fortemente ligada aos minerais, é considerada relativamente estável

(VON LÜTZOW et al., 2007) e é isolada por tratamento repetido com ácido fluorídrico e ácido clorídrico, para retirada dos minerais, porque os mesmos podem se comportar como catalisadores durante a pirólise e portanto enviesar os resultados (ALCAÑIZ et al., 1989; MILTNER; ZECH, 1997)

As frações leves foram obtidas pelo fracionamento densimétrico da MOS. Foram pesados 30 g de TFSA de cada horizonte pedogenético dos perfis em um Bequer de vidro, ao qual adicionou-se 180 mL da solução de NaI a 1,8 g/cm<sup>3</sup> (respeitando a proporção 1 parte de solo para 6 partes de solução; Mendonça e Matos, 2005) a mistura foi agitada suavemente com bastão de vidro e descansou por 30 min, após isso foi centrifugada a 5000 rpm e o sobrenadante retirado por meio de filtração a vácuo utilizando filtros Whatman de microfibras de vidro GF/A (Figura 7). O processo foi repetido três vezes para garantir a retirada eficaz de toda FLL. O material decantado foi levado a sonificação com força de 800 J/mL (BUURMAN; ROSCOE, 2011) por 10 min, e o sobrenadante foi obtido também por filtração a vácuo. Este procedimento foi repetido três vezes para obtenção da FLO.



Figura 7 - Filtragem em filtro Whatman de microfibras de vidro com auxílio de vácuo para separação das frações livres da matéria orgânica

Para obtenção das frações húmicas, o resíduo obtido depois da retirada da FLL e FLO, foram agitadas com 50 mL de NaOH (0,1 M) por 24 h. Após a agitação a mistura foi centrifugada para separar a fração extraível em solução no NaOH. Foram realizadas extrações repetidas até o que a solução não apresentasse mais cor, para garantir que nenhuma MO potencialmente extraível ficasse no resíduo. Os extraíveis (EX) foram acidificados a pH 1-2, com solução HF:HCl na proporção de 3:1, respectivamente, para remoção de silicatos que ocasionalmente não decantaram

após a centrifugação e permaneceram em solução (SCHNITZER; KHAN, 1972). Após esta etapa os extratos foram submetidos à diálise (membranas com poros de 6-8 kD) para remoção de sais e ácidos e posteriormente a liofilização para armazenamento. Esses extratos purificados continham as antigas frações ácidos húmicos e fúlvicos. Para a obtenção da fração RES, foram adicionados às amostras 35 mL de solução de HF (1M) mais HCl concentrado até a mistura atingir o pH 1,0. Após isso, as misturas foram agitadas por 24 h e centrifugadas, sendo esse processo repetido por sete vezes afim de que a fração mineral seja destruída e consequentemente a matéria orgânica do resíduo purificada (SCHELLEKENS et al., 2013). Após este tratamento ácido, as amostras também foram dialisadas e liofilizadas. O esquema geral do fracionamento físico e das análises realizadas em cada fração está representado na Figura 8.

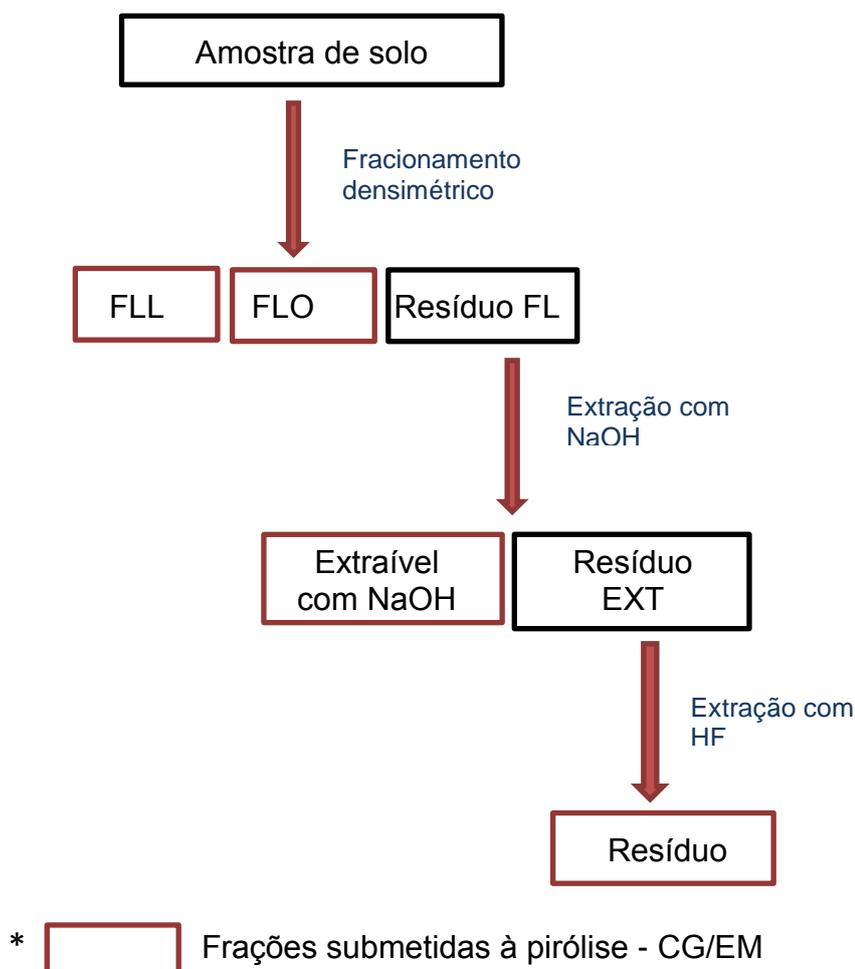


Figura 8 - Esquema de fracionamento da matéria orgânica utilizado no trabalho.

#### 4.5.4 Carbono e Nitrogênio (C e N)

A determinação de carbono e nitrogênio total foi realizada nas amostras de solo inteiro e nas frações da MOS (FLL, FLO, EXT e RES) em analisador elementar CNOH pertencente ao laboratório de Ecologia Isotópica, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP).

#### 4.5.5 Composição molecular - pirólise-CG/EM

Para o estudo da composição e estrutura molecular da MOS do horizonte A húmico, a técnica da pirólise-CG/EM foi utilizada (Figura 3). Segundo Moldoveanu (1998) a pirólise consiste na degradação de um material por meio da energia térmica na ausência de oxigênio. Este processo resulta em um conjunto de moléculas menores, que são separadas por meio da cromatografia gasosa e posteriormente identificados pela espectroscopia de massas, gerando pirogramas específicos (Figura 9).

O equipamento utilizado no Departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP é um pirolisador modelo PY-3030S do tipo “single-shot” (pirolise da amostra em uma única vez) conectado a um sistema CG/EM modelo QP2010 (Frontier Laboratories LTD) (Figura 10) com hélio como gás de carregamento. A injeção T do GC (Split 1:20) e a interface GC/EM foram aquecidos de 50 a 320°C (mantidos por 10 min) em 7°C min<sup>-1</sup>. A coluna utilizada foi da marca Restek Rtx-5MS 0.25 µm, 0.25 mm de diâmetro e 30 m de comprimento. A temperatura de pirólise foi de 600 °C, e a variação *m/z* detectada pelo EM foi de 45–600.

As FLL, FLO, EXT e RES (Figura 7) foram analisadas por meio da pirólise. Para isso, todas estas frações foram previamente maceradas e homogeneizadas, garantindo a representatividade dos resultados, já que apenas cerca de 1% do material é necessário para análise. De todos os pirogramas (Figura 9) gerados foram escolhidos aproximadamente quatro de cada fração para identificação detalhada. A escolha teve como critério a diferença entre o padrão de picos do pirograma. Os padrões mais diferentes entre si dentro de cada fração foram eleitos, na tentativa de identificar o maior número de moléculas diferentes possível. Todos os picos visíveis no pirograma total (% TIC) foram identificados, resultando em aproximadamente 1000 diferentes produtos de pirolise. A identificação utilizou a biblioteca NIST'14 e, também, algumas listas de identificação já publicadas, como

Schellekens et al. (2012), Buurman et al. (2007), Buurman e Roscoe (2011), e González-Peréz et al. (2014).

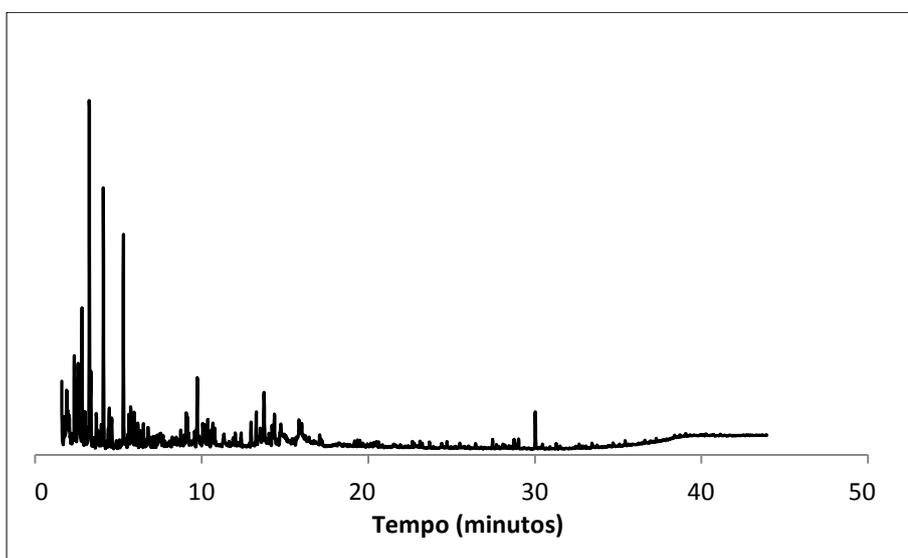


Figura 9 - Cromatograma (também chamado de pirograma) gerado a partir da pirólise da fração extraível (EXT) da amostra de solo do horizonte A4 de LH1

Ao todo, 166 produtos foram quantificados. Para quantificação, os seguintes critérios foram adotados para a escolha dos produtos: i) dominância em intensidade do pico no cromatograma; ii) produtos derivados de BC pois eles estão relacionados as hipóteses do trabalho; iii) produtos que se mostraram exclusivos de algumas frações. Ainda assim, alguns compostos escolhidos nesta primeira etapa não foram quantificadas pois apresentaram problemas como por exemplo o ácido graxo C<sub>12</sub> (FA12), que não foi quantificado na maioria das amostras pois seu *m/z* e sua posição no cromatograma foi a mesma que levoglucosan. No caso de isômeros, o pico de maior intensidade foi escolhido para quantificação. Quando não havia diferença significativa de intensidade entre isômeros, todos foram quantificados. As áreas dos picos individuais foram transformadas em porcentagem em relação à área total, representada pela soma de todos os produtos quantificados.

Os produtos de pirólise quantificados (Apêndice B) foram agrupados de acordo com sua origem provável e similaridade química em: *n*-alcanos, *n*-alcenos, ácidos graxos, outros alifáticos, aromáticos, produtos de lignina, fenóis, poliaromáticos, benzofuranos, compostos nitrogenados, produtos derivados de polissacarídeos, poliaromáticos e terpenos (MARQUES et. al., 2015; BUURMAN; ROSCOE, 2011). Esta classificação auxilia para posterior organização e tratamento estatístico dos dados, além de, sobretudo, facilitar na identificação da origem dos

compostos. O grupo dos poliaromáticos, por exemplo, indica a ocorrência de incêndios na área estudada (GONZÁLEZ-PEREZ et al., 2014; KNICKER, 2011).

Em seguida, procedeu-se a análise estatística fatorial, inicialmente com todos os produtos de pirólise (169) e todas as amostras e frações analisadas (108), para verificar as principais características e diferenças entre frações. Após isso, realizou-se análises fatoriais separadamente para cada fração (27 amostras, compreendendo os três perfis), a fim de verificar as possíveis diferenças entre Latossolos húmicos e não húmicos.



Figura 10 - Sistema pirólise – CG/EM do Departamento de Ciência do Solo ESALQ/USP. Pirolisador indicado pela seta, abaixo o sistema acoplado de CG/EM e controle de temperatura



## 5 RESULTADOS

### 5.1 Morfologia dos perfis

Os Latossolos húmicos estudados são muito profundos, fortemente drenados e apresentam horizonte A hiperdesenvolvido (125 cm para LH1 e 160 cm para LH2; Apêndice A; Figura 11), evidenciando sua função como reserva de carbono orgânico (ANDRADE et al., 2005). O Latossolo não húmico (LNH) está situado na mesma superfície geomórfica dos demais perfis e também é profundo e acentuadamente drenado, com horizonte A moderado de 40 cm. Todos os perfis com horizonte A húmico apresentaram estrutura granular muito pequena e grumosa nos subhorizontes A1, influência dos maiores teores de matéria orgânica e da maior atividade biológica. Nos horizontes B e A mais profundos (como A4, A5 e A6), predominam blocos subangulares médios, de grau moderado a fraco, que se desfazem em granular, forte, muito pequena.

Observou-se a presença de fragmentos de carvões distribuídos ao longo dos perfis, bem como duas faixas com concentração de carvões que variaram em tamanho nas profundidades de 60-75 cm e 200-210 cm em LH1, 55- 70 cm e 130-145 cm para LH2 e 70-90 cm e de 110-140 cm para LNH. Um esquema indicativo da profundidade dos perfis e suas respectivas faixas/linhas de carvões encontra-se na Figura 12.

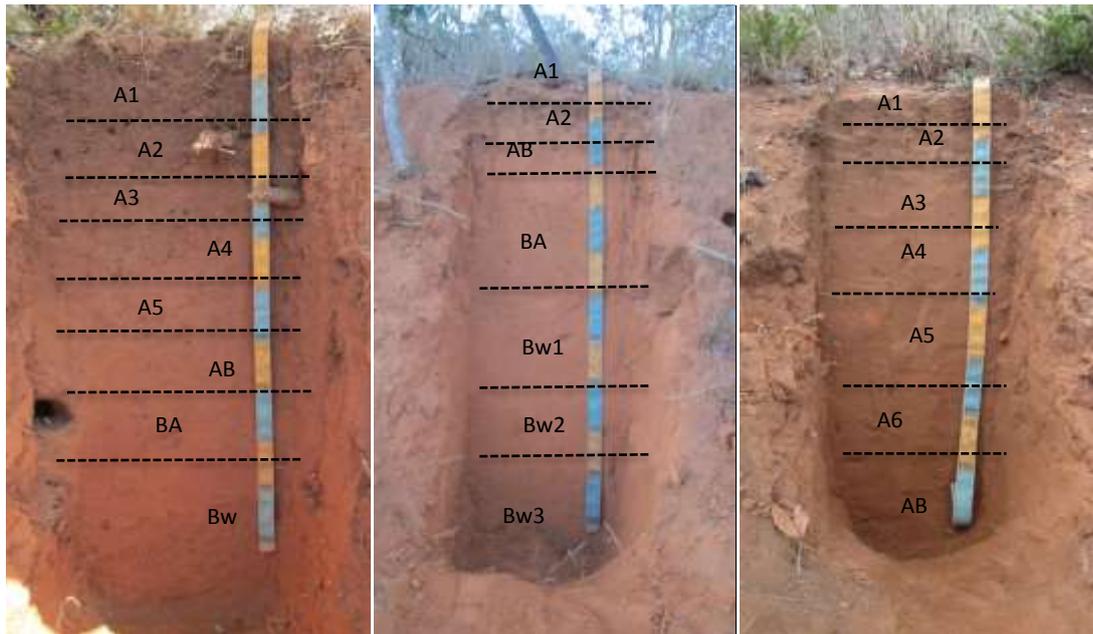


Figura 11 - Perfis utilizados para o estudo: LH1 (à esquerda) LH2 (à direita) e LNH (ao centro)

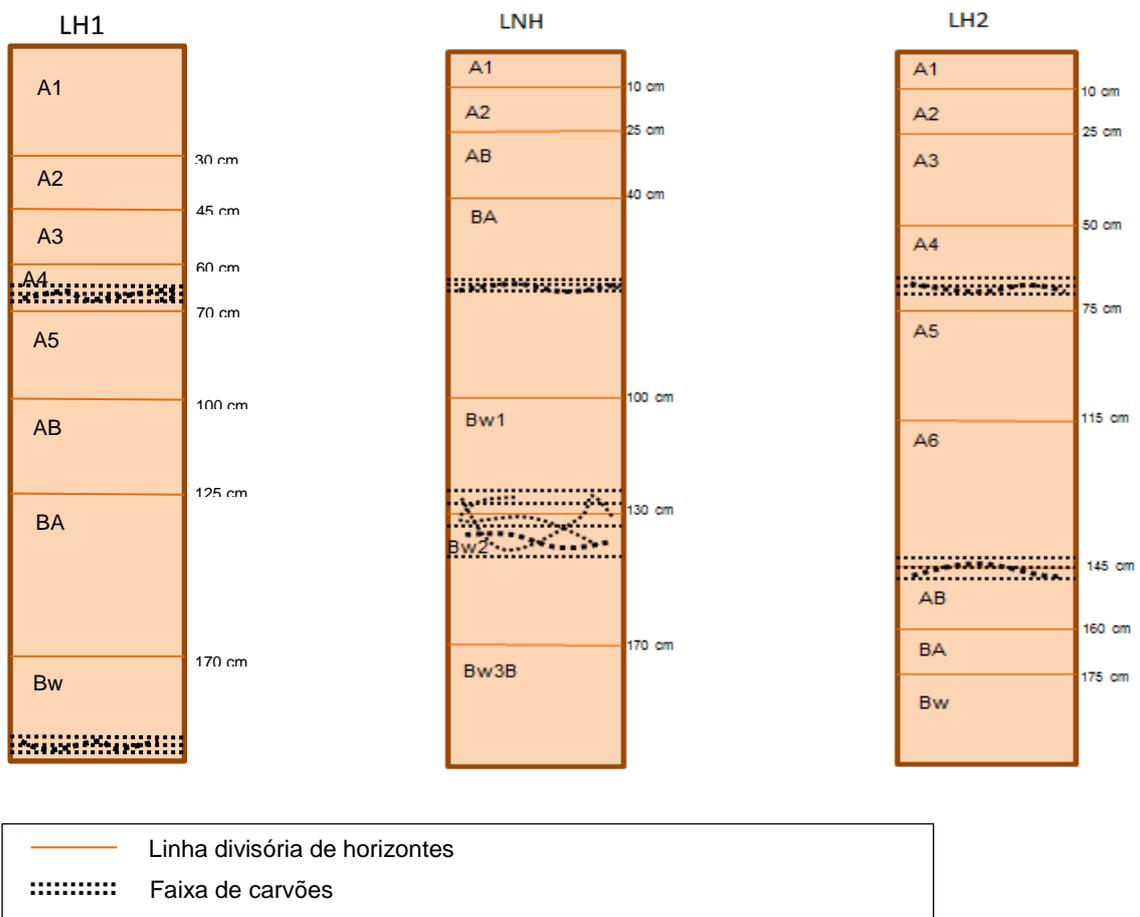


Figura 12 - Localização das linhas de carvão nos perfis estudados (LH1, LH2 e LHN)

Marques (2009) e Calegari (2008) dataram fragmentos de carvão das duas linhas de LH1 e encontraram idades de 1760+-25 e 7060+-30 anos para as linhas mais próxima à superfície e mais profunda, respectivamente. As datações realizadas neste trabalho para as faixas de carvão dos outros perfis foram de 2100+-30 anos BP e 6800+-30 anos para LH2 e 3690+-30 anos BP e 8640+-30 anos BP para LNH, também nas faixas mais superficial e mais profunda, respectivamente.

Altos conteúdos de carvão em alguns horizontes do solo, ou em faixas a determinadas profundidades, como encontrados neste trabalho, indicam que houve incêndios mais severos durante alguns períodos, provavelmente indicando períodos mais secos (SALDARRIGA; WEST, 1986; PESSENDA et al 2004). Muitas vezes a maior ocorrência de carvões em determinadas áreas também pode estar relacionada à presença de vegetação arbórea mais densa (DEMEYER et al., 2001) . Segundo Pessenda et al. (2004), conteúdos significativos de carvões a profundidades de 150-210 cm em perfis de solo do estado de São Paulo e Minas Gerais, estão relacionados a ocorrência de paleoincêndios durante o Holoceno Médio. Gouveia et al. (1999) no estado de São Paulo e Silva e Vidal Torrado (1999) para solos da região do sul de Minas Gerais também encontraram linhas de carvão com idades semelhantes aquelas encontradas para os perfis estudados neste trabalho, e da mesma forma, afirmaram estar relacionadas com a ocorrência maior de incêndios em períodos climáticos mais secos no Holoceno Médio (PESSENDA et al., 1996, 2004). Estes períodos mais secos ocorreram, sobretudo, na região central do Brasil (MG, MT, MS, GO) onde a ausência e/ou redução de vestígios de ocupação humana nestas regiões no período citado, é mais um fato que reforça a existência destes períodos mais secos (ARAÚJO et al., 2003). Dessa forma, a idade das duas linhas de carvão encontradas nos perfis estudados, apoiam a idéia de dois eventos mais secos durante o Holoceno.

Linhas de carvão em solos tem sido interpretadas de diversas formas, incluindo as hipóteses de soterramento por colúvios, queimas de raízes em solos muito porosos, caminhamento e acomodação por gravidade e soterramento por remonte biológico causado pela fauna do solo (MIKLÓS et al., 1992; BOULET et al., 1995; GOUVEIA; PESSENDA, 2000). A ocorrência destas linhas de carvão nos solos por remonte biológico seletivo de solo oriundo de horizontes mais profundos para a superfície, causado principalmente por térmitas e formigas, foi descrita por Gouveia; Pessenda (2000), e essas ocorrências, segundo Gouveia et al (1999) e Schaefer

(2001), tem ocorrido durante um considerável período de tempo, provavelmente desde a origem das superfícies de aplanamento em que se encontram a maioria dos latossolos do Cerrado. As superfícies mais antigas, associadas às velhas chapadas como vem a ser o caso deste estudo, poderiam ser terciárias ou mesmo pós-cretáceas (VALADÃO, 2008; SAADI, 2013) e, assim, teria-se alguns milhões a dezenas de milhões de anos de bioturbação contínua nesses solos.

Além das faixas, grande quantidade de fragmentos de carvões, com dimensões centimétricas a submilimétricas, dispersos entre e dentro dos agregados e finamente divididos na matriz do solo foram observados (Figura 13). O conteúdo de carvões maiores que 2 mm quantificado em todos os horizontes dos perfis estudados está ilustrado na Figura 14. Além disso, a frequência de fragmentos de carvões na matriz de solo estimada nas seções delgadas está disposta na Tabela 1. Em LH1 as quantidades de carvões >2 mm variaram de 17 a 1,8 g/10 kg, para o perfil LH2, os valores variaram de 7,13 a 0,31 g/10 kg de solo; para LNH variaram de 4,7 a 0,13 g/10 kg de solo (Figura 14). Estes conteúdos estão em concordância com os encontrados por Marques (2009) e Gouveia et al (1999) em solos sob vegetação de cerrado. É possível observar para todos os perfis que os maiores valores de carvões observados geralmente encontram-se nas profundidades correspondentes ao horizonte A1, que representa a entrada atual de carvões advindos da superfície, e aos horizontes que contêm faixas de carvão (como A4 e Bw de LH1, A4 de LH2, BA e Bw1 de LNH). Outra observação é que, LH1 contém em média, maiores valores de carvão por massa de solo, LH2 valores intermediários e LNH os menores valores observados. Na frequência calculada com base nas seções delgadas, LNH também possui os menores valores de ocorrência de carvões, o que pode ser visualizado nas fotomicrografias (Figura 13). Menores quantidades de carvões podem indicar menor ocorrência de incêndios, ou menor quantidade de espécies arbóreas na microrregião do perfil, ou maior decomposição de carvões nessas porções do solo (BENTO GONÇALVEZ et al., 2012).

Além disso, nos horizontes húmicos a degradação de carvões via fragmentação é evidente (Figura 15), o que indica, juntamente com os elevados conteúdos de carvão encontrados no solo (Figura 13 e Tabela 1) a importância da contribuição de carvões para a formação da horizonte A húmico, corroborando os resultados de Silva e Vidal Torrado (2001) e Calegari (2008).

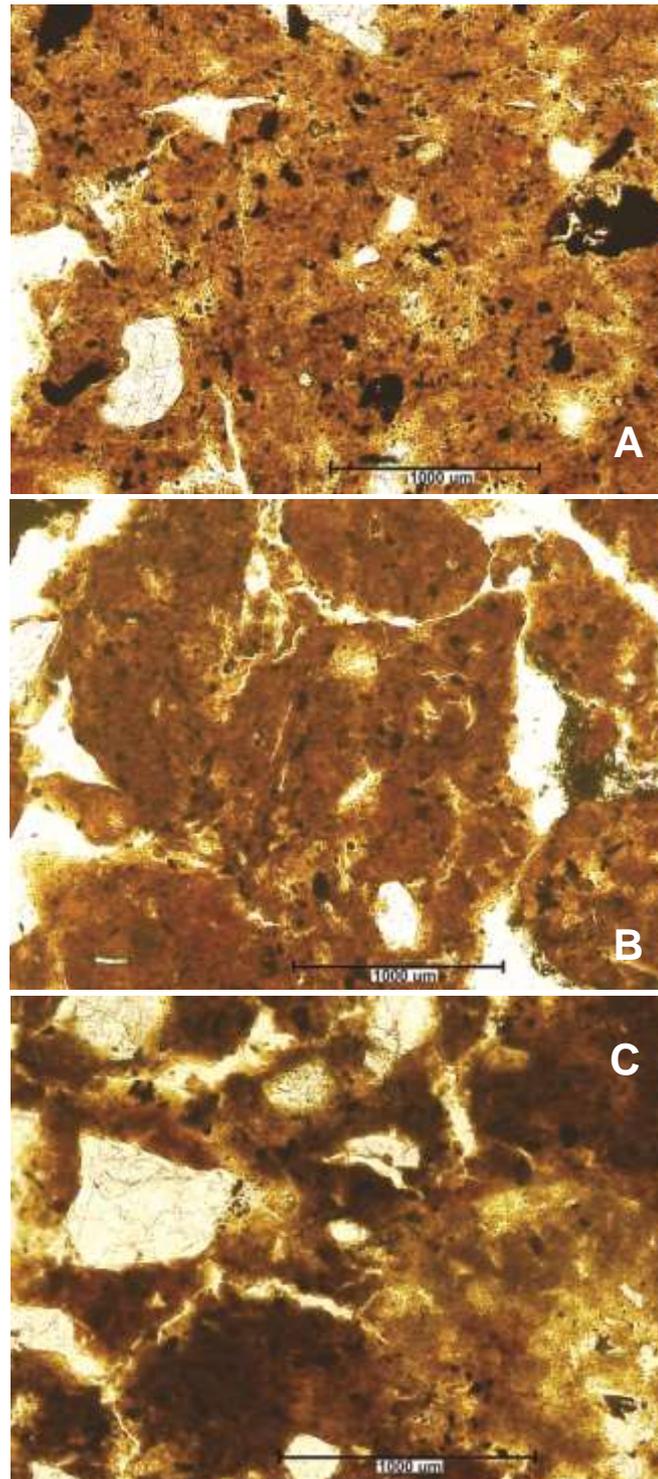


Figura 13 - Fotomicrografias sob grande magnificações de seções delgadas com grande quantidade de fragmentos de carvão finamente divididos e dispersos na matriz do horizonte A1 de LH1 (foto A), A1 de LH2 (foto B) e em menor ocorrência no A1 de LNH (foto C)

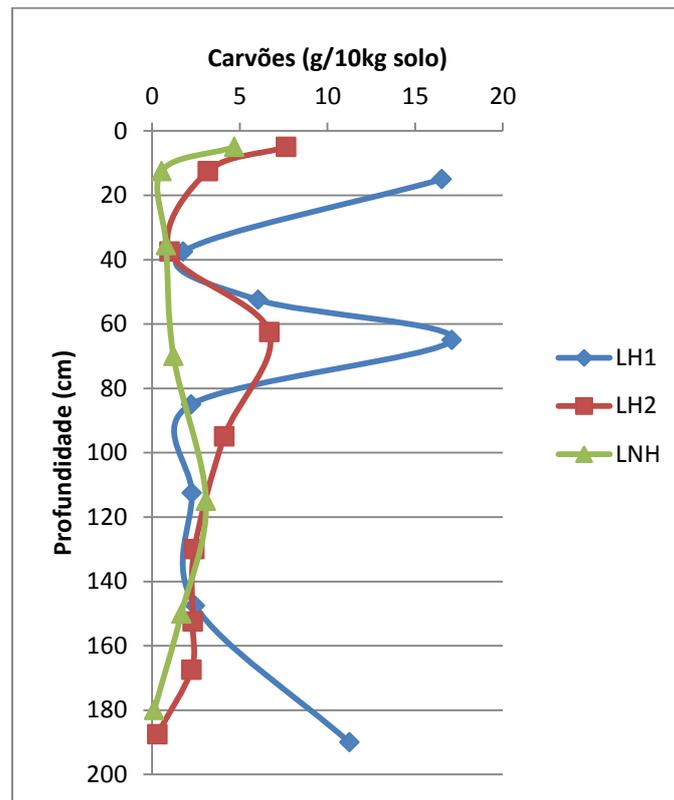


Figura 14. - Quantidade de carvões >2mm por massa de solo de acordo com a profundidade, para os três perfis estudados

Tabela 1 - Frequência de ocorrência de fragmentos de carvões, estimada com base na área ocupada na matriz do solo, em seções delgadas de horizontes selecionados.

Horizonte	Profundidade amostrada (cm)	Frequência Média (%)
<b>LH1</b>		
A1	5-15	8,2
A2	25-35	8,1
A4	60-70	7,6
AB	105-115	6,8
Bw	195-205	8,5
<b>LH2</b>		
A1	10-20	8,4
A5	75-85	5,4
A6	130-140	8,4
<b>LNH</b>		
A1/A2	5-15	6,3
BA	65-75	5,4
Bw1	105-115	2,6
Bw3	170-175	1,4

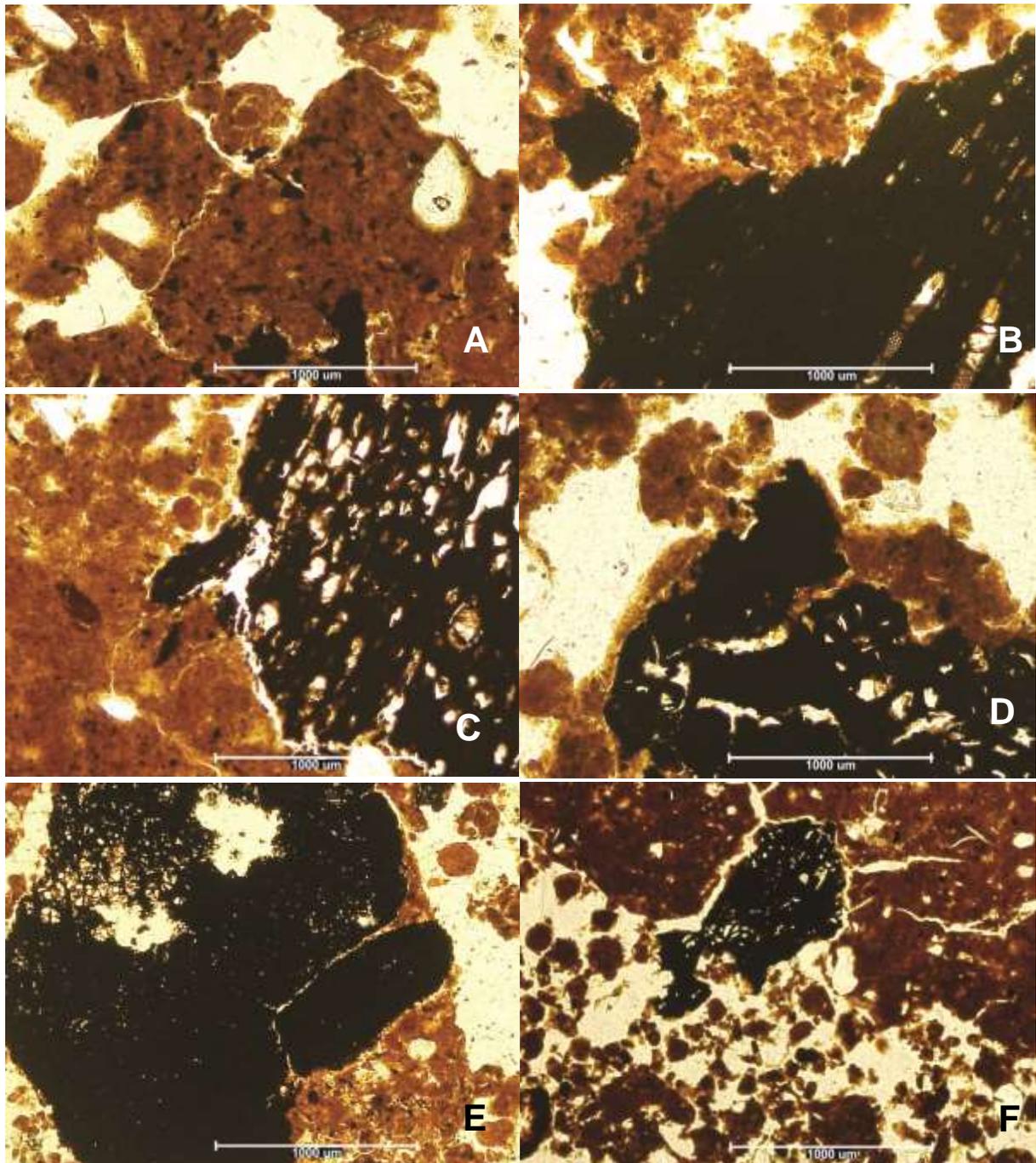


Figura 15 - Fotomicrografias da fragmentação de carvões presentes em LH1 e LH2 (a) e (b) detalhe do processo de decomposição de carvões via fragmentação de pedaços maiores no horizonte A1 de LH1; note-se a grande quantidade de fragmentos muito pequenos de carvão (opacos em luz incidente) disseminados na matriz argilosa dos agregados; (c) detalhe do processo de fragmentação de carvão presente no horizonte AB de LH1. (d) processo de fragmentação em carvão do horizonte A5 de LH2; (e) Fragmentação de carvão presente no horizonte A1 de LH1; (f) carvão que sofreu ruptura no horizonte A1 de LH2

Outra ocorrência morfológica marcante observada foram manchas com material mais avermelhado nos horizontes A brunos dos Latossolos húmicos (Figura 16), bem como pedotúbulos de comprimentos variáveis e diâmetros médios de 0,2 cm. O Latossolo não húmico também apresentou pedotúbulos abundantes. Além da escala macromorfológica, a presença abundante de agregados, poros e preenchimentos de origem biológica é muito evidente no exame micromorfológico nos três perfis estudados (Figuras 18 e 19). Estas observações são evidências do intenso e longo processo de bioturbação (SILVA; VIDAL TORRADO, 2001) que ocorre nesses solos, provavelmente desde a origem da velha superfície geomórfica terciária em que se encontram, e reforçam a hipótese de soterramento e remanejamento do carvão holocênico pelo remonte biológico e da contribuição da fauna edáfica para a formação do horizonte húmico em solos sob vegetação de cerrado conforme proposto por Silva e Vidal Torrado (2001) e Calegari (2008).

Além disso, vários trabalhos também atestam a existência da atividade biológica e sua importância para a formação de Latossolos (MIKLÓS et al. 1992, SHAEFER, 2001; REATTO et al. 2009). Reatto et al. (2009), por exemplo, identificou vários tipos de estrutura granular em diferentes Latossolos na região central de Minas Gerais, e estes tipos não tiveram relação com suas diferenças mineralógicas ou físico-químicas, mas sim com a ação biológica ao longo dos anos nestes solos. Segundo Ferreira et al. (2009) os térmitas estão amplamente disseminados nas áreas de clima tropical úmido e semi-úmido, com maiores populações em solos sob vegetação de cerrado, o que está de acordo com as evidências encontradas nestes estudo. Com isto os térmitas seriam um dos principais agentes responsáveis pela homogeneização do perfil, através da intensa movimentação de materiais entre horizontes (MIKLÓS, 1992; SCHAETZEL; ANDERSON, 2005). Embora não tenha sido possível identificar os agentes biológicos específicos responsáveis pelos poros e preenchimentos biológicos observados nos perfis estudados, a presença de muitas raízes e cupinzeiros é evidente na área (Figura 17).

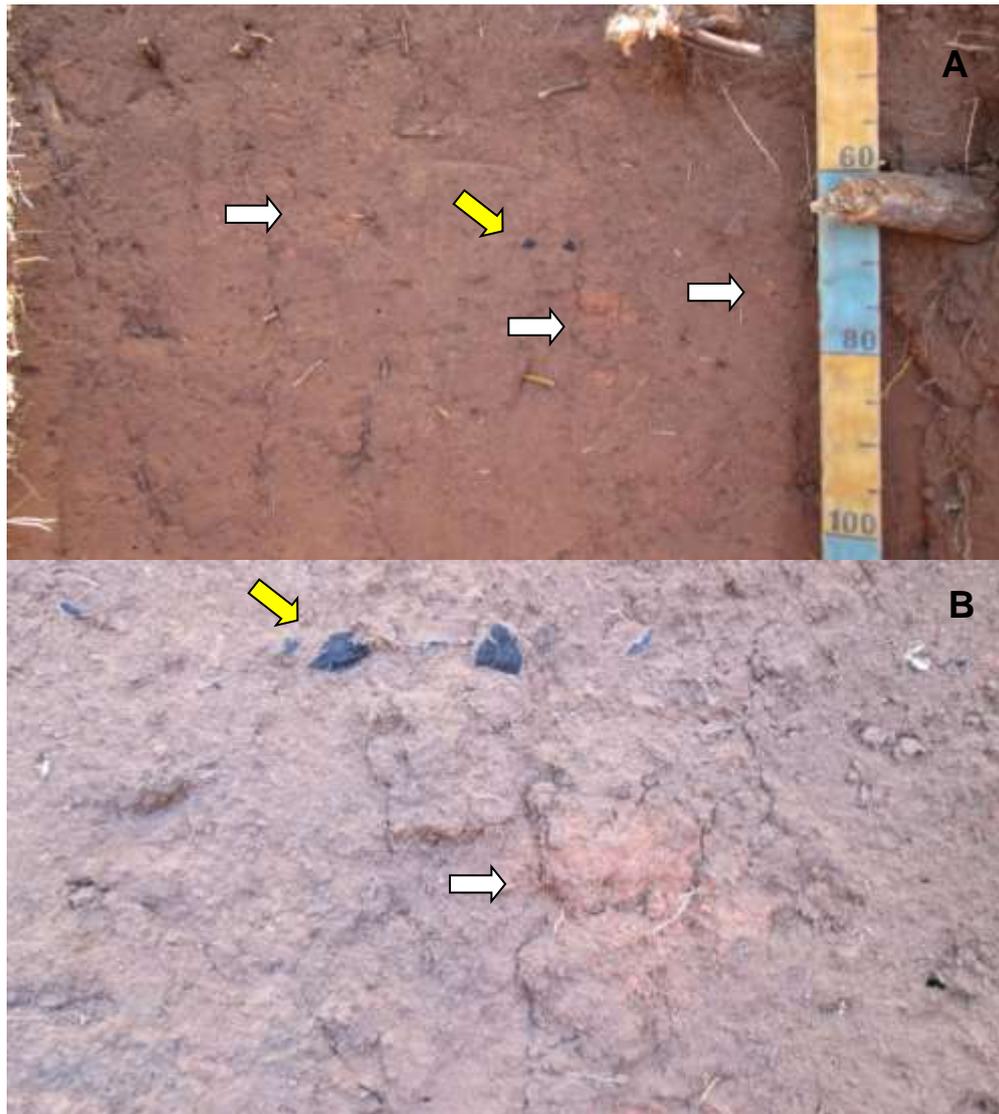


Figura 16 - Manchas avermelhadas (seta indicativa branca) e linhas de carvão (seta indicativa amarela) no horizonte A de Latossolo húmico (LH1) no município de Grão Mogol – MG. Foto B mostra em detalhe fragmentos de carvão e manchas da foto A.



Figura 17 - Cupinzeiro da área de estudo de LH1 em Grão Mogol – MG

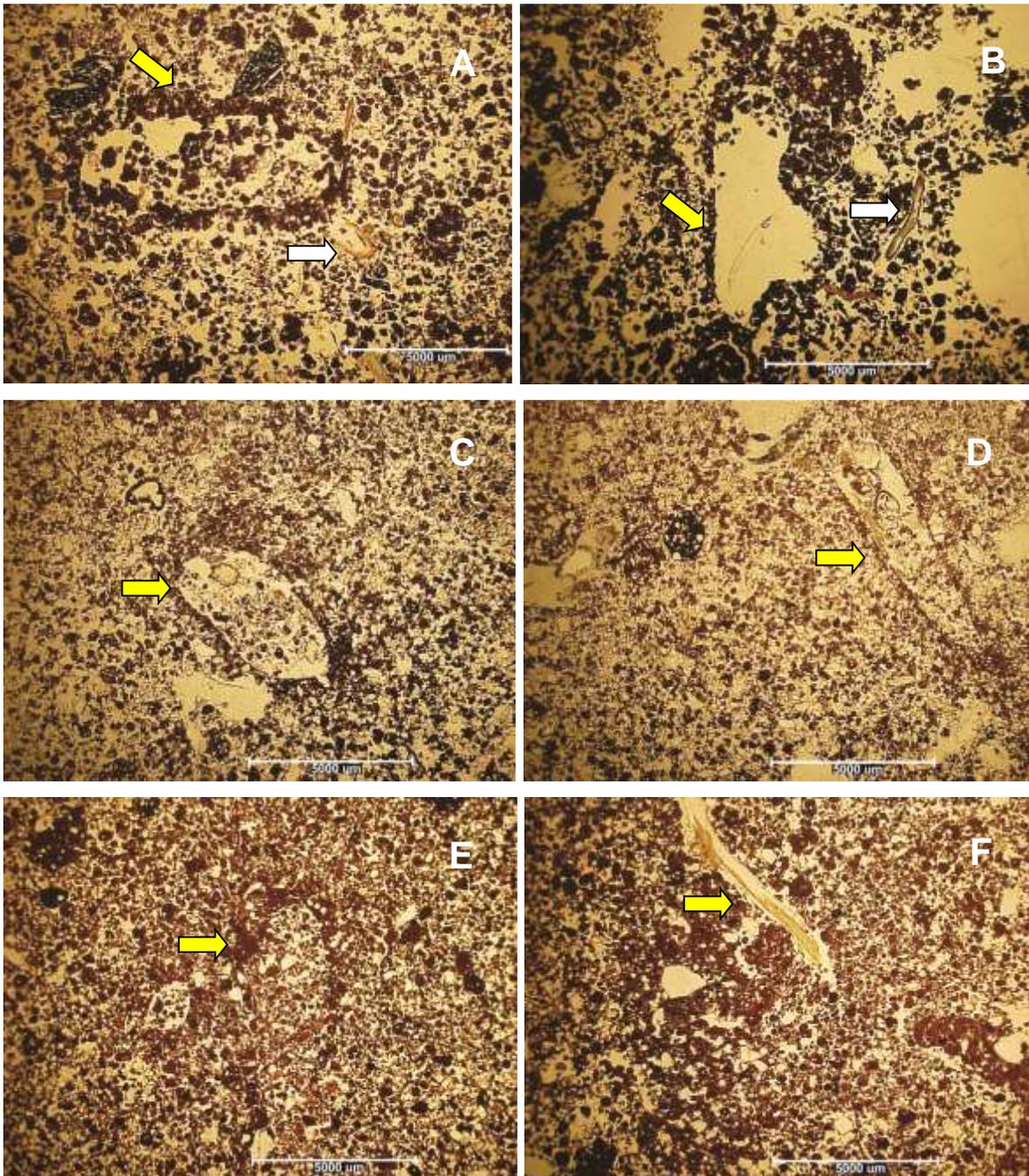


Figura 18 - Fotomicrografias evidenciando a intensa atividade biológica nos horizontes dos perfis estudados (A) preenchimento solto e contínuo de canais biológicos (seta indicativa amarela) em horizonte A1 de LH1; nota-se que as paredes possuem a matriz mais condensada, devido a atividade biológica no momento da confecção do canal; atividade radicular destacada pela seta indicativa branca; (B) canal de origem biológica (seta indicativa amarela) parcialmente preenchido na extremidade e atividade radicular (seta indicativa branca) no horizonte A1 de LH1, (C) e (D) canal de origem biológica com preenchimento solto e descontínuo (setas indicativas amarelas) em A1 de LN; (E) canal biológicos com preenchimento solto e contínuo (seta indicativa amarela) em horizonte AB de LH1; (F) atividade radicular e formação de canal em horizonte A5 de LH2. Nota-se em todas as fotomicrografias a trama enáulica típica de Latossolos

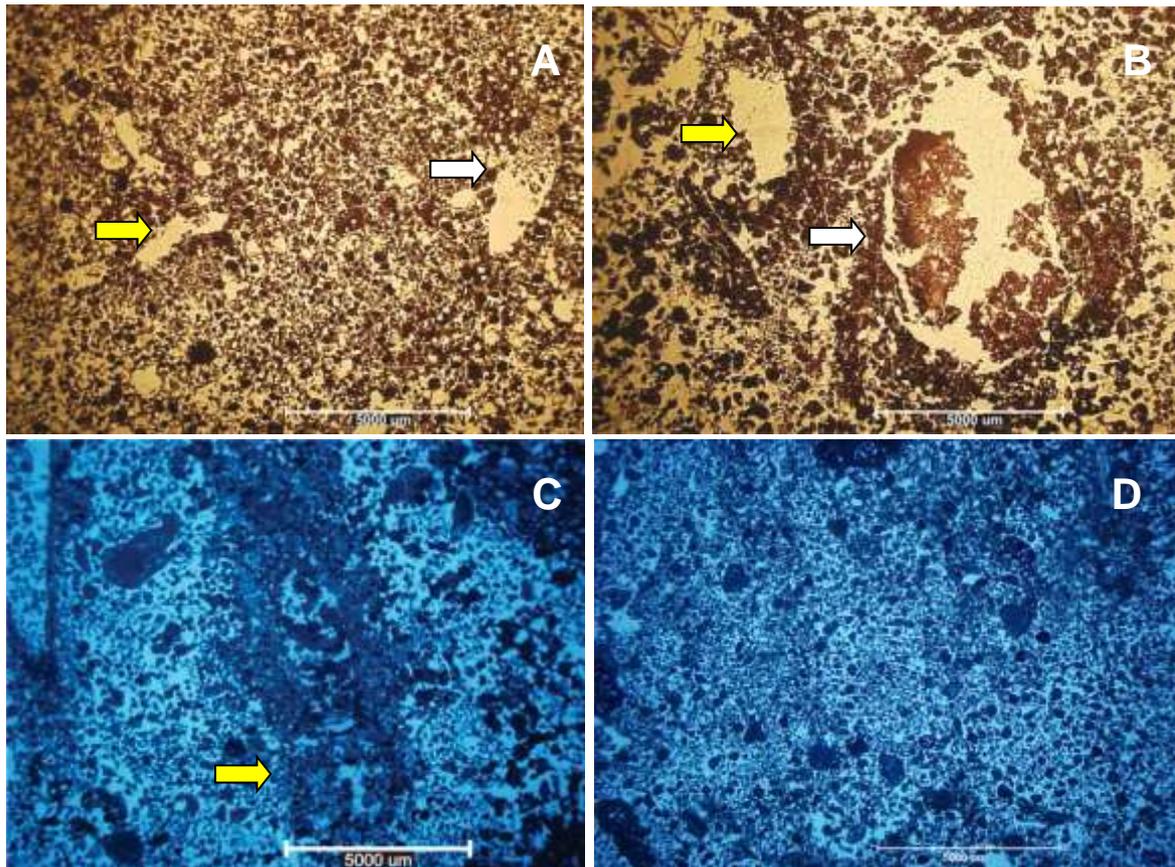


Figura 19 - Fotomicrografias evidenciando a intensa atividade biológica nos horizontes dos perfis; canal biológico (seta amarela) e início preenchimento solto e contínuo de canal biológico (seta indicativa branca) em horizonte A6 de LH2 (A) e A1 de LH1 (B); nota-se que as paredes possuem a matriz mais condensada, devido à atividade biológica no momento da confecção do canal; canal biológico (seta indicativa amarela) com preenchimento solto e contínuo, note-se novamente a matriz mais condensada nas paredes (foto sob luz ultravioleta); microagregação e porosidade intensa, resultados da atividade biológica, em horizonte Bw1 de LNH (D)

## 5.2 Atributos físicos e químicos

De acordo com os dados granulométricos (Tabela 2) e com a descrição morfológica apresentada no apêndice A, LH1 e LH2 tem textura muito argilosa, enquanto LNH textura argilosa. LNH apresentou valores de argila um pouco mais baixos que os LHs (em torno a 50% contra 60-65% respectivamente). A variação dos teores de argila deve estar associada à diversidade do substrato de rochas metamórficas em que a cobertura pedimentar se assenta. Embora haja esta diferença entre os teores de argila entre os perfis, isto não representa um problema para a comparação destes perfis entre si, pois Marques (2009) e Calegari (2008) caracterizaram vários Latossolos húmicos distribuídos em todo Brasil, com valores

de argila variando entre 314 a 704 g/kg (textura média a muito argilosa) e de cores vermelha escura a amarela (2,5 YR a 10 YR). Assim, a ocorrência de Latossolos húmicos não está condicionada à uma faixa restrita de quantidade de argila ou cor. Além disso, a quantidade de argila influencia a quantidade de matéria orgânica presente, já que esta pode ser retida e/ou protegida por interações com os minerais de argila, mas não seus aspectos qualitativos e/ou moleculares, que é o enfoque deste estudo (BUURMAN, P. com. pess.). Desta forma, a escolha de um perfil de referência situado na mesma superfície geomórfica e, portanto, formado sob as mesmas condições climáticas dos demais, mesmo com menores quantidades de argila, se justifica.

Tabela 2 Dados de granulometria e cor para os solos estudados na região de Grão Mogol-MG

<b>Hz</b>	<b>areia</b>	<b>silte</b>	<b>Argila</b>	<b>silte/argila</b>
cm		g/kg		
<b>LH1</b>				
<b>A1</b> (0-30)	33,56	7,51	58,93	0,13
<b>A2</b> (30-45)	31,13	6,01	62,86	0,10
<b>A3</b> (45-60)	30,69	6,83	62,48	0,11
<b>A4</b> (60-75)	28,70	5,60	65,70	0,09
<b>A5</b> (75-100)	26,60	8,83	64,57	0,14
<b>AB</b> (100-125)	26,50	7,60	65,90	0,12
<b>BA</b> (125-170)	26,30	7,70	66,00	0,12
<b>Bw</b> (170 <sup>+</sup> )	24,90	6,40	68,70	0,09
<b>LH2</b>				
<b>A1</b> (0-10)	37,67	6,93	55,40	0,13
<b>A2</b> (10-25)	34,83	8,07	57,10	0,14
<b>A3</b> (25-50)	30,46	6,50	63,04	0,10
<b>A4</b> (50-75)	29,91	6,88	63,21	0,11
<b>A5</b> (75-115)	30,07	5,52	64,41	0,09
<b>A6</b> (115-140)	32,63	1,56	65,81	0,02
<b>AB</b> (140-160)	31,88	2,50	65,62	0,04
<b>BA</b> (160-175)	29,6	2,78	67,62	0,04
<b>Bw</b> (175 <sup>+</sup> )	29,48	3,45	67,07	0,05
<b>LNH</b>				
<b>A1</b> (0-10)	64,1	3,36	33,54	0,10
<b>A2</b> (10-25)	62,97	3,64	34,40	0,11
<b>AB</b> (25-40)	54,99	1,95	43,06	0,05
<b>BA</b> (40-100)	53,73	1,91	44,36	0,04
<b>Bw1</b> (100-130)	51,82	2,09	46,09	0,05
<b>Bw2</b> (130-170)	53,56	1,33	45,11	0,03
<b>Bw3</b> (175 <sup>+</sup> )	46,45	3,36	50,19	0,07

Tabela 3 - Atributos químicos dos perfis de Latossolo estudados na Região de Grão Mogol – MG

Hz	pH H2O	pH KCl	P	MO	Al <sup>+3</sup>	H+Al	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	SB	CTCe	CTC pH7	Ativid. Argila	V%	m%
cm			mg/kg	g/kg					cmolc/kg							
<b>LH1</b>																
<b>A1 (0-30)</b>	4,4	4,2	2,1	61,3	2,73	10,06	0,07	0,02	0,07	0,03	0,19	2,92	10,25	17,39	1,8	93,6
<b>A2 (30-45)</b>	4,6	4,0	1,0	46,5	2,40	9,08	0,04	0,04	0,02	0,00	0,10	2,50	9,19	14,61	1,1	95,9
<b>A3 (45-60)</b>	4,5	4,0	0,4	42,4	2,01	7,86	0,02	0,02	0,00	0,00	0,05	2,06	7,91	12,65	0,6	97,8
<b>A4 (60-75)</b>	4,6	4,1	0,4	34,7	1,78	7,08	0,02	0,02	0,00	0,00	0,04	1,82	7,12	10,83	0,5	97,9
<b>A5 (75-100)</b>	4,4	4,2	0,4	30,6	1,45	6,06	0,02	0,02	0,00	0,00	0,04	1,49	6,01	9,44	0,6	97,4
<b>AB (100-125)</b>	4,3	4,2	0,3	25,5	1,11	5,18	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	1,14	5,21	7,90	0,5	97,7
<b>BA (125-170)</b>	4,4	4,3	0,2	21,4	0,85	4,44	0,02	0,01	0,00	0,00	0,03	0,88	4,47	6,77	0,7	96,5
<b>Bw (170+)</b>	4,6	4,4	0,2	17,9	0,5	2,86	0,05	0,05	0,00	0,00	0,10	0,59	2,96	4,30	3,2	83,8
<b>LH2</b>																
<b>A1 (0-10)</b>	4,5	3,9	1,7	46,5	1,97	7,06	0,07	0,03	0,12	0,05	0,26	2,23	7,32	13,92	3,6	88,2
<b>A2 (10-25)</b>	4,5	4,0	0,9	43,4	1,95	5,50	0,17	0,19	0,00	0,02	0,37	2,32	5,87	12,83	6,4	83,9
<b>A3 (25-50)</b>	4,7	4,1	0,6	37,3	1,54	6,66	0,05	0,06	0,00	0,00	0,11	1,65	6,77	9,32	1,6	93,4
<b>A4 (50-75)</b>	4,8	4,2	0,5	31,7	1,34	6,62	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	1,37	6,65	10,71	0,5	97,5
<b>A5 (75-115)</b>	4,8	4,3	0,4	27,6	0,98	5,86	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	1,01	5,88	10,33	0,4	97,5
<b>A6 (115-140)</b>	4,9	4,3	0,5	27,1	0,87	5,34	0,01	0,03	0,00	0,00	0,04	0,91	5,38	8,94	0,7	96,9
<b>AB (160-175)</b>	5,0	4,4	0,4	22,5	0,66	4,26	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,69	4,29	8,19	0,6	96,0
<b>BA (160-175)</b>	5,0	4,4	0,4	17,4	0,48	4,06	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,51	4,09	6,34	0,7	94,5
<b>Bw (175+)</b>	5,1	4,6	0,4	11,7	0,19	3,66	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,22	3,69	6,09	0,5	87,3
<b>LNH</b>																
<b>A1 (0-10)</b>	4,9	4,2	2,3	32,6	1,07	3,18	0,35	0,02	0,21	0,09	0,66	1,64	3,84	12,65	17,1	69,4
<b>A2(10-25)</b>	4,6	4,1	1,1	25,5	1,04	3,84	0,04	0,02	0,01	0,05	0,12	1,16	3,96	11,30	2,9	89,9
<b>AB (25-40)</b>	4,8	4,2	0,6	18,4	0,71	3,14	0,02	0,02	0,00	0,00	0,04	0,75	3,18	9,19	1,2	94,9
<b>BA (40-100)</b>	5,0	4,4	0,6	17,4	0,47	2,62	0,01	0,03	0,00	0,00	0,04	0,51	2,66	7,16	1,6	91,6
<b>Bw1 (100-130)</b>	5,0	4,5	0,5	13,3	0,28	3,06	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,30	3,08	5,78	0,8	91,8
<b>Bw2 (130-170)</b>	5,1	4,7	0,4	10,2	0,13	2,22	0,09	0,16	0,00	0,00	0,25	0,38	2,47	6,84	10,1	34,3
<b>Bw3 (170+)</b>	5,4	5,2	0,5	9,7	0,04	1,36	0,01	0,05	0,00	0,00	0,06	0,10	1,42	4,92	4,4	38,7

Os atributos químicos dos Latossolos estudados são mostrados na Tabela 3. Todos os perfis estudados são fortemente ácidos e saturados por alumínio trocável, com valores de saturação por alumínio, em geral, superiores a 85%. Embora situados em uma antiga superfície de aplanamento os latossolos estudados não são caracterizados como ácidos, pois os valores de  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  são menores do que 5,0. Isto pode estar ligado ao equilíbrio alcançado pela sílica, devido à ciclagem de silício sobre um substrato com certa quantidade de quartzo e outros silicatos primários oriundos da litologia local, e por meio do aporte de sílica biogênica (fitólitos) o que permitiria uma entrada de silício no sistema suficiente para estabilizar parte dos minerais 1:1 (ALEXANDRE et al., 1997; CONLEY, 2002). Os valores de  $\text{CTC}_e$ ,  $\text{CTC}_t$  e SB também foram baixos, sendo mais elevados apenas nos horizontes A que possuem mais matéria orgânica, responsável pelo maior fornecimento de bases trocáveis e pelo aumento na superfície de troca; em profundidade os cátions básicos tem valor muito baixo ou nulo. Estes parâmetros (CTC e SB) têm valores mais baixos em LNH, devido à menor quantidade de argila neste perfil. Os teores de matéria orgânica variaram de 61,3 g/kg a 22,5 g/kg nos horizontes A dos LHs, o que, juntamente com a espessura (total de 125 cm em LH1 e 160 cm em LH2) e teor de argila permitiu confirmar a existência do horizonte A húmico nestes solos. No horizonte A (40 cm) de LNH, a MO variou de 32,6 a 17,4 g/kg. Todos os perfis possuem caráter distrófico ( $V\% < 50$ ), baixa atividade de argila ( $T_a < 27 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ ) e possuem relações silte/argila menores do que 0,6 (EMBRAPA, 2013; Tabela 1), evidenciando o alto grau de lixiviação destes solos e enquadrando-os com os demais atributos na ordem Latossolo.

## 5.2 Conteúdo de C e N no solo e frações de matéria orgânica

Os conteúdos de C encontrados no solo inteiro ( $C_t$ ) e em cada fração estão apresentados na Tabela 4. De modo geral, a fração resíduo foi a de maior participação no C total, seguida dos extratos, da FLL e da FLO. Maiores detalhes de acordo com a fração são comentados em seguida.

Quanto às frações livres, na FLL foi possível observar fragmentos de carvões, além de materiais frescos, como pequenas raízes. O material da FLO, por outro lado, era mais particulado e pequeno e havia também elevada presença de fragmentos de carvão, quando comparado com a FLL (Figura 20). Isto esta de

acordo com Roscoe e Machado (2002) os quais afirmam de modo geral a FLO possui maior grau de decomposição do que a FLL.

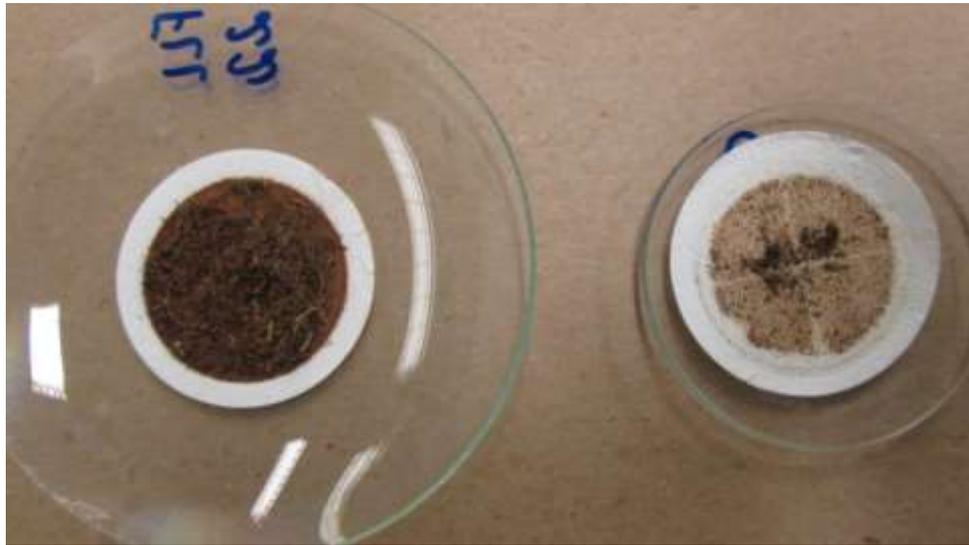


Figura 20 - Fração leve livre (à esquerda) e fração leve oclusa (à direita) do horizonte A de LNH

Além disso, pode-se dizer que no geral, a quantidade de matéria orgânica presente nas FLL foi bem maior que aquela presente na FLO (Figura 20; Tabela 4). Houve grande dificuldade de romper os microagregados de Latossolos, que eram visíveis no fundo do Bequer mesmo após utilizar potência ultrassônica maior que a recomendada pelo método (BUURMAN; ROSCOE, 2011).

Esta baixa quantidade de MO presente na FLO pode ser explicada pelo fato de que Latossolos possuem bem menos macroagregados (agregados secundários e terciários) que são aqueles que possuem maior quantidade de MO menos decomposta (que ainda é caracterizada como FLO) em seu interior (OADES; WATERS, 1991). Vradjolak e Sposito (2002) estudando a hierarquia de agregação em Latossolos brasileiros também verificaram que a quantidade de macroagregados, que contém matéria orgânica menos decomposta em seu interior, com chances de ainda se caracterizar como fração livre, é muito pequena. Segundo estes autores, a maioria dos agregados (mais de 90%) dos horizontes estudados são microagregados menores do que 50  $\mu\text{m}$  (o que também se verifica neste trabalho, como nas figuras 17 e 18) que continham muitas vezes um núcleo de matéria orgânica altamente decomposta e sem características estruturais.

Foi observado a elevada participação da fração resíduo na porcentagem de C total (Tabela 4), sendo a principal componente do  $C_t$ . Constatou-se também que a participação desta fração no  $C_t$  aumenta com a profundidade. Isto está de acordo

com Eusterhues et al. (2003), que encontraram uma variação da participação da fração resíduo de 19% na superfície até 94% em horizontes subsuperficiais de Podzols e Cambisols em ambientes frios, e Marques et al. (2015) em Latossolos húmicos do Brasil, que atribuíram este fato a menor saturação dos sítios adsortivos dos minerais em profundidade. Além disso, observa-se que embora a participação relativa dos RES aumente com a profundidade, sua quantidade absoluta (g/g solo) diminui, o que também está de acordo com Eusterhues et al. (2003) e Singh e Jones (2014).

A fração extraível foi a segunda maior em participação em relação ao Ct, o que difere de Von Lützow et al. (2009) e Marques et al. (2015) que afirmaram ser os extratos o principal componente do Ct do solo. No entanto, é possível que existam diferenças quanto à fração predominante dependendo do tipo de solo e bioma estudados. Marques et al (2015) que também estudaram o perfil LH1 não encontraram participação tão grande dos RES (variou de 30 a 54% do Ct), no entanto é importante ressaltar que as coletas de amostras realizadas por estes autores, não foram feitas nos horizontes mais profundos, onde a participação dos RES é máxima.

Portanto, se por um lado, nos LHs a oclusão não pode ser considerada um mecanismo de retenção da MOS de alta significância, sugere-se que a recalcitrância causada pela ligação química da matéria orgânica com minerais da fração argila é um mecanismo importante nestes solos.

Tabela 4 - Carbono total<sup>a</sup> e participação percentual de C em relação ao C total<sup>b</sup> de cada fração da matéria orgânica

Hz	FLL	FLO	EXT	RES	BULK
<b>LH1</b>					
<b>A1</b>	13,4	1,1	29,4	56,2	3,7
<b>A2</b>	8,9	0,9	35,8	54,5	2,5
<b>A3</b>	6,3	0,6	26,9	66,2	2,2
<b>A4</b>	6,3	0,4	27,3	65,9	1,9
<b>A5</b>	4,1	0,2	28,6	67,1	1,5
<b>AB</b>	4,5	0,7	27,3	67,5	1,2
<b>BA</b>	4,1	0,5	20,2	75,2	1,1
<b>Bw</b>	6,7	0,4	16,6	76,4	0,8
<b>LH2</b>					
<b>A1 0-2</b>	35,2	1,8	26,6	36,4	4,0
<b>A1 2-10</b>	17,0	0,4	23,2	59,3	2,6
<b>A1</b>	17,4	0,8	29,4	52,4	2,5
<b>A2</b>	13,6	0,6	26,1	59,7	2,6
<b>A3</b>	6,3	0,3	24,9	68,5	2,0
<b>A4</b>	4,3	0,3	29,6	65,7	1,6
<b>A5</b>	3,8	0,0	23,0	73,2	1,3
<b>A6</b>	3,3	5,8	22,6	68,3	1,4
<b>AB</b>	6,0	0,0	19,8	74,1	1,0
<b>BA</b>	5,8	0,0	12,8	81,4	0,8
<b>Bw</b>	4,2	0,0	11,6	84,2	0,6
<b>LNH</b>					
<b>A1 0-2</b>	22,8	0,5	19,6	57,1	1,8
<b>A1 2-10</b>	17,3	0,6	19,6	62,4	1,4
<b>A2</b>	16,8	0,7	20,2	62,3	1,1
<b>AB</b>	7,7	0,3	16,9	75,1	0,8
<b>BA</b>	5,3	0,3	21,3	73,1	0,7
<b>Bw1</b>	6,7	0,4	12,0	80,9	0,5
<b>Bw2</b>	4,4	0,3	12,2	83,0	0,4
<b>Bw3</b>	2,2	0,0	9,4	88,4	0,3

<sup>a</sup>Valores obtidos pela análise em analisador elementar das amostras de solo; <sup>b</sup>Valores calculados com base na porcentagem representada pelo carbono da fração (obtida em analisador elementar, exceto da fração RES que foi obtido por diferença) em relação ao carbono do solo inteiro.

No que diz respeito às relações C/N encontradas, ilustradas na Tabela 5, podemos afirmar, quanto às diferenças gerais entre as frações, que os EXT possuem as menores relações C/N (cujos valores variaram de 13,2 a 23,3) e, portanto esta é a fração mais decomposta. Logo em seguida temos a fração RES que apresenta valores levemente maiores que a fração EXT, e bem menores que as frações leves, variando de 12,4 a 23,3. Isto pode indicar que: i) a matéria orgânica adsorvida aos minerais e/ou aquela que é apolar e, portanto inextraível por NaOH, é

também altamente decomposta (MANZONI et al., 2010; MANZONI et al., 2008); e/ou ii) há elevada adsorção de compostos ricos em N nas superfícies minerais, conforme atesta Kleber et al. (2007). A FLL e FLO possuem valores semelhantes (de 25,4 a 64,6 para FLL e 23,9 a 79,3 para FLO), que aumentam com a profundidade, provavelmente devido a maior participação de carvões, que possuem elevado conteúdo de C (KNICKER, 2008) em horizontes mais profundos. Para RES e EXT não há uma tendência clara com relação à profundidade. Também é possível observar que há uma variação maior de valores entre as FLL e FLO nos diferentes horizontes, o que não ocorre com os RES e EXT. Isto pode ser devido ao efeito da decomposição que parece anular possíveis diferenças composicionais na entrada de material fresco.

Além disso, outra observação importante é que há uma diferença nos valores obtidos para os diferentes perfis. LNH possui valores de C/N em média menores do que os LHs para a fração RES, EXT e também para o solo inteiro (TFSA), o que indica que a MO destas frações e do solo como um todo é mais decomposta em LNH, e/ou tem menor contribuição de BC, o qual possui alta relação C/N e C/H (KNICKER, 2008).

Tabela 5 - Relações C/N das frações da MO e do solo inteiro (TFSA)

Hz	FLL	FLO	EX	RES	SOLO
<b>LH1</b>					
A1	36,1	36,9	16,7	19,1	20,9
A2	41,0	40,7	17,8	19,4	20,7
A3	41,9	42,3	19,3	19,5	21,7
A4	52,3	45,4	21,0	19,4	22,1
A5	46,1	77,5	19,9	21,0	21,1
AB	39,2	57,8	20,2	21,0	21,5
BA	58,3	79,3	18,7	19,2	20,9
Bw	58,2	63,9	19,1	19,6	19,7
<b>LH2</b>					
A1 <sub>0-2</sub>	25,7	36,7	16,9	16,2	19,9
A1 <sub>2-10</sub>	32,7	27,3	14,5	15,0	18,2
A1	30,3	34,6	15,9	17,0	19,0
A2	30,1	34,4	16,3	18,4	20,2
A3	40,1	35,0	18,1	19,9	20,3
A4	42,5	39,2	22,3	21,0	21,7
A5	46,4	42,5	21,1	21,2	22,9
A6	46,2	45,4	23,3	20,5	17,1
AB	59,1	--	20,6	23,3	24,1
BA	64,6	--	20,4	21,7	21,7
Bw	55,3	--	16,4	19,1	20,9
<b>LNH</b>					
A1 <sub>0-2</sub>	25,4	23,9	13,2	12,4	15,9
A1 <sub>2-10</sub>	25,8	24,8	12,9	13,2	15,9
A2	24,5	21,2	13,6	13,8	15,9
AB	35,0	22,6	13,8	16,1	17,6
BA	35,6	32,1	17,7	19,6	19,4
Bw1	47,3	39,6	17,8	18,7	20,1
Bw2	58,8	32,0	16,8	17,9	19,0
Bw3	37,8	--	14,5	14,2	16,2

\* --- não havia material suficiente para análise.

## 5.2 Pirólise-CG/EM da MOS

### 5.2.1 Composição geral das frações da MOS

Aproximadamente 1000 produtos de pirólise foram identificados nas quatro frações da matéria orgânica estudadas (FLL, FLO, EX e RES) e os compostos encontrados foram agrupados em: compostos alifáticos (*n*-alkanes, *n*-alkenes, ácidos graxos, metil-cetonas, álcoois e outros alifáticos), compostos nitrogenados, produtos de polissacarídeos, produtos de ligninas, compostos aromáticos, poliaromáticos (PAH), compostos fenólicos, benzofuranos, phtalatos, terpenos,

compostos contendo enxofre e compostos contendo sílica. Moléculas e grupos representativos foram escolhidos para quantificação e posterior análise fatorial. Para esta escolha levou-se em consideração a importância do produto em relação a sua abundância em TIC e como marcador de origem (por ex. fogo – PAH; Material vegetal fresco – ligninas). No total foram escolhidos 167 produtos para quantificação, os quais encontram-se no Apêndice B. A participação relativa de compostos quantificados em cada grupo em relação ao TIC e de acordo com a fração apresenta-se na Tabela 6. Segue-se abaixo uma breve descrição dos grupos químicos quantificados, sendo que algumas fórmulas estruturais de representantes de cada grupo são ilustradas no Apêndice C.

**Alcanos e Alcenos:** Este grupo constitui-se de compostos de cadeia aberta constituídos de C e H, podendo ser ramificados ou não. 150 alcanos e alcenos foram identificados, mas somente aqueles de cadeia simples foram utilizados para quantificação, com comprimentos de 9 a 34 carbonos para alcanos e 9 a 29 para alcenos. A origem destes componentes tem sido atribuída à ceras epicuticulares de folhas de vegetais superiores, quando possuem comprimento longo de cadeia ( $C_{27}$ - $C_{33}$ ) e dominância dos homólogos ímpares; quando possuem cadeias médias ( $C_{26}$ - $C_{18}$ ) a curtas ( $<C_{18}$ ), sua origem pode ser a partir de: cutans e suberans de tecidos vegetais cuticulares ou suberans de raízes (TEGELAAR et al., 1995; NIEROP, 1998); a decomposição de alifáticos maiores e/ou compostos sintetizados pela microbiota (BUURMAN et al., 2006; SUÁREZ-ABLENDA et al., 2011); ou quebra alifáticos maiores pelo fogo (WIESENBERG et al., 2009). Grande parte dos alcanos e alcenos identificados estavam na fração RES.

**Ácidos Graxos:** São compostos que possuem um grupo carboxila ligado a cadeias alifáticas. Foram identificados ácidos graxos de comprimentos variando entre  $C_5$  a  $C_{22}$ , sendo que todos eles foram quantificados, com exceção daqueles que coincidem com o tempo de retenção dos levoaçucars (ácido graxo  $C_{12}$  e  $C_{13}$ ), que possuem os mesmos  $m/z$  valores dos ácidos graxos, o que pode gerar erros na quantificação. A origem mais comum atribuída a estes compostos é a partir de tecidos radiculares (NIEROP, 1998), mas também podem ter origem microbiana, quando possuem menores comprimentos de cadeia (HUANG et al., 1998).

**Ligninas:** Este conjunto de compostos constitui-se principalmente dos metoxifenóis: siringil, guaiacil e *p*-hidroxifenol, e suas variações, os quais são as unidades construtoras do polímero lignina. 29 ligninas foram identificadas, das quais

17 foram quantificadas. A presença deste grupo denota a presença de vegetais superiores, que possuem ligninas em sua composição. A fração com maior contribuição de ligninas, tanto em participação de compostos quantificados em TIC, quanto em número de compostos identificados, foi a FLL.

**Aromáticos:** Inclui os compostos que possuem não mais que um anel aromático em sua composição, os mais abundantes são benzeno e tolueno. 129 produtos aromáticos foram identificados, e destes, 11 foram quantificados. A origem deste grupo é diversa, pode ser atribuída à quebra de moléculas poliaromáticas (MARQUES et al., 2015), pirólise de proteínas (CHIAVARI; GALLETI, 1992) e combustão incompleta (KAAL et al., 2008). Possuíram ampla participação na FLO.

**Compostos nitrogenados:** são todos aqueles que possuem o elemento nitrogênio em suas moléculas. 123 produtos nitrogenados foram identificados e 20 deles foram quantificados. Dentre os compostos mais comuns estão piridine, pirrole, diketopiperazine, diketodipirrole e acetamida. A origem destes compostos também é diversa, podendo ser atribuída à pirólise de proteínas vegetais ou microbianas (NIEROP et al., 2005); pirólise de quitina (NIEROP et al., 2005); e proteínas alteradas pelo fogo (KNICKER, 2008). A fração EXT e RES foram as que apresentaram maior contribuição deste grupo.

**Benzofuranos:** A estrutura deste grupo de compostos constitui-se da fusão de um anel benzeno e furano. Sua origem é comumente atribuída à celulose parcialmente queimada (PASTOROVA et al., 1994). Cinco benzofuranos foram identificados e três deles quantificados.

**Polissacarídeos:** Este grupo de compostos engloba todos aqueles derivados de carboidratos, com diversas origens. Os levoaçúcares, por exemplo, tem sua origem atribuída ao material lignocelulósico, e, portanto, a vegetais (POUWELS et al., 1989), já furanos e furanonas mais frequentemente são atribuídos a MO de origem microbiana na MOS (BUURMAN; ROSCOE, 2010; SUÁREZ-ABLENDA et al., 2011). 80 produtos de pirólise de polissacarídeos foram identificados e dez deles quantificados.

**Fenólicos:** São os compostos que possuem fenol em sua estrutura. Sua origem pode ser atribuída a proteínas (VAN HEEMST et al., 1999) e ligninas (NIEROP et al., 2005). Três fenólicos foram escolhidos para quantificação de 28 moléculas identificadas deste grupo.

Poliaromáticos (PAH): Este grupo constitui-se de moléculas com dois ou mais anéis aromáticos. Embora sua origem possa ser atribuída a reações de desidratação ocorridas com moléculas não condensadas durante o processo de pirólise analítica (DERENNE; TU, 2015), estes compostos tem sido mais frequentemente associados à MOS afetada pelo fogo (KAAL et al., 2008; KNICKER, 2008; KNICKER et al., 2011; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2014). 154 PAH foram identificados, incluindo moléculas do tipo bifenil e PAH de 2 a 5 anéis. Destes, 25 foram quantificados.

Terpenos: São substâncias naturais ou metabólitos secundários produzidos sobretudo por plantas, podendo ser encontrados também em alguns microorganismos e animais. 28 terpenos foram identificados, e apenas um deles, do tipo triterpeno, foi quantificado neste estudo.

Tabela 6 - Participação percentual média (em %TIC) de cada grupo de compostos nas diferentes frações da MOS

<b>Grupo</b>	<b>FLL</b>	<b>FLO</b>	<b>EXT</b>	<b>RES</b>
Alcanos	5,98	4,68	1,72	13,75
Alcenos	7,50	4,84	1,67	12,78
Ácidos graxos	2,22	1,56	0,63	0,55
Outros alifáticos	0,50	4,60	2,67	1,90
Ligninas	8,88	4,56	0,67	2,43
Aromáticos	15,23	33,83	14,38	14,46
Benzofuranos	0,82	1,33	0,67	0,46
Nitrogenados	8,13	7,69	17,70	10,80
Polissacarídeos	29,98	17,42	53,15	33,79
Fenólicos	15,78	12,36	3,50	4,90
Poliaromáticos	4,91	7,11	3,21	4,16
Triterpenos	0,07	0,03	0,00	0,03

Maiores detalhes da composição das diferentes frações da MOS, e de suas diferenças entre os perfis estudados, encontram-se nas próximas seções.

### **5.2.2 Tendências gerais – Composição das frações e Dinâmica da decomposição**

Para verificar as diferenças composicionais gerais entre as frações estudadas, realizou-se uma análise fatorial com todos os compostos quantificados e todas as amostras submetidas à pirólise. Nesta análise os quatro primeiros fatores explicaram 60,0 % da variação total dos dados, enquanto os dois primeiros fatores explicam 40,3 % da variação (Figura 21 e Figura 22).

Observa-se no diagrama de scores (Figura 21B), que o fator 1 (F1) separa a fração resíduo (escores positivos) da fração extraível com NaOH (escores negativos), já o fator (F2) separa sobretudo as frações livres (escores positivos) das frações extraíveis e resíduos (escores negativos). A FLO fica entre materiais da fração leve livre, com maiores valores de scores e da fração extraível e resíduos, com baixos valores de scores. No diagrama do Fator 3 (F3) x fator 4 (F4), F3 promove uma clara separação entre a FLO, que possui scores positivos, das outras frações. Apenas algumas amostras da FLL também possuem escores positivos (A5 LH2; A5 LH1; AB LH1). Os EXT se concentram sob valores muito baixos de escores em F3, negativos ou nulos. Com scores negativos estão a maior parte dos RES e algumas amostras da FLL. Algumas amostras mostraram comportamento diferente quando comparadas a outras da mesma fração. No diagrama F1xF2, as amostras do horizonte A1 da subcamada 0-2 cm de LNH da fração RES e de 0-2 cm de A1 de LH2 da fração EXT apresentaram comportamento um pouco diferente (escores positivos em F2) dos demais RES e EXT, respectivamente (escores negativos em F2). A amostra Bw1 de LH2 também apresenta comportamento diferenciado das outras frações leves oclusas, aproximando-se dos resíduos. Para entender as principais diferenças entre as frações, observa-se o diagrama de loadings com a distribuição dos compostos.

Na figura 21A observa-se que alifáticos e alguns dos PAHs tem altos loadings positivos em F1, enquanto que a maioria dos compostos nitrogenados e polissacarídeos (exceto Ps69, Ps55, Ps38, Ps17, Ps13, que possuem alto peso molecular) tem loadings negativos em F1. A união de polissacarídeos, sobretudo do tipo furano e de baixo peso molecular e moléculas que contém nitrogênio, tem sido atribuída a material microbiano (BUURMAN, ROSCOE, 2011; SUÁREZ-ABLENDA et al., 2013; MARQUES et al., 2015). Isto, pois a atividade dos microorganismos no solo leva a despolimerização de biopolímeros vegetais, sintetizando estruturas nitrogenadas e polissacarídeos menores e mais solúveis por oxidação, para constituição de sua biomassa, ou como subproduto das reações de degradação (HUANG et al., 1998; KLEBER et al., 2014). Observando o diagrama de scores, o enriquecimento seletivo destes compostos ocorre na fração extraível com NaOH. Compostos nitrogenados e polissacarídeos oxidados geralmente possuem grupos nitrila, carboxílicos, carbonílicos ou alcóolicos que permitem ionização sob elevados valores de pH como ocorre na extração com NaOH e, portanto, constituem a maior

parte desta fração (KLEBER et al., 2014). Os produtos nitrogenados naftaleno carbonitrila (N112), benzeneacetonitrila (N61) e indole (N78) possuem loadings positivos em F1, diferente da maioria dos nitrogenados que possuem loadings negativos em F1. Isto indica que provavelmente, estes compostos possuem outra origem que não a microbiana. Knicker (2008) atribui origem pirogênica a compostos como carbonitrila e benzeneacetonitrila, e Buurman et al (2007) e Nierop et al (2001) incluem indole como material de origem vegetal. Quando se observa o setor positivo de F1 no diagrama de scores, pode-se afirmar que a fração resíduo é rica em produtos alifáticos (loadings positivos em F1), o que está em concordância com outros estudos da fração orgânica insolúvel em NaOH, associada aos minerais do solo (BALDOCK et al. 1992; GRASSET et al., 2009; SCHELLEKENS et al. 2013). Estes componentes podem ser partes de polímeros vegetais não hidrolisáveis como cutâns ou suberans de tecidos vegetais advindos da serapilheira ou raízes (NIEROP et al. 1998; TEGELAAR et al. 1995) ou componentes formados in situ pela atividade da microbiota (GRASSET et al. 2009; LAIRD et al. 2001). No entanto, é difícil dizer se os mesmos são preservados por sua recalcitrância intrínseca ou devido a interações com os minerais de argila (WATTEL-KOEKKOEK et al. 2001).

F2, por outro lado, separa produtos derivados de lignina e ácidos graxos com altos loadings positivos de alifáticos, nitrogenados e polissacarídeos com valores negativos. As ligninas por muito tempo foram consideradas como material recalcitrante no solo, mas atualmente há evidências suficientes que comprovam que não há permanência a longo prazo destes compostos no solo, pois são facilmente decompostos por fungos, sobretudo nas regiões tropicais (KLOTZBÜCHER et al., 2011, SCHELLEKENS et al., 2014). Os ácidos graxos podem ter sua origem a partir de material tipo suberan, de raízes (NIEROP et al., 1998) e tem sido encontrados de forma mais abundante em pirolisados de raízes quando comparados a parte aérea (SCHELLEKENS et al., 2013b). Assim, embora os ácidos graxos possam se originar de muitas fontes biológicas, sua associação com a FLL sugere fonte dominante de raízes. Assim a união destes dois grupos (ligninas e ácidos graxos) sugere material vegetal pouco decomposto explicando os scores positivos da fração leve livre em F2. Os polissacarídeos 2,3-dihidro-5-metilfuran-2-one (Ps13), 4-hidroxi-5,6-dihidro-(2H)-piranone (Ps17; SCHELLEKENS et al., 2012) e 1,4:3,6-dianidro-alfa-glucopiranosose (Ps38) apresentaram comportamento diferente em relação aos outros polissacarídeos, apresentando loadings positivos em F2, juntamente com ácidos

graxos e ligninas, o que sugere uma origem de material vegetal fresco pouco decomposto. A associação da FLL com material vegetal indica que a contribuição de carvões nesta fração é menos proeminente do que a da serapilheira. Com loadings negativos de tem-se o material microbiano (compostos nitrogenados e polissacarídeos) e material associada aos minerais de argila (alifáticos), que representa um estágio mais avançado de decomposição e redução de material fresco. Os loadings positivos dos PAHs PA28, PA34, PA16, PA15 e PA33 sugere que os mesmos estão associados com carvões 'frescos' enquanto que os loadings negativos de PA2 e bifenil (PA11) sugere uma associação com black carbon degradado.

As amostras dos horizontes A1 subcamada 0-2 cm de LNH da fração RES e de A1 subcamada 0-2 cm de LH2 da fração EXT que, como já citado, apresentaram comportamento um pouco diferente (escores positivos em F2) dos demais RES e EXT, respectivamente (escores negativos em F2), provavelmente possuem alta entrada de de material vegetal da serapilheira, conferindo-lhes características semelhantes às frações leves, das quais se aproximam. A amostra Bw1 de LH2 referente a FLO, também apresenta comportamento diferenciado das outras frações leves oclusas, aproximando-se dos resíduos. Isto pode ter ocorrido devido à remoção incompleta da fração livre nesta amostra, levando a provável permanência de carvões. A amostra do horizonte A1 0-2 de LNH da fração RES também apresentou comportamento diferenciado, afastando-se do grupo dos RES. Portanto, estas últimas foram excluídas das análises fatoriais posteriores.

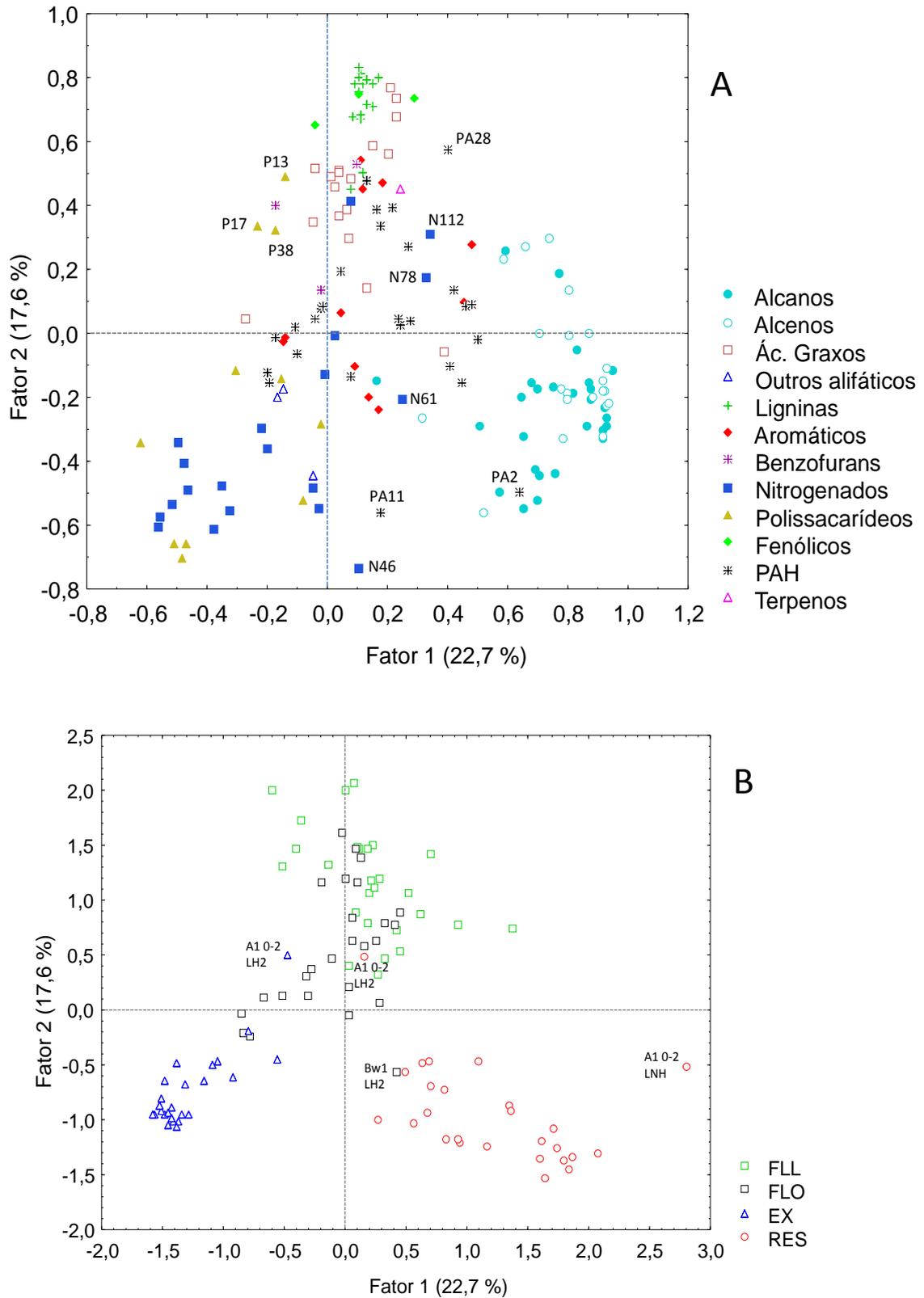


Figura 21 - Diagramas de loadings e scores de F1x2 para todas as frações da MOS estudadas

O diagrama dos loadings de F3 em função de F4 é mostrado na Figura 22. F3 separa, sobretudo, compostos relacionados à ocorrência de fogo com loadings positivos (muitos com valores bem altos entre 0,6 e 0,8), incluindo aromáticos e PAHs (KNICKER, 2008; KAAL et al, 2009; BUURMAN; ROSCOE, 2010), benzonitrile (N38) e 1-naftalenocarbonitrile (N97) (KNICKER, 2008). Produtos com loadings negativos em F3 mostraram loadings mais baixos (menores que 0,6) e estão associados com material que não sofreu queima. Os loadings em F3 indicam que FLO é relativamente enriquecida em BC comparada com as outras frações, o que concorda com os resultados de Buurman e Roscoe (2010) e Marques et al. (2015) que também estudaram a constituição da FLL, FLO e EXT sob solos de cerrado no Brasil. Isto pode ser explicado pelo fato de que no interior de agregados há menor difusão de O<sub>2</sub> e disponibilidade de nutrientes (SIX et al, 2002). Mesmo assim o processo de decomposição continua, no entanto o ambiente desfavorável gera depleção de compostos mais lábeis (polissacarídeos, ligninas) e acúmulo de recalcitrantes (aromáticos e poliaromáticos; ROSCOE et al., 2004; BUURMAN; ROSCOE, 2011). Esta transformação seletiva torna-se muito evidente, pois não há entrada frequente de MO fresca nos agregados, sobretudo no caso de Latossolos, onde a estabilidade dos microagregados é elevada em função da natureza oxídica de suas argilas (OADES; WATERS, 1992; ROSCOE; MACHADO, 2002). Buurman e Roscoe (2011) também cogitam a hipótese de que os PAHs são menos recalcitrantes do que se imaginava, sendo, portanto protegidos pela oclusão e degradados no solo mais rapidamente quando expostos.

Em F4 observa-se que, compostos nitrogenados, especialmente, possuem altos loadings negativos além de alguns aromáticos e PAHs, por exemplo C<sub>1</sub> naftaleno (PA7), 1*H*-inden-1-ona, 2,3-dihidro (In4) e tolueno (Ar2); com loadings positivos tem-se outros PAH e aromáticos como estireno (Ar6), 5-fenil-2-doodenal (Ar121), unidentified PAH (PA120), pyrene (PA80, PA69), alpha-fenil-benzeneacetaldeide (PA18) apresentam loadings positivas. Isto indica que os EXT (scores negativos) são ricos em produtos nitrogenados, como já visto no diagrama F1xF2, e também possuem enriquecimento relativo, sobretudo em superfície (amostras com os loadings mais altos), de tolueno, 2,3-dihidro-inden-1-ona, e C<sub>1</sub> naftaleno. Já a FLO possui enriquecimento relativo de PAH e aromáticos, sobretudo no caso de pyrene (PA80), 5-fenil-doodenal (Ar121), estireno (Ar6) e alfa-fenil-benzeneacetaldeide (PA18).

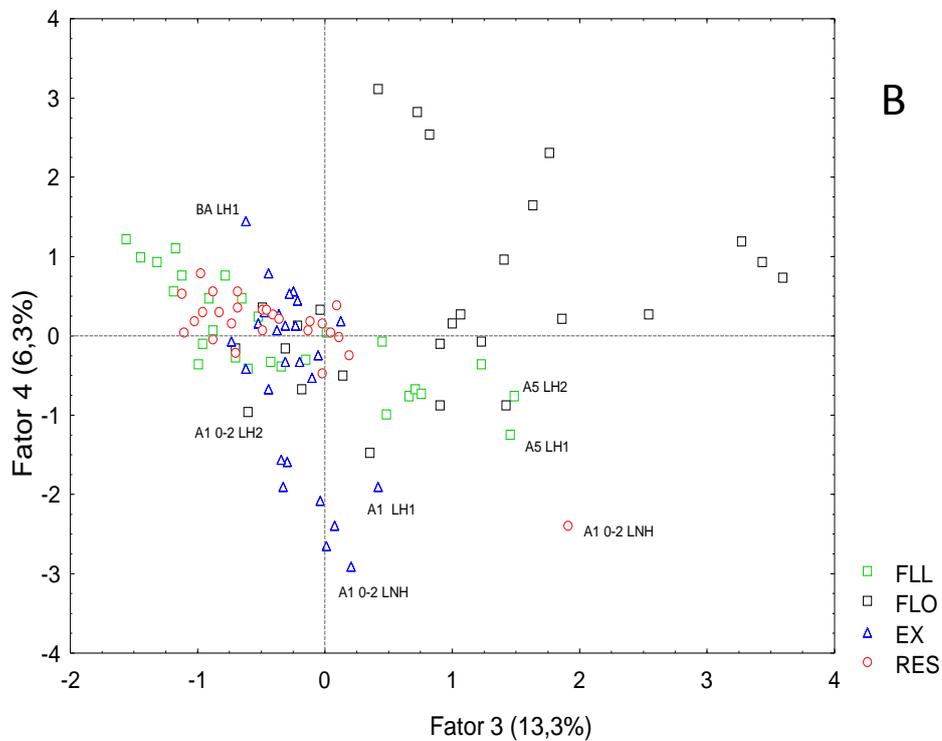
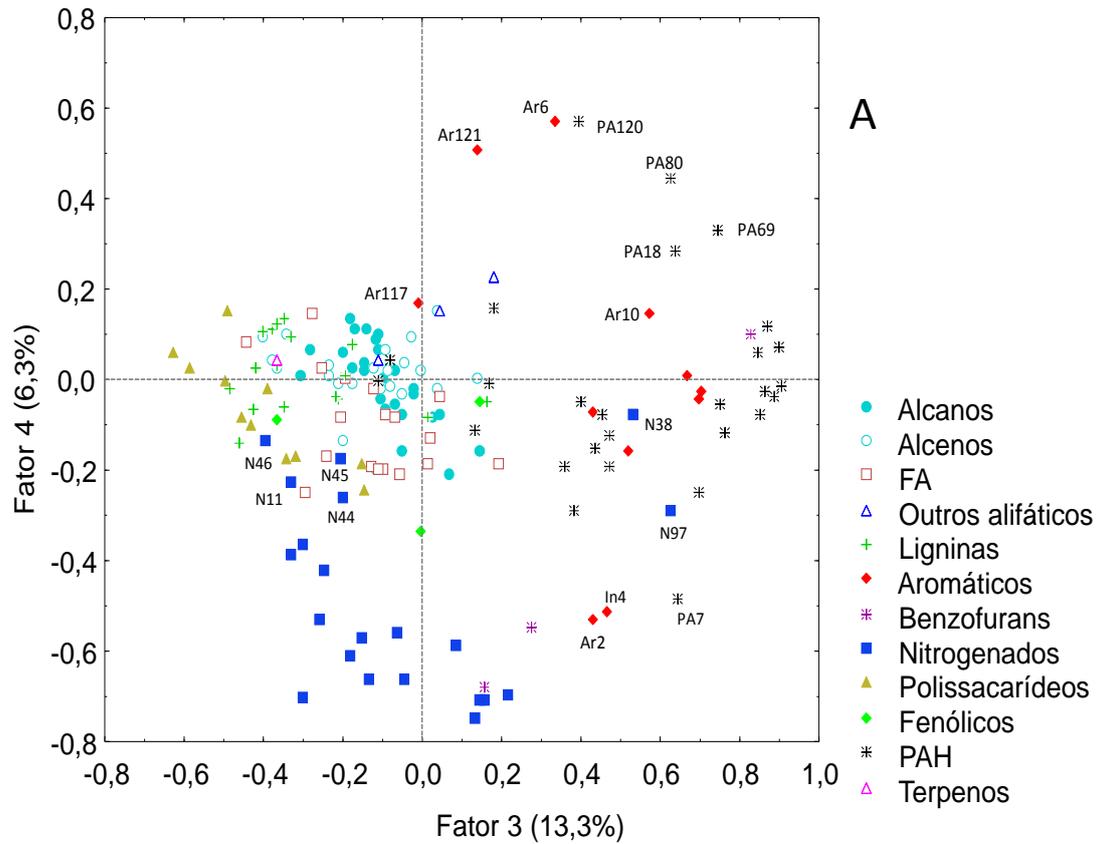


Figura 22 - Diagrama de scores e loadings de F3 x F4 de todas as frações da MOS estudadas

Em suma, é possível fazer as seguintes considerações acerca das frações da MOS estudadas: i) a FLL, representa a entrada de material pouco decomposto, sendo rica em material vegetal (ligninas e ácidos graxos) que se sobressaem sob os carvões, presentes em menor quantidade; ii) a FLO possui características marcantes de materiais derivados do carvão (compostos aromáticos e poliaromáticos), provavelmente devido a decomposição seletiva evidenciada pelo ambiente intra-agregados; iii) a fração extraível com NaOH mostrou-se rica em material microbiano representado por produtos nitrogenados e polissacarídeos; iv) a fração resíduo mostrou enriquecimento relativo em produtos alifáticos, o que está em concordância com outros estudos da fração orgânica insolúvel associada aos minerais do solo (GRASSET et al, 2009; SCHELLEKENS et al 2013; BALDOCK et al 1992). Para verificar as diferenças químicas entre perfis e profundidade, procedeu-se a análise fatorial somente com uma única fração, como mostrados nas Seções 6.4.3 - 6.4.7 para FLL, FLO, EXT e RES, respectivamente.

### **5.2.1 Fração Leve Livre (FLL)**

Para analisar detalhadamente a diferença entre o entrada inicial da MOS nos perfis, representado pela FLL, realizou-se uma análise fatorial somente com esta fração. Os quatro primeiro fatores explicaram 62,2 % da variação do conjunto de dados, enquanto que os dois primeiros fatores da análise fatorial da FLL explicaram 43,4% da variação dos dados (Figuras 23 e 24). Com altos loadings positivos em F1 temos produtos associados com materiais de origem vegetal pouco decompostos (ligninas e polissacarídeos, principalmente os levoaçucares levoglucosan (Ps73), levomanosan (Ps69) e levogalactosan (Ps55)). Loadings altamente negativos em F1 foram representados pela maioria dos aromáticos, poliaromáticos e alguns nitrogenados como 1-naftalenecarbonitrile (N97), benzonitrile (N38), metilbenzonitrile (N53), benzeneacetoneitrila (N61). A maioria dos aromáticos e PAHs são atribuídos à ocorrência de fogo (KNICKER, 2008; GONZÁLEZ PEREZ et al 2004). Os produtos nitrogenados citados (N97, N38, N53) tem sido associados à ocorrência de fogo, sendo até mesmo incluídos na categoria chamada de black N (KNICKER 2008). Além disso, seu grupamento juntamente com os PAH confirma sua origem pirogênica. Assim F1 separa materiais de origem vegetal fresca e materiais que sofreram a influência do fogo. A partir desta interpretação, quando observamos o gráfico de scores é possível constatar que as amostras dos horizontes de LH1

(scores negativos) contém mais BC do que LH2 e LNH (scores positivos ou próximos do zero). Isto indica que LH1 possui maior contribuição de carvões na fração leve do que LH2 e LNH, que por outro lado, tem maior contribuição da serapilheira. Assim, há uma diferença local na abundância de carvões na FLL, já que LH1, embora na mesma superfície geomórfica que LH2 e LNH, fica mais afastado destes dois.

Quanto a F2, a maioria dos ácidos graxos, o composto 1,3-dihidromethylfuran-3-one (Ps13), 3-methoxypiridazine (N46), criseno (PA143 e PA147), possuem loadings altamente positivos. Ao grupo dos ácidos graxos comumente se atribui a contribuição de raízes, pelos seus componentes suberans (NIEROP et al, 1998). Com loadings de alto valor negativo temos os produtos nitrogenados 1*H*-pirrole-2-carboxaldehyde-1-metil (N45), 1*H*-pirrole-2-carboxaldehyde-1-metil (N44), indole (N78), metilpiridina (N14), piridina (N8), benzoxazole-2-metil (N54); os polissacarídeos 2*H*-furan-1-one (Ps2) e 2-furaldehyde (Ps6); o aromático 2,3-dihidro-1*H*-inden-1-one (In4) e dois benzofurans (Bf1 e Bf3). A combinação de compostos nitrogenados e polissacarídeos sugere fonte microbiana, no entanto, a clara associação entre N14 e N78 com a FLL (ao invés de extratos; Figura 21A), sugere um tipo de fonte microbiana mais específica. Desta forma, F2 separa raízes da fração leve de produtos associadas a uma origem microbiana que tem fonte não muito clara. Com esta interpretação, podemos afirmar por meio do diagrama de scores que os horizontes A5 e AB de LH1 e A3 e A5 de LH2 (scores negativos) possuem maior contribuição de matéria orgânica microbiana na FLL, enquanto que especialmente alguns horizontes de LH1 (A3, A4 e Bw) tem alta contribuição da biomassa radicular na FLL.

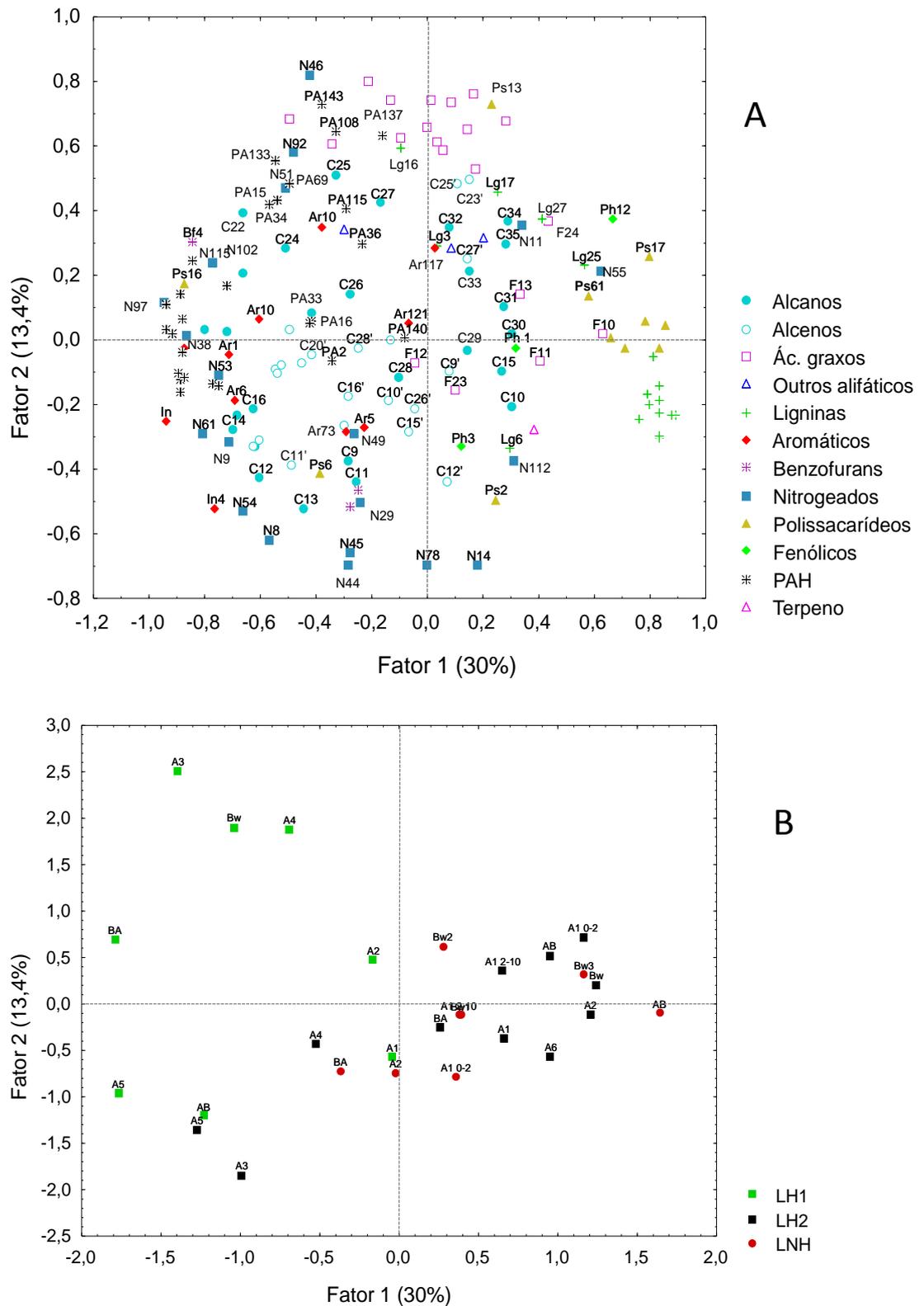


Figura 23 Diagrams de loadings (A) e scores (B) de F1 x F2 da análise fatorial aplicada a FLL

Quando se analisa o diagrama F3xF4 (Figura 24), é possível verificar que a principal separação propiciada por F3 é a de componentes alifáticos, com loadings altamente negativos, dos demais. Com loadings positivos, em módulo menores do que as do lado negativo, encontram-se sobretudo alguns compostos nitrogenados, o benzofuran (Bf1), 2-furaldeído (Ps6) e 1,3 dimetil-benzene (Ar5). No diagrama de scores observa-se que em F3 as amostras mais profundas de LNH (BA, Bw1, Bw2, Bw3) possuem scores negativos. Isto significa que há alta contribuição de alifáticos na FLL dos horizontes profundos de LNH, o que pode indicar liteira decomposta, presumindo um processo de decomposição mais lento com a profundidade e menor contribuição de carvões em LNH.

Com altos loadings positivos em F4 estão os nitrogenados diketopiperazine (N112), acetilpirrole (N49), acetamide (N11), indole (N78), metilpiridine (N14), além de 3-metil-fenol (Ph3), e dibenzofuran (Bf3) e alifáticos C29, C31, C33. Esta combinação de produtos pode indicar uma fonte específica de organismos edáficos, por exemplo, fungos ou termintas. Isto pois, dentre os nitrogenados de altos loadings temos a acetamida, que é um produto com origem atribuída à quitina (NIEROP et al 2005). A presença de produtos derivados de quitina pode indicar atividade fúngica ou de insetos, que possuem este componente na parede celular e exoesqueleto, respectivamente. Além disso, tem-se diketopiperazine (N112) e acetylpirrole (N49) produtos que também podem ser associados à biota (SUARÉZ-ABELENDIA et al., 2011). Observando o gráfico de scores, as amostras superficiais de LH2 e LNH possuem scores positivos e, portanto, são relativamente enriquecidas com alifáticos de cadeia longa, indicativos de ceras foliares, o que condiz com a posição superficial altamente influenciada pela serapilheira. Além disso, possuem maior abundância nos nitrogenados relacionados à atividade de fungos e/ou insetos, o que parece estar relacionada à biota em superfície no local 2, onde estão LH2 e LNH.

Com loadings negativos em F4 ficaram o grupo das ligninas, alcenos de cadeia média e boa parte dos PAH, e alguns aromáticos como 1,3,5-trimetil-2-(1,2-propadienil) e benzeno (Ar73). No gráfico de scores observa-se uma tendência de profundidade para o perfil LH2, onde amostras superficiais tem scores positivos e mais profundas scores negativos. Desta forma, as amostras profundas teriam um enriquecimento relativo de ligninas e PAH, ou também uma perda seletiva da participação dos produtos associados a biota (fungos e/ou térmitas). Isto pode

ocorrer, pois em profundidade a ação da biota tende a ser menor, levando a redução da transformação da FLL.

Assim, a partir das interpretações de loadings e scores de F1, F2, F3 e F4 pode-se desenhar o seguinte cenário quanto ao entrada inicial (FLL) da matéria orgânica nos perfis estudados:

- i) A maior parte da variação dos dados (F1; 30 %) corresponde à diferença entre os locais dos perfis, e está relacionada aos carvões: LH1 (local 1) possui maior contribuição de carvões na FLL do que LH2 e LNH (local 2);
- ii) As amostras dos horizontes húmicos de LH1 possuem maior influência da biomassa radicular e materiais menos alterados na FLL.
- iii) Os horizontes mais profundos de LNH são mais alifáticos que os demais;

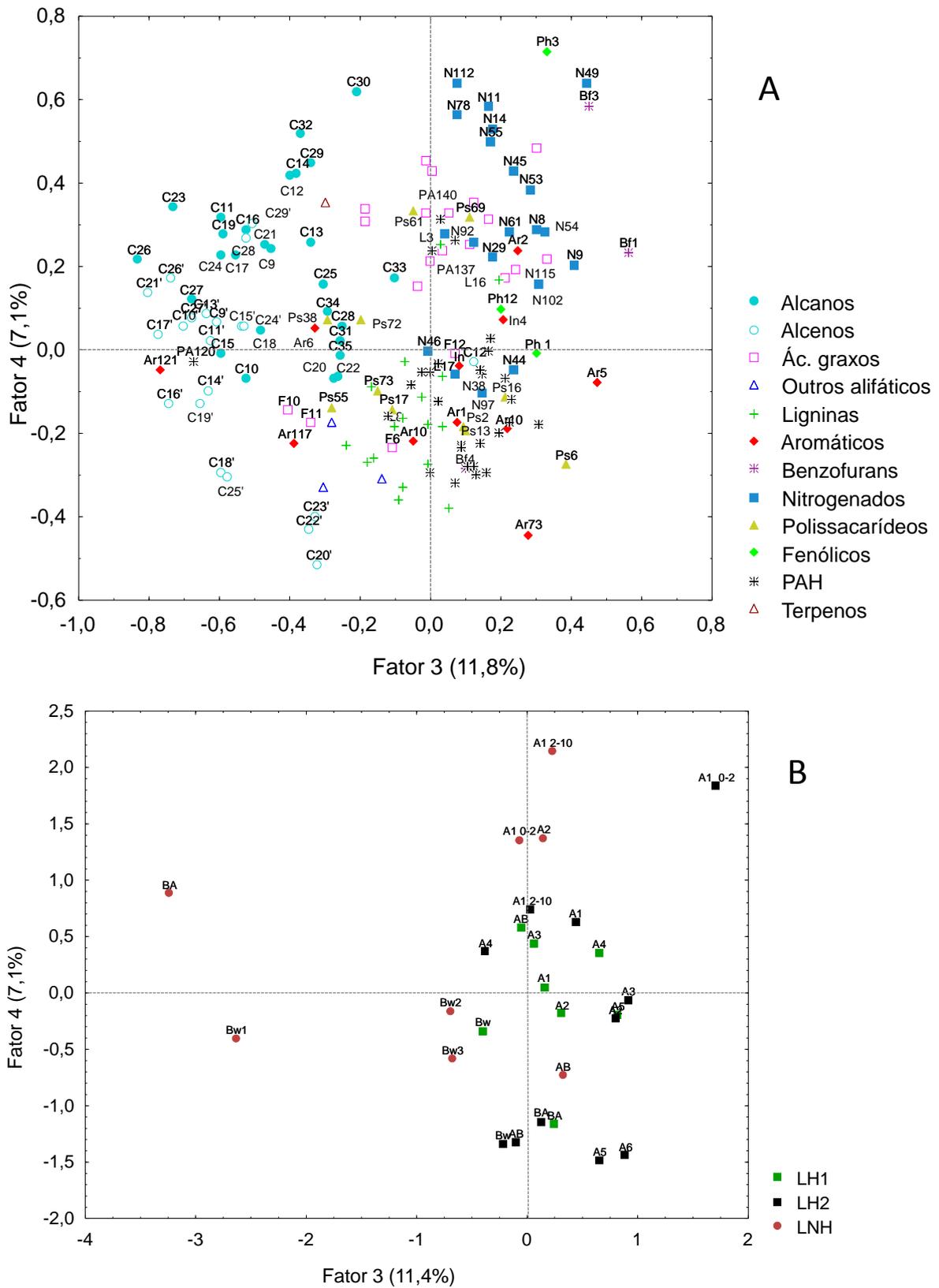


Figura 24 - Diagramas de loadings (A) e scores (B) de F3 x F4 da análise fatorial aplicada à FLL

### 5.2.2 Fração leve oclusa (FLO)

Os quatro primeiros fatores da análise fatorial aplicada a FLO (Figuras 25 e 26) explicam 61,2% de toda a variação, sendo que os dois primeiros explicam 45,8%. A partir da observação de F1 no diagrama de scores (Figura 25 B) é possível afirmar que amostras de superfície (horizontes A1, A2) possuem scores negativos e as demais scores positivos e, portanto, este fator representa a profundidade. No diagrama de loadings, polissacarídeos (exceto Ps69), ligninas ácidos graxos, alifáticos e nitrogenados (exceto N97 e N38), possuem loadings negativos, enquanto que a maioria dos aromáticos (exceto Ar 117, In4 e Ar2) e PAH, possuem loadings positivos. Nesse sentido, as amostras de superfície tem maior contribuição de materiais vegetais. Como a entrada de MO advindo da serapilheira e raízes é maior próximo à superfície, bem como a atividade da biota do solo, é lógico que na superfície a FLO seja enriquecida nestes compostos. A transformação da MO continua com a oclusão, mas dada as condições limitadas de O<sub>2</sub>, água e nutrientes no ambiente intra-agregados, há um acúmulo de materiais recalcitrantes como os PAHs (ROSCOE et al. 2004), que torna-se mais pronunciado em profundidade pois a menor atividade da macro e mesofauna faz com que a renovação dos agregados seja menor (SIX et al., 2004) levando a menor frequência de entrada de matéria fresca comparado aos agregados da superfície.

Em F2 produtos associados à matéria orgânica pirogênica (PAH, e N pirogênico como benzonitrila (N38), naftalenocarbonitrila (N97), metilbenzonitrila (N53) e benzeneacetonitrila (N61)) e alifáticos de cadeia curta possuem loadings positivos. Compostos alifáticos também podem ser associados ao fogo sobretudo quando possuem menores comprimentos de cadeia (KNICKER et al, 2013), o que se confirma neste caso pelo fato de encontrarem-se associados a produtos da matéria orgânica pirogênica. Por outro lado, ligninas, ácidos graxos e alguns produtos nitrogenados como diketopiperazine (N112) e 3-hidroxipiridine-monoacetate (N55) além alguns aromáticos como 5-fenil, 2-doodenal (Ar 121) e estireno (Ar6) possuem loadings negativos. A união de ligninas, ácidos graxos e diketopiperazine pode ser interpretada como a contribuição de materiais vegetais pouco decompostos (SUÁREZ-ABELENDÁ et al., 2011). No diagrama de scores as amostras que estavam unidas sob F1 (superfície x profundidade) são agora separadas por F2: parte dos horizontes superficiais é positiva e parte negativa. O mesmo ocorre com os

horizontes profundos. Principalmente separam-se os horizontes de LH1 (local 1) com scores negativos e maior influência da MO pirogênica e de LH2 e LNH (local 2) com scores positivos e relativamente enriquecidos em materiais menos decompostos. Portanto, aqui temos a mesma influência do local verificada na FLL, no entanto aqui ela é responsável por menor porcentagem de variação dos dados (16,7% contra 30,0 % em FLL). Alguns horizontes que possuem linha de carvão dos perfis no local 2 (Bw1 LH1 e A6 LH2) também tem scores negativos, refletindo a maior influência do BC.

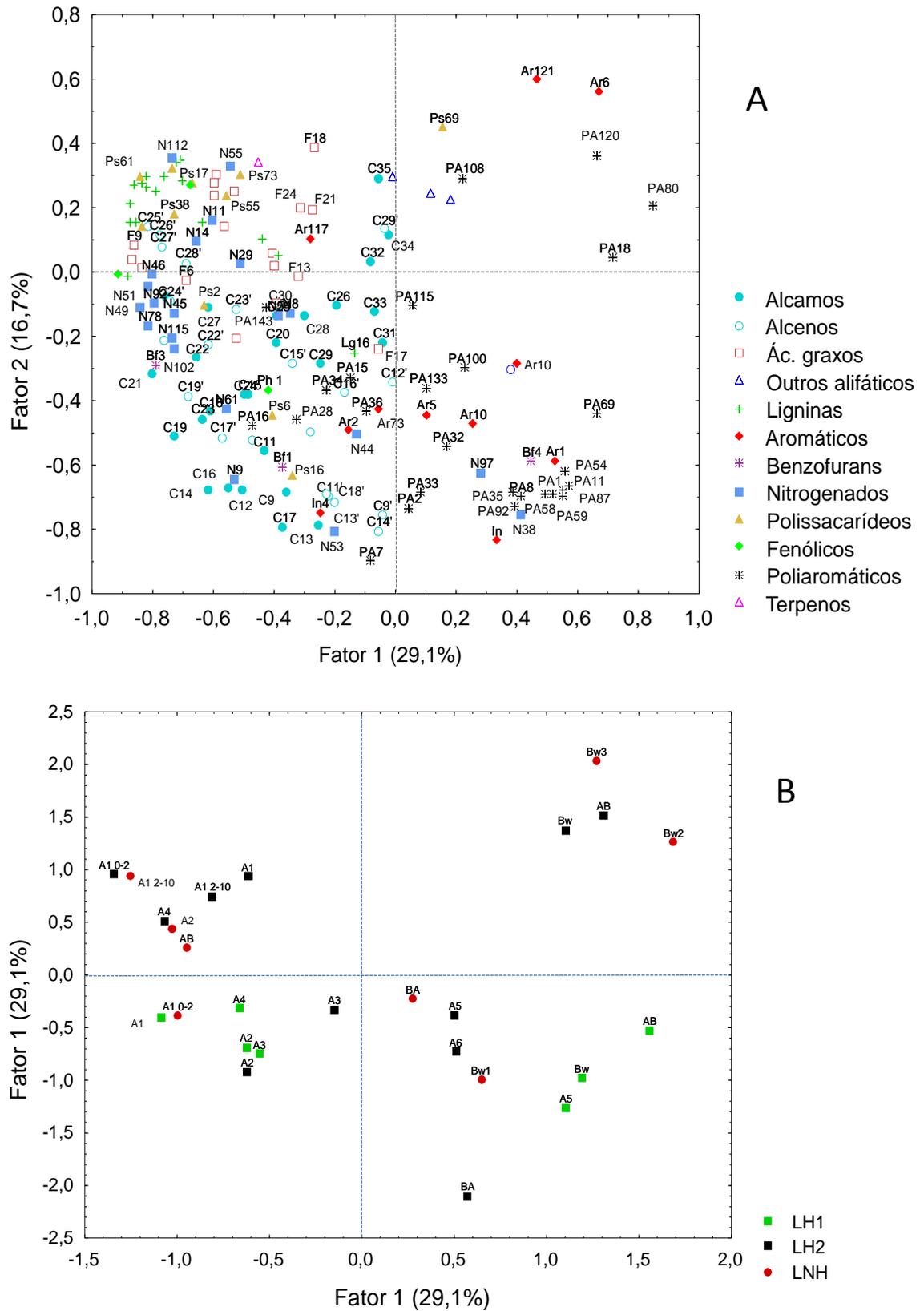


Figura 25 - Diagramas de loadings (A) e scores (B) de F1 x F2 da análise fatorial aplicada a FLO

Quando se observa o diagrama F3xF4 de FLO (Figura 26), verifica-se que F3 promove a separação de alifáticos (altos loadings negativos) e alguns aromáticos: indeno (In1), 2,3-dihidro-1H-inden-one (In4), estireno (Ar6) e 5-fenil-doodenal (Ar121) (com loadings negativos um pouco menores em módulo do que aqueles dos alifáticos) da maioria dos PAH, ácidos graxos, algumas ligninas (Lg25, Lg27 e Lg16), alguns nitrogenados (N92, N102, N97) e os polissacarídeos em geral (loadings positivos). Em F4 alcanos de cadeia longa, algumas ligninas (Lg16, Lg27 e Lg 25), alguns aromáticos (Ar117, Ar69, Ar6, Ar121) possuem loadings negativos. Por outro lado, produtos nitrogenados, alguns polissacarídeos (Ps6, Ps2, Ps16) e alguns aromáticos (In4, Ar2 e Ar1) possuem loadings positivos. No diagrama de scores há uma separação entre as amostras do local 1 (perfil LH1) e local 2 (LNH e LH2). LNH e algumas amostras de LH2 (AB, A1, A2) todos com scores negativos tem, portanto, natureza mais alifática do que LH1, o qual tem maior participação de aromáticos, PAH e produtos nitrogenados na FLO. Isto é reflexo do processo de transformação sob condições não ideais que ocorre no interior dos agregados e também, da natureza geral da fração leve aprisionada nos mesmos. Como comentado no item 6.4.3 no caso do local 1, a FLL é mais enriquecida em carvões e por isso a fração oclusa possui mais PAH e aromáticos, produtos recalcitrantes gerados da transformação seletiva de material enriquecido em carvões; diferentemente, o local 2 possui maior influência de material vegetal sem influência do fogo, e portanto, a decomposição seletiva disto no interior dos agregados gera mais produtos alifáticos (BALDOCK, 1992).

Portanto, a partir da discussão e análise acima, podemos resumidamente fazer as seguintes considerações gerais a respeito da FLO nos perfis estudados:

- i) A maior parte da variação nas FLO (F1 29,1%) é atribuída ao fator profundidade, sendo que a matéria orgânica pirogênica tem aumento relativo na FLO com a profundidade;
- ii) Verifica-se que também há uma diferença conferida pelo local de ocorrência do perfil na composição da matéria orgânica como verificado na FLL, sendo que LH1 tem mais aromáticos e poliaromáticos na FLO do que LH2 e LNH. Porém aqui, esta diferença é responsável por uma variação menor dos dados (F2 16,7 + F3 8,8%) do que em FLL (F1 30%) o que sugere que o processo de homogeneização e decomposição inicial da matéria orgânica tende a diminuir estas diferenças.

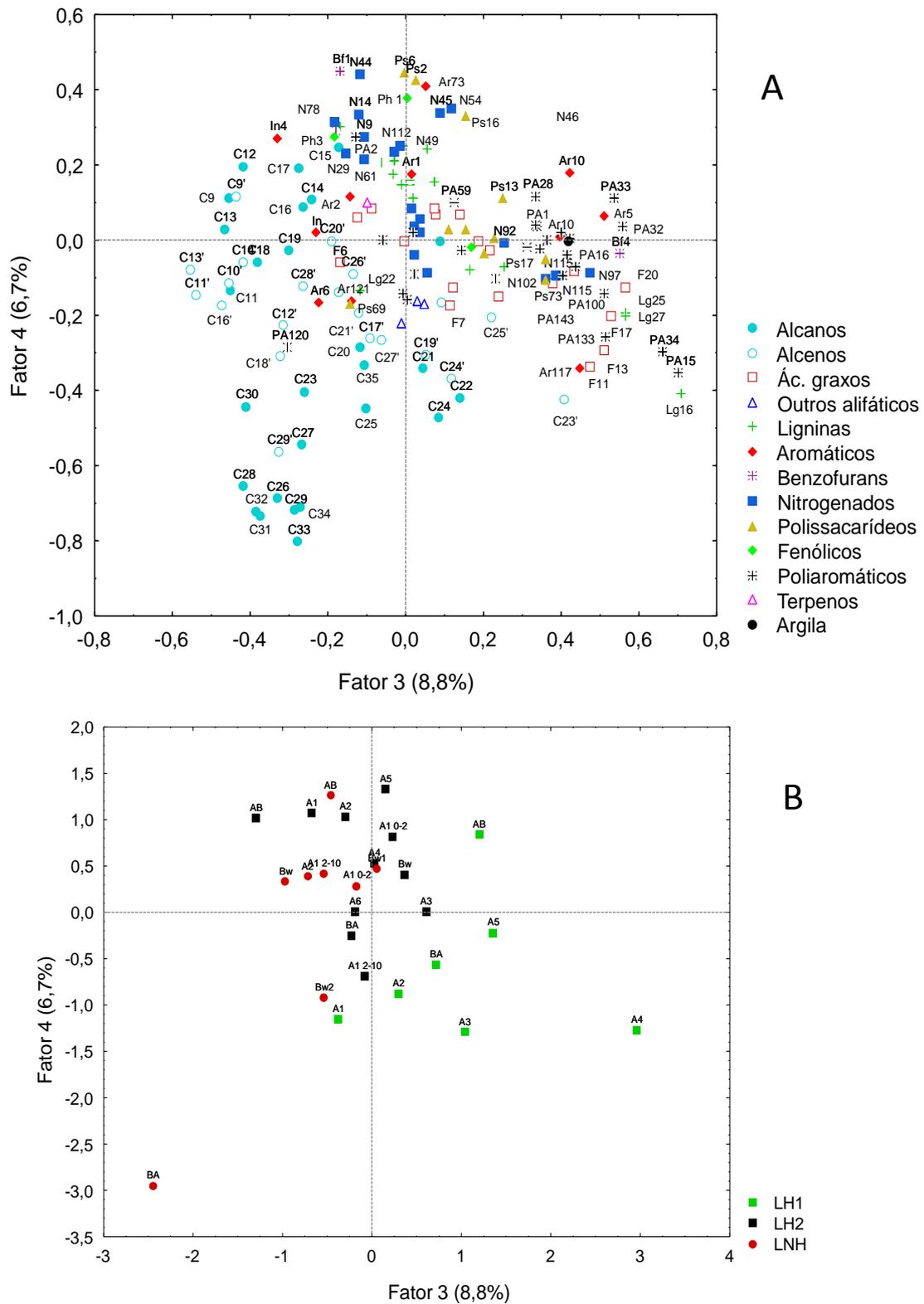


Figura 26 - Diagramas de loadings (A) e scores (B) de acordo com F3 x F4 da análise fatorial aplicada à FLO

### 5.2.3 Fração extraível com NaOH (EXT)

Para verificar as diferenças entre os perfis estudados nos EXT com NaOH procedeu-se a uma análise fatorial somente com esta fração. Observa-se no diagrama de scores (F1xF2), mostrado na Figura 27, que as amostras dos horizontes mais superficiais possuem scores negativos e as mais profundas possuem scores positivos sob F1 e, portanto, este fator representa a profundidade e corresponde a maior parte da variação dos dados (42%). No diagrama de loadings com altos loadings negativos sob F1 estão os produtos derivadas de plantas, incluindo ligninas, fenóis e alifáticos, e derivados de carvões, como alguns PAHs e aromáticos. Além disso, boa parte dos produtos nitrogenados também possuem loadings negativos. Com loadings positivos estão todos os polissacarídeos e alguns nitrogenados de baixa massa molecular (N46 e N45), bem como alguns PAHs (PA2, PA59 e PA54). A associação de polissacarídeos e de produtos nitrogenados de baixa massa molecular sugere material microbiano; além disso a presença de grupos grupos oxigenados sobretudo nos PAHs (KNICKER, 2011; Apêndice C), sugere material degradado.

A visualização conjunta de scores e loadings de F1 leva a conclusão de que embora os extratos tenham, no geral, elevada contribuição de material microbiano, esta característica torna-se mais marcante com a profundidade. Em superfície, há elevada entrada de produtos recém liberados da FLL (liteira), como as ligninas de plantas e PAH de carvões, enquanto que em profundidade, esta entrada decresce rapidamente, tornando mais significativa a expressão dos produtos microbianos e da matéria orgânica decomposta. Marques et al. (2015) também estudou o perfil LH1 por meio da pirólise, e encontrou a mesma tendência de maior influência de materiais derivados da FLL (vegetais e carvões) nos extratos de camadas superficiais.

Ainda no diagrama de scores (F1xF2; Figura 27B), com scores negativos no F2 tem-se as amostras dos horizontes húmicos (A3, A4 e BA de LH1 e A2, A5, A6 e AB de LH2). Com scores positivos encontram-se praticamente todas as amostras de LNH (exceto A2 e Bw, que tem scores negativos muito próximos de zero) e os horizontes mais superficiais (A1) e profundos (BA, Bw) de LH1 e LH2. Observando o F2 no diagrama de loadings, ligninas e levoglucosan ocupam o setor positivo, e representam materiais derivados de vegetais pouco transformados, enquanto que

alifáticos, alguns nitrogenados, alguns PAHs (fluorantene (PA87), antracene (PA58), fluorene (PA35); Apêndice B) e polissacarídeos de baixo peso molecular possuem loadings negativos. Assim, o F2 pode ser interpretado como a tendência do processo da decomposição: há uma depleção de materiais frescos (representados por ligninas e levoglucosan) para um estágio mais avançado de transformação no qual restam materiais vegetais mais resistentes (alifáticos, que podem também estar relacionados as raízes), além de alguns PAHs, que por sinal são mais condensados e, portanto também mais resistentes a degradação, além de material microbiano ((2*H*)-fruran-3-one (Ps2), 2-furaldeído (Ps6) e açúcar microbiano (Ps61; VANCAMPENHOUT et al. 2015). Desta forma, pode-se dizer que as amostras com scores negativos em F2 possuem mais influência de materiais mais transformados na fração extraível com NaOH. Estas amostras são alguns dos subhorizontes A de ambos os perfis húmicos estudados (A2, A5, A6 de LH2; A4, A3, BA de LH1). Por outro lado, há mais participação de materiais derivados de vegetais e menos decompostos nos horizontes superficiais (A1 e A2), e também em LNH como um todo. Os horizontes superficiais estão sob grande influência da liteira, por isso é esperado que possuam maior influência destes materiais vegetais menos decompostos (BUURMAN e ROSCOE, 2011; MARQUES et al., 2015). Além disso, o LNH, diferente dos perfis húmicos, apresentou no geral, menor grau de transformação na matéria orgânica extraível de acordo com F2.

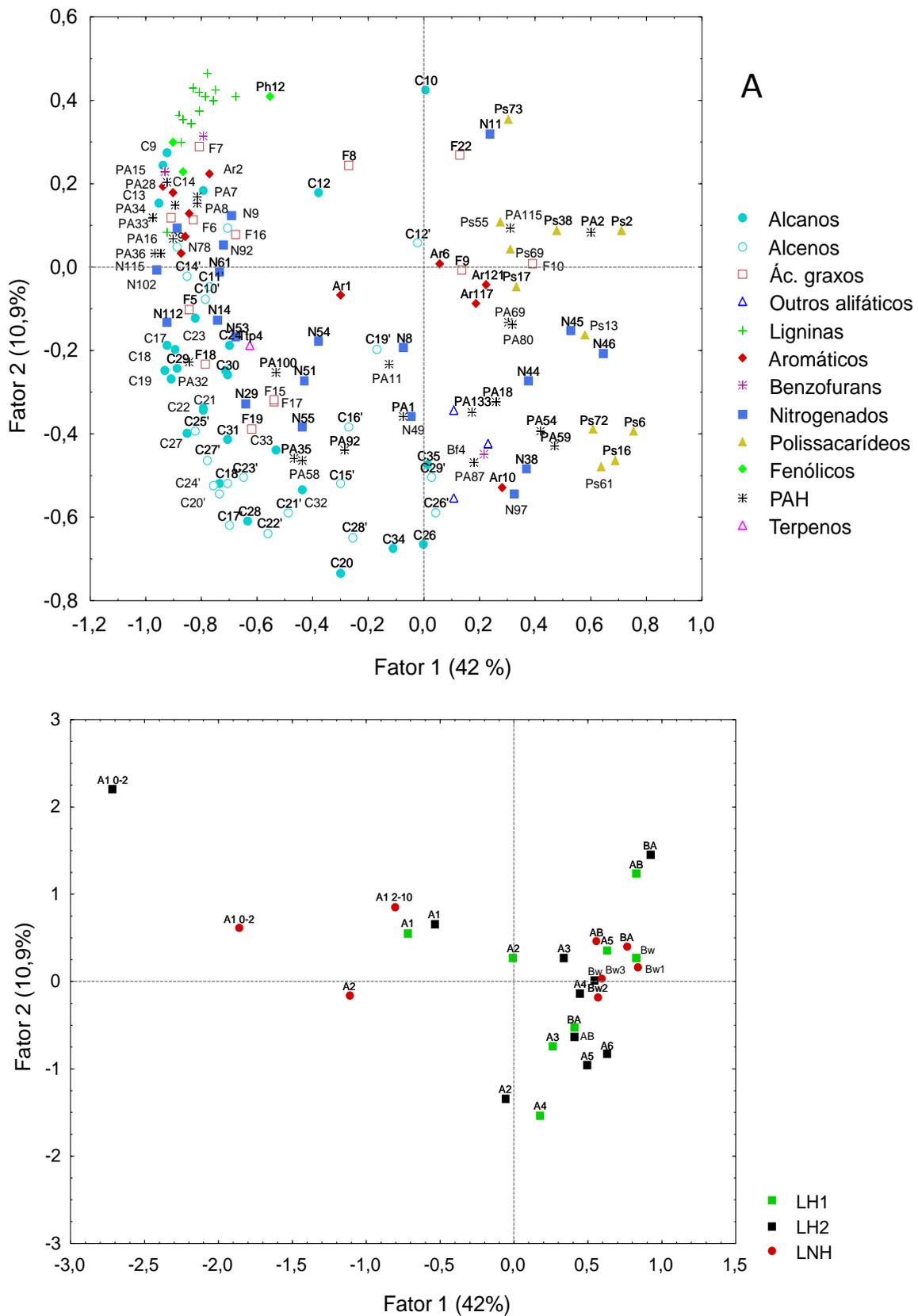


Figura 27 - Diagrama de loadings (A) e scores (B) de F1 x F2 da análise fatorial aplicada aos EXT

Observando a distribuição das amostras quanto aos fatores 3 e 4 (Figura 28) verifica-se no diagrama de scores que há uma nítida separação entre LNH, com scores positivos em F4, e os perfis com horizonte húmico (LH1 e LH2; exceto pela amostra de BA, Bw de LH2 e Bw de LH1) com scores negativos no F4 (7,3%). No diagrama de loadings, pireno (PA69 e PA80), alguns nitrogenados (como acetamida (N11) e pirrole-carboxaldeído (N44), alguns ácidos graxos, levoaçúcares e outros polissacarídeos que também são atribuídos a origem vegetal como 4-hidroxi-5,6-dihidro-(2H)-piranone (Ps17) e 1,4:3,6-dianhidro-alfa-glucopiranosose (Ps38) (SEIGLER, 1998) apresentaram loadings positivos. Com loadings negativos encontram-se produtos nitrogenados com grupo nitrila, que podem ser associados à matéria orgânica pirogênica (KNICKER, 2008), sobretudo quando agrupados com PAH, como neste caso. Assim, este fator separa, sobretudo, produtos nitrogenados e polissacarídeos de produtos derivados do BC. Nesse sentido, os horizontes dos latossolos húmicos possuem maior influência da matéria orgânica pirogênica na fração extraível por NaOH. Os horizontes do perfil de LNH, por outro lado, são enriquecidos com polissacarídeos e nitrogenados, representando a matéria orgânica com mais características microbianas.

O fator 3 separa os subhorizontes A de LH1 (scores positivos) da maioria dos horizontes de LH2 e LNH (scores negativos; exceto BA de LH2). No diagrama de loadings, alifáticos, levoglucosana (Ps73) e ácidos graxos de cadeia média a longa (C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>) possuem loadings negativos, enquanto que nitrogenados, PAHs, e polissacarídeos possuem loadings positivos. Portanto todo o horizonte A de LH1 mostra-se relativamente enriquecido com produtos alifáticos, ácidos graxos e benzeno (Ar1) nos extratos. Esta também é uma diferença conferida pelo local na matéria orgânica de LH1, no entanto ela é responsável por apenas 7,3% da variação dos dados, sendo que, como já comentado no item FLO, a decomposição tende a neutralizar estas diferenças de imput, que na FLL eram responsáveis por 38% da variação dos dados.

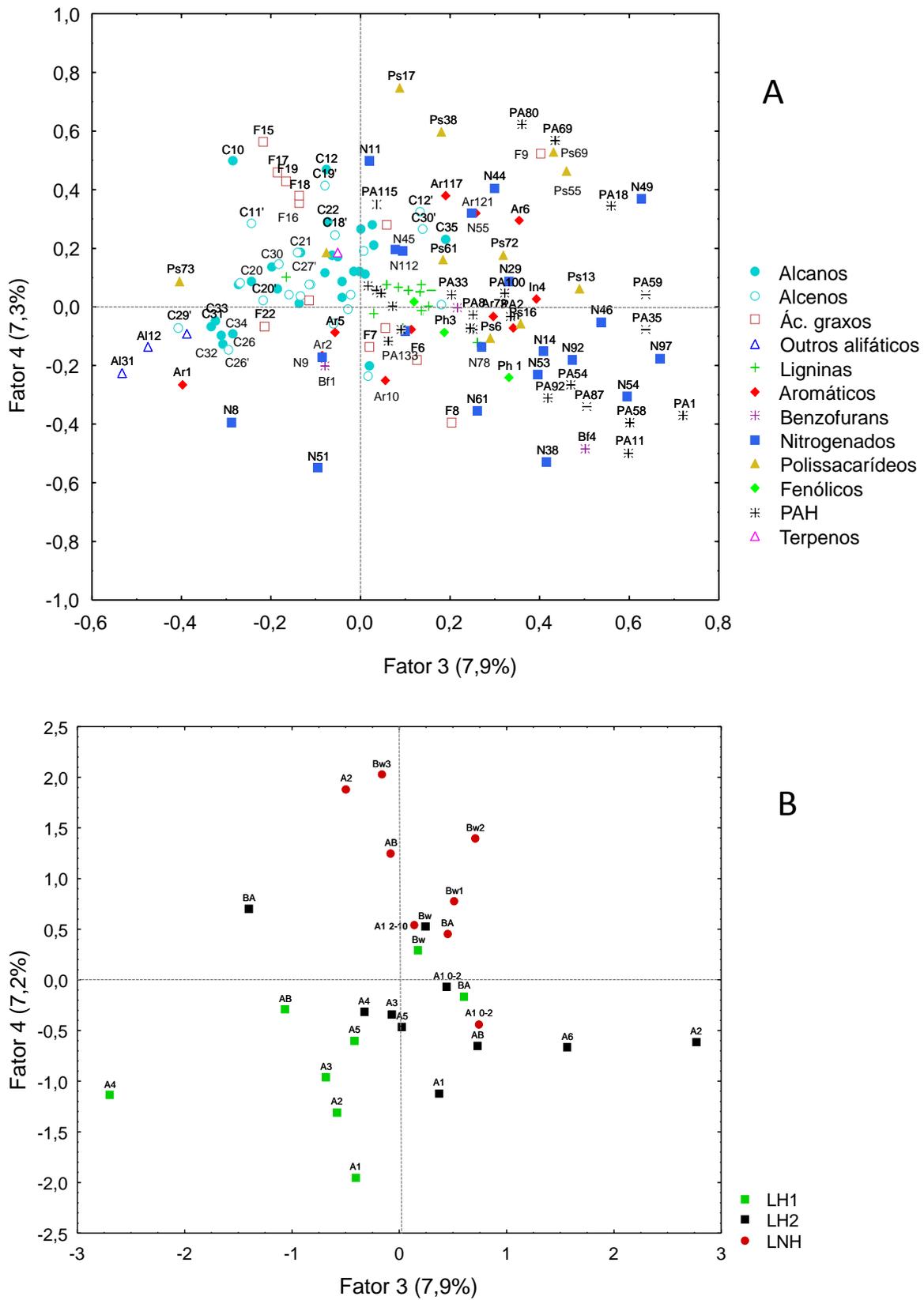


Figura 28 - Diagrama de loadings (A) e scores (B) de F3 x F4 da análise fatorial aplicada a fração EXT

Portanto, com base nas interpretações acima, as principais diferenças encontradas na fração extraível das amostras foram:

- i. A influência de materiais vegetais pouco transformados em superfície é o fator responsável pela maior variação dos dados (42%), sendo que em profundidade há uma expressão relativamente maior dos produtos microbianos e da MO mais decomposta;
- ii. No geral, o perfil LNH possui mais influência de materiais lábeis e pouco degradados enquanto que os LHs possuem mais influência do BC;
- iii. F3 promoveu diferenciação quanto ao local (LH2 e LNH x LH1), no entanto, ele é responsável por apenas 7,8% da variação dos dados, o que confirma, como já afirmado no item FLO, que a decomposição tende a neutralizar as diferenças da entrada de MO no local 1 e local 2.

#### **5.2.4 Fração Resíduo (RES)**

A Figura 29 apresenta os diagramas de scores e loadings de F1xF2 da análise fatorial da fração resíduo das amostras. Durante esta análise foram excluídas as amostras Bw2 e A1<sub>0-2</sub> de LNH, bem como A1<sub>0-2</sub> de LH2, por apresentarem comportamento incomum e diferente do padrão das outras amostras. F1 e F2 responderam por 61,2% da variação dos dados. Os fatores 3 e 4 não foram mostrados pois os produtos de pirólise tiveram loadings baixos, tornando a interpretação destes fatores pouco significativa. No diagrama de loadings (Figura 29A) os produtos de ligninas, levoaçucares, ácidos graxos e alguns produtos nitrogenados (diketopiperazine: N112, acetamida: N11, indole: N78, 1(*H*)isoindole-1,3(2 -)-dione: N92) possuem loadings negativos em F1. A união de ligninas e levoaçucares representa material lignocelulósico ou, em outras palavras, material vegetal fresco; a presença de indole com estes produtos reforça esta interpretação (BUURMAN et al, 2007). Os outros produtos nitrogenados podem ser interpretados também como provenientes de material fresco, no entanto derivados de fungos ou insetos, o que se comprova sobretudo pela presença de acetamida (derivado da quitina) (SUARÉZ-ABLENDA, 2010). A maioria dos PAHs, nitrogenados com grupo nitrila (N38, N53, N61 e N97) e com grupos oxidados como carboxilas e carbonilas (N44, N45), tolueno, benzeno e polissacarídeos Ps6, Ps16 (geralmente indicadores de material microbiano ou decomposto (BUURMAN et al.,2007)) possuem loadings

positivos. O grupo dos alcanos, embora com valores em módulo menores do que os produtos anteriormente citados, também possuem loadings positivos. Este grupo representa materiais mais recalcitrante (alifáticos e PAH) e mais decompostos ou de origem microbiana (aromáticos, nitrogenados com grupos oxidados polissacarídeos microbianos) (KLEBER et al., 2015). Portanto, F1 representa decomposição, que leva à perda de materiais mais lábeis (lignina, cellulose) resultando no enriquecimento de material microbiano e produtos recalcitrantes. Observando o diagrama de scores (Figura 29B), amostras de horizontes mais superficiais possuem loadings negativos, enquanto que amostras de horizontes mais profundos apresentam scores positivos, sendo que a decomposição (F1) possui uma tendência clara de profundidade. Unindo a interpretação do diagrama de scores e loadings, é possível afirmar que em superfície, a MO da fração resíduo é enriquecida com produtos mais lábeis devido à entrada contínua de produtos da serapilheira e raízes. Em profundidade, a MO é mais antiga e os efeitos da decomposição tornam-se mais perceptíveis (MARQUES et al., 2015), havendo um enriquecimento relativo de materiais mais transformados e/ou recalcitrantes, dentre eles, os produtos derivados do BC e alifáticos. Isto está em concordância com a alta participação dos grupos alifáticos e poliaromáticos na fração resíduo, ilustrado na Tabela 4. É importante ressaltar que, os subhorizontes A húmicos mais profundos, como A4, A5, A6 e AB, além dos horizontes Bw, são, portanto, enriquecidos com BC. No caso do perfil de Latossolo não húmico, este enriquecimento só ocorre nos horizontes Bw. Se compararmos a profundidade de ocorrência destes horizontes (Figura 11 - diagrama dos perfis) visualiza-se que o acúmulo de BC se dá a profundidades bem menores nos perfis húmicos (em torno de 50 cm) do que no perfil não húmico (em torno de 100 cm). Esta constatação mostra que o BC exerce papel importante na pool de carbono orgânico em profundidade, sobretudo nos LH. Marques et al. (2015) constatou o mesmo em perfis de Latossolos húmicos de diversos biomas brasileiros, no entanto, sua observação foi com base na fração EXT e somente duas amostras por perfil. Neste trabalho, mostra-se que também na fração RES ocorre o acúmulo de PAHs em profundidade, onde condições não ideais de decomposição, como menor difusão de oxigênio e menor quantidade de microorganismos, contribuem para sua proteção, além da sua recalcitrância química intrínseca (MARQUES et al., 2015) e sua possível associação com minerais.

O F2, por sua vez, é responsável por 23,9% da variação dos dados. No diagrama de scores, todos os horizontes de LHN possuem scores positivos sob este fator, além dos horizontes mais profundos dos LHs (Bw de LH1 e LH2 e BA de LH2). Todos os sub-horizontes do A húmico de LH1 e LH2 possuem scores negativos. Portanto, F2 promove a separação de horizontes húmicos dos outros horizontes. Observando o diagrama de loadings, a maior parte dos produtos nitrogenados e alguns aromáticos (Ar117, Ar10 e Ar5) possuem loadings positivos sob F2. Alifáticos (especialmente alcenos), alguns PAHs (naftalenol (PA28), naftalenodione (PA2), C<sub>2</sub> pirene (PA108)) e methoxipiridazina (N46) e alguns ácidos graxos (F22, F17, F7) possuem loadings negativos.

Desta forma, unindo a interpretação do diagrama de loadings e scores, constata-se que a fração resíduo do perfil LNH é relativamente enriquecida em produtos nitrogenados, o que está de acordo com as menores relações C/N encontradas para a fração RES deste perfil (Tabela 5). Por outro lado, os horizontes húmicos são enriquecidos, sobretudo por produtos alifáticos.

Assim como nos resultados mostrados neste trabalho, os compostos de natureza alifática tem sido associados à fração RES e também à MO associada à fração argila (WATTEL-KOEKKOEK et al., 2001; GRASSET et al., 2009; SCHELLEKENS et al., 2013). Como os LHs possuem maior teor de argila do que LNH (Tabela 2) cogitou-se a hipótese de que esta fosse a razão para tal enriquecimento alifático. Nesse sentido, para tentar anular o possível efeito da quantidade de argila, e também para visualizar melhor as diferenças dos produtos da fração RES que não estão ligados aos minerais, realizou-se uma nova análise fatorial, dividindo todos os produtos quantificados pela quantidade de argila em cada horizonte (Fig. 30). Esta divisão é possível pois, na fração RES nem todos os produtos estão ligados aos minerais, havendo também uma parte não ligada, que é inextraível em álcali. Diferentemente do que foi visto acima, quando o efeito da quantidade de argila é excluído, observa-se que há maior quantidade de ligninas, materiais microbianos e alifáticos no LNH, e enriquecimento de PAHs para LHs.

Portanto, o enriquecimento alifático em LHs provavelmente deve-se à maior quantidade de argila, como verificado na Figura 29. E quando este efeito é neutralizado, como visto na Figura 30, constata-se que há uma diferença qualitativa de MO nesta fração entre LHs e LNH, e que os horizontes húmicos tem maior contribuição relativa de BC, como já havia se sugerido em F1 da Figura 23. Maiores

conteúdos de BC em determinada área podem estar relacionados a: i) maior abundância de componentes arbóreos, que são os geradores de carvão, na vegetação local; ii) maior incidência de incêndios; iii) menor degradação do BC nas condições locais de solo; ou uma combinação de todas as possibilidades.

Em resumo, quanto a MOS presente na fração RES, é possível afirmar que:

- i) Os horizontes húmicos mais profundos (A4, A5, A6 e AB) de LH2 e LH1, bem como os horizontes B de todos os perfis estudados, são relativamente enriquecidos com PAHs e alifáticos, conhecidos por sua maior recalcitrância química (BALDOCK, 1992);
- ii) Os LHs possuem enriquecimento relativo de alifáticos; LNH por outro lado, é relativamente enriquecido com produtos nitrogenados de origem microbiana;
- iii) Quando se exclui o efeito da fração argila, verifica-se que os LHs possuem maior quantidade de PAH, o que leva à conclusão de que, ou estes perfis têm maior incidência de fogo e/ou espécies arbóreas geradoras de carvão, ou a decomposição de carvões em LH2 é mais rápida, ou há uma combinação de todas estas possibilidades.

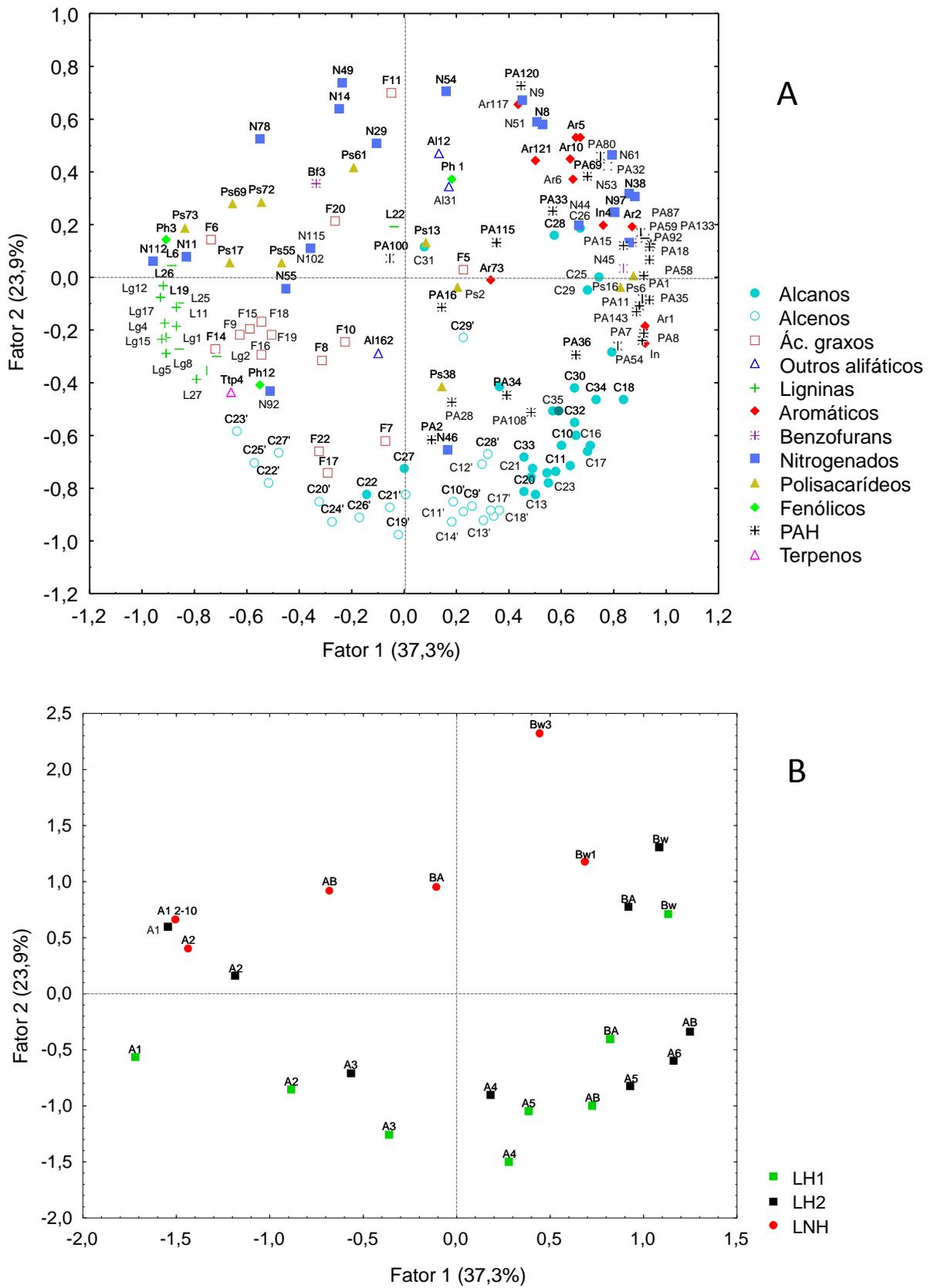


Figura 29 - Diagrama de loadings (A) e scores (B) da análise fatorial aplicada à fração resíduo

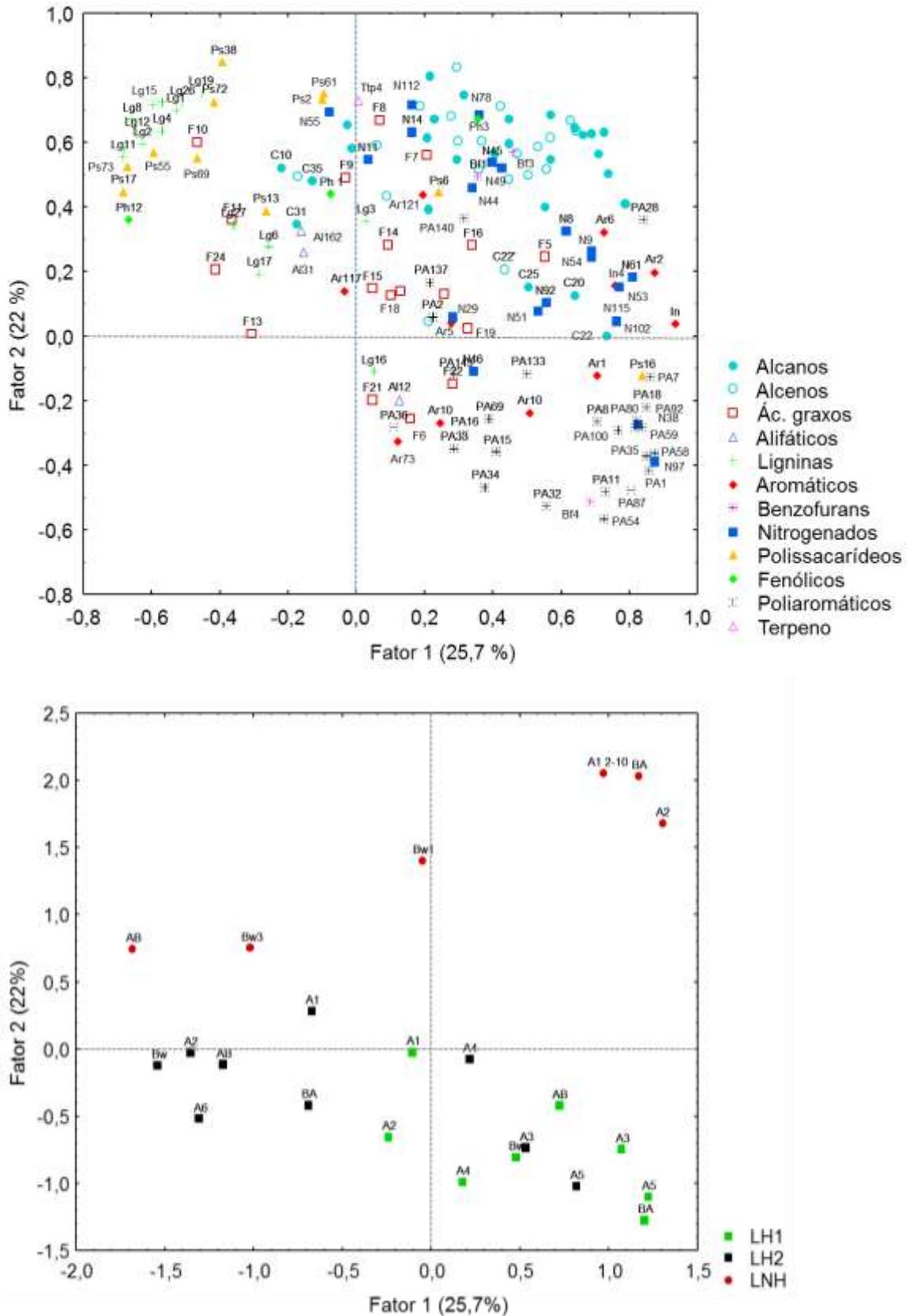


Figura 30 - Diagrama de loadings (A) e scores (B) da análise fatorial aplicada à fração resíduo, quando anula-se o efeito da argila

### 5.2.5 Degradação do BC

O estudo da degradação de carvões ainda não está bem estabelecido, em termos de métodos e definições (COHEN-OFRI et al., 2006; KAAL et al., 2009). Algumas pesquisas indicam que o processo de degradação de carvões inicia-se na escala de meses e inclui a oxidação dos anéis aromáticos e a inserção de grupos funcionais contendo oxigênio, como grupos carbonila e carboxila, (CHENG et al., 2006; KNICKER, 2011; VELASCO-MOLINA et al., 2015). Outros estudos, no âmbito da pirólise analítica, consideram que, PAH que se unem a outros produtos certamente mais transformados, como materiais de origem microbiana, na análise estatística fatorial, podem ser considerados degradados (MARQUES et al., 2015). Neste trabalho, procurou-se unir estas duas abordagens (presença de grupos oxigenados e observância da análise fatorial), para escolher produtos de pirólise que representassem indicativos de carvões degradados.

Dessa forma, observando a Figura 21 (análise fatorial de todos os produtos de pirólise e todas as frações, que representam diferentes estágios da degradação), o PA2 (naftalenodione) e PA11 (bifenil) agruparam-se com produtos nitrogenados e polissacarídeos, que representam o material microbiano, e portando, estes poderiam ser considerados como produtos de BC degradado. PA2, além disso, possui grupos contendo oxigênio (carbonila).

Além disso, para observar em mais detalhe o comportamento dos produtos poliaromáticos diante das frações, e escolher um maior número de produtos como indicadores da degradação, realizou-se outra análise fatorial com apenas o grupo dos PAH e as frações estudadas, representada na Figura 31. Observando-a, pode-se afirmar que alguns PAH (com loadings negativos em F1), associam-se com a fração EXT e FLO (escores negativos em F1), sobretudo para horizontes mais profundos. Vimos na análise fatorial destas duas frações (Figura 25 e 27) que em profundidade, observa-se o máximo efeito da transformação. Assim, podemos inferir que estes PAH sofreram mais degradação do que aqueles associados à fração leve livre, que representa a entrada de material fresco. Além disso, boa parte destes produtos associados aos EXT apresentam grupos oxigenados, o que concorda com a abordagem da oxidação dos anéis aromáticos como indicativo da degradação. Desta forma, criou-se um índice de transformação do BC, calculado por meio da divisão da soma dos PAH associados à fração EXT e a FLO de horizontes profundos

(loadings positivos maiores que 0,5 em F1; PA1, PA11, PA18, PA54, PA59, PA80) pela soma dos produtos associados, sobretudo, a FLL (loadings negativos em F1 e menores que -0,5; PA16, PA7, PA8, PA28, PA92). Assim quanto maior o índice, maior a degradação do BC. Para verificar a transformação de acordo com a profundidade, calculou-se este índice para as amostras de todos os perfis e seus horizontes, para as frações EXT e RES (Figura 32). As frações livres não foram utilizadas por representarem a entrada recente de carvões macroscópicos, que possuiriam pouca transformação e dificultariam a visualização de tendências com relação à profundidade. Além disso, FLL e FLO representam a menor parte do  $C_{total}$  da MO nos solos estudados.

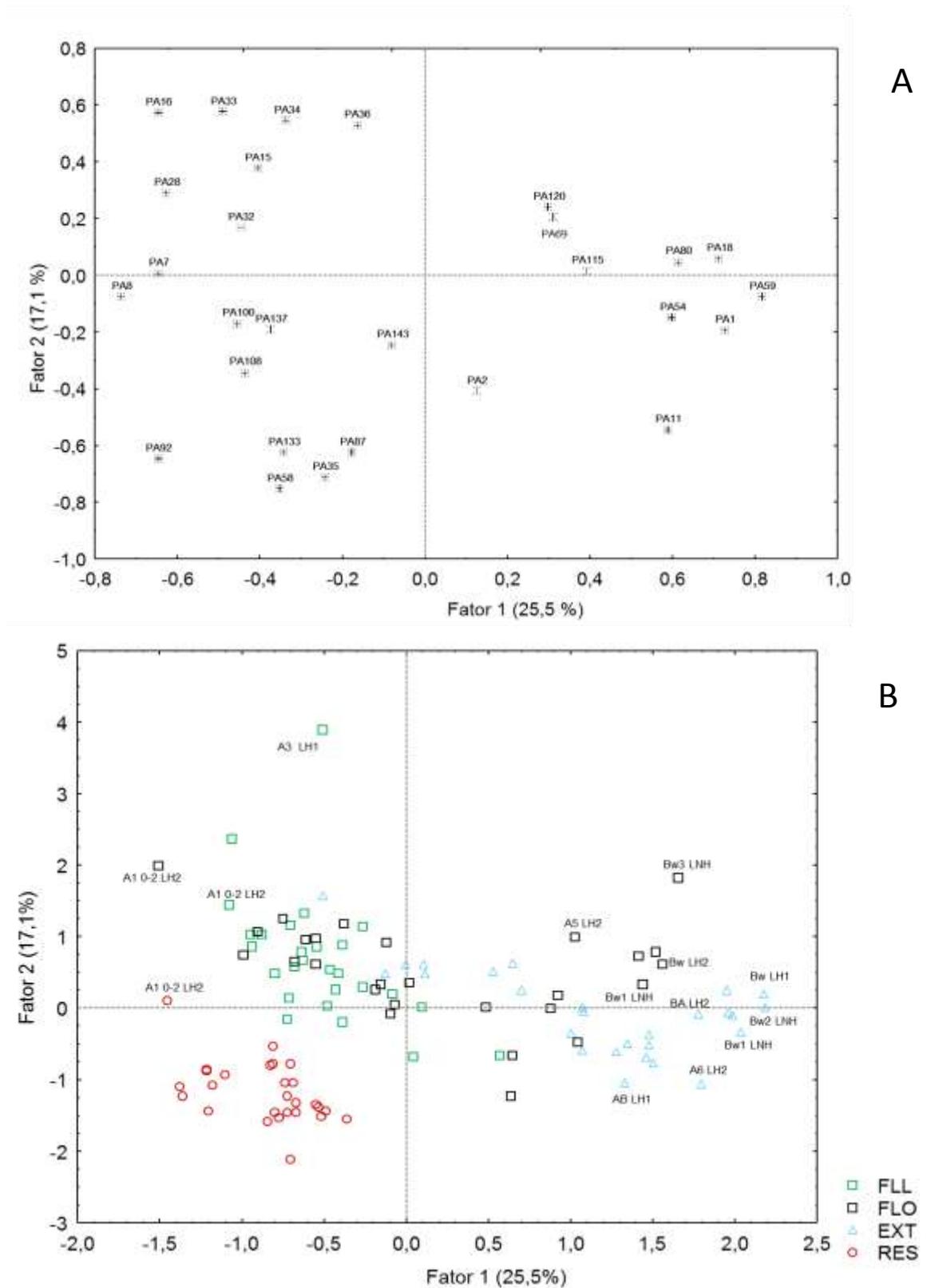


Figura 31 - Diagrama de loadings e scores da análise fatorial aplicada a todas as frações estudadas e aos produtos poliarmáticos

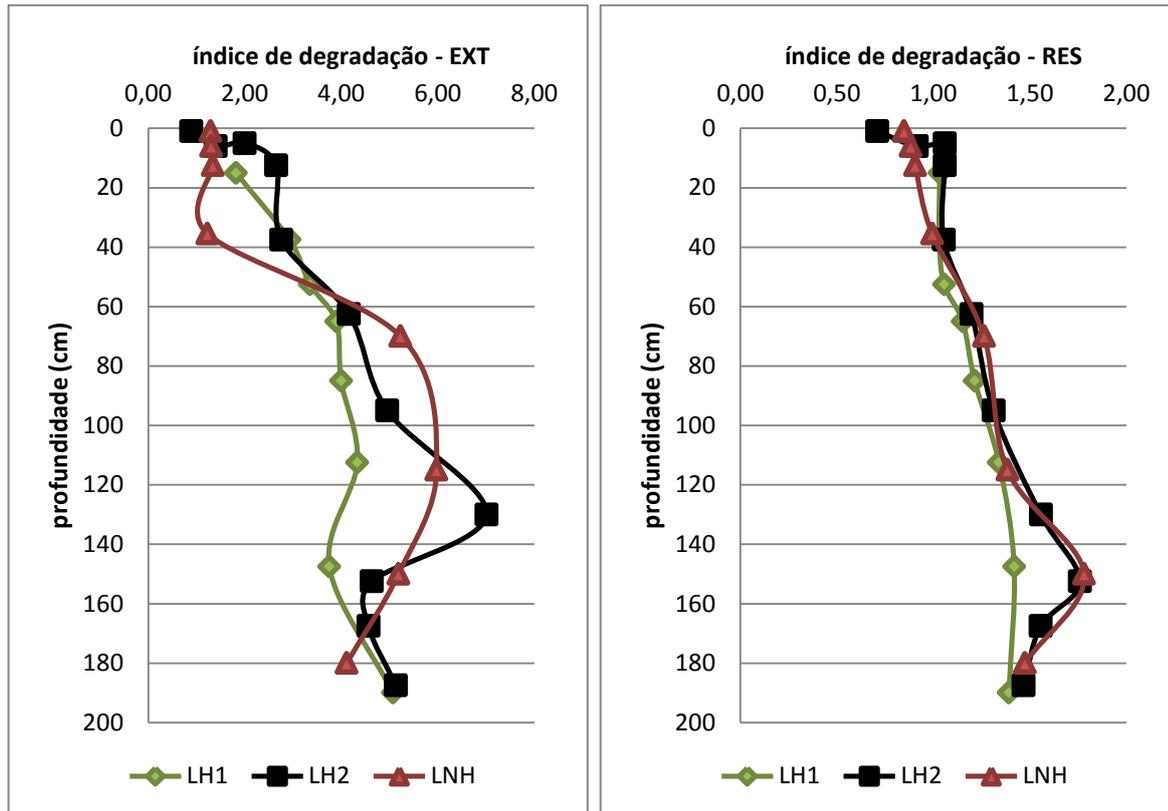


Figura 32 - Índices de degradação do BC de acordo com a profundidade, a fração da MOS (EXT e RES) e os diferentes perfis estudados

Na fração EXT, observa-se que os índices variaram de 0,9 a 7,0 e que crescem rapidamente, indicando o aumento da degradação, a partir de 40 cm. Entre 10 e 50 cm há uma diferença entre os índices de degradação de LHs que são maiores, e LNH que apresenta índices menores. Após esta profundidade, não há predominância clara de um único perfil com maiores valores. Isto pode ser devido à maior presença de MO nesta profundidade nos perfis húmicos (que corresponde a A3 e A4 em LH1 e LH2) em relação ao não húmico (profundidade correspondente a AB e BA), o que provocaria maior abundância de microorganismos devido à maior riqueza de substrato, facilitando a degradação de carvões (ZECH et al., 1997; ALEXIS et al., 2012)

Quanto à fração RES, os valores observados foram mais baixos, variando de 0,7 a 1,8 e, portanto, nesta fração o BC está mais preservado do que na fração EXT. Além disso, os perfis apresentam valores muito próximos entre si. De modo geral, para esta fração há também aumento, embora menor do que observado na fração EXT, dos índices de degradação com a profundidade.

Portanto, para as duas frações observa-se que i) não há diferenças significativas entre a degradação de carvões entre os perfis ii) no geral, há um aumento do índice da degradação com a profundidade. Isto está em concordância com outros estudos que também encontraram a mesma tendência (COHEN-OFRI et al., 2006; MARQUES et al., 2015; VELASCO-MOLINA et al., 2016). Isto pode ser explicado, pois a degradação química de carvões ocorre, sobretudo, por meio da inserção de grupos oxigenados o que torna as moléculas mais solúveis do que aquelas pouco degradadas, cuja hidrofobicidade é maior (KNICKER, 2011; COHEN-OFRI et al., 2006). Assim, o BC degradado é mais susceptível a lixiviação. Outro aspecto a ser considerado é que, a entrada de carvões frescos em superfície pode mascarar a degradação, que se torna mais evidente em profundidade, onde a MO é mais antiga. De fato, a maior parte da oxidação e fragmentação ocorre em superfície, onde há maior abundância de organismos e oxigênio, sendo que o transporte do BC para a subsuperfície, seja pela bioturbação ou lixiviação, tende a protegê-lo da degradação (CZIMCZIC; MASIELLO, 2007). Portanto, é possível pensar que o BC degradado que está em subsuperfície, sofreu a maior parte das transformações na superfície e foi lixiviado e/ou bioturbado para horizontes mais profundos.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo morfológico em diferentes escalas de observação dos solos sob cerrado estudados, situados em uma velha superfície geomórfica, indicam claramente a longa e intensa ação da fauna edáfica, em particular de térmitas, sobretudo no horizonte A, mas também em profundidades superiores a ele. A abundância de fragmentos de carvão no solo, assim como a diversidade de tamanho das partículas encontradas, que variaram de centímetros a centenas de micrômetros, sugere importante contribuição tanto do carvão como da bioturbação na formação e espessamento do horizonte A húmico em Latossolos sob cerrado, confirmando resultados encontrados em estudos anteriores como Silva e Vidal Torrado (2001) e Calegari (2008). Além disso, há maior ocorrência de carvão nos LH do que no LNH sob cerrado estudados. Além disso, verificou-se maior quantidade de argila nos LH, cujo efeito na retenção de umidade e possível aumento na decomposição de componentes mais lábeis da MOS deve ser investigado em pesquisas posteriores.

O estudo detalhado da matéria orgânica também mostrou que, embora a matéria orgânica pirogênica não represente, em termos quantitativos, a maior parte da MO nas frações como atestou Marques (2009), sua contribuição é importante e promove a diferenciação entre perfis húmicos e não húmicos na fração RES, fração esta que representou a maior participação no pool total de carbono dos solos estudados, e não foi analisada em estudos anteriores como Marques (2009) e Marques (2015). Estes resultados confirmam as evidências morfológicas da contribuição de carvões para a formação do horizonte A húmico, bem como a menor abundância de BC no perfil não húmico em relação aos húmicos. Além disso, evidenciam a importância da fração RES para o estudo da MOS em Latossolos húmicos com presença de carvões.

Além disso, com o fracionamento físico, verificou-se a relevância de cada mecanismo de retenção da MOS para LHs e LNH. Todos os perfis possuíam distribuição semelhante de C nas frações estudadas, que seguiu a ordem: RES>EXT>FLL>FLO. A FLL foi composta principalmente por constituintes vegetais pouco decompostos, responsáveis pela maior parte em participação, e derivados do BC; nesta fração verificou-se uma diferença local de MO entre LH1 x LH2 e LNH, sendo que os últimos possuíam relativamente menos BC do que LH1. Esta

diferença, no entanto, foi neutralizada com a decomposição da MO. A FLO mostrou-se relativamente enriquecida em relação às outras frações, com produtos do BC, provavelmente devido à decomposição seletiva da MOS no ambiente intra-agregados. Esta fração teve participação muito pequena no carbono total de todos os perfis estudados, demonstrando que a oclusão não é um mecanismo de estabilização relevante para a formação dos horizontes húmicos.

A fração EXT é abundante em material microbiano, identificando-se também a presença de produtos de quitina, o que confirma a participação de cupins e fungos edáficos para formação do horizonte húmico, além de outros microorganismos presentes no solo. E, por último, a fração resíduo possui enriquecimento alifático com relação as demais, o que está em concordância com outros estudos que demonstram a associação de produtos alifáticos com a fração argila (WATTEL-KOEKKOEK et al., 2001; GRASSET et al., 2009 SCHELLEKENS et al., 2013). Ressalta-se que, embora a fração RES não represente somente os componentes orgânicos ligados à fração argila, mas também compostos insolúveis em álcali, a elevada contribuição desta fração para o carbono total presente no solo sugere que a sorção em minerais de argila é um mecanismo de retenção da MO importante para todos os perfis estudados. Além disso, sugere-se que a presença de poliaromáticos nesta fração possa representar um mecanismo extra de proteção: a recalcitrância química intrínseca, juntamente à sorção a fração mineral. Para determinar a proporção de MO ligada à fração argila e insolúveis em álcali, um fracionamento da fração RES é necessário em estudos posteriores.

O índice de degradação criado e testado neste trabalho mostrou-se efetivo, já que os resultados encontrados confirmaram as evidências encontradas na literatura de que a degradação do BC torna-se mais evidente em profundidade. Além disso, não se observou grandes diferenças entre LHs e LNH quanto a este aspecto. A principal diferença qualitativa entre a MOS de horizontes húmicos e não húmico residiu na fração RES, que é relativamente enriquecida em BC nos horizontes húmicos e em produtos nitrogenados e polissacarídeos no horizonte não húmico. Esta diferença de abundância de BC, mostrada também na morfologia, pode estar ligada a distinções locais: i) na abundância de componentes arbóreos (geradores de carvão) da vegetação, ii) ou frequência e/ou intensidade local de incêndios iii) ou menor decomposição do BC nos LHs, ou uma combinação de todas estas

possibilidades (ALEXIS et al., 2012; BENTO-GONÇALVES et al., 2012). A menor decomposição de BC em LHs não foi verificada, sendo que provavelmente as diferenças entre LHs e LNH devem-se as duas primeiras possibilidades.



## 7 CONCLUSÕES

- A distribuição de carbono nas diferentes frações é semelhante para todos os perfis estudados, sendo a fração resíduo a principal delas, indicando a importância desta fração para estes solos;
- As evidências morfológicas e da química da MOS mostram que há diferenças qualitativas na MOS de LHs e LNH, no que diz respeito a abundância de BC, que é maior em LHs;
- Com os indicadores de degradação de BC propostos neste trabalho, verificou-se que a decomposição do BC aumenta com a profundidade e/ou idade;
- Como constatou-se a presença de BC na fração RES, a recalcitrância intrínseca de seus compostos constituintes (que são em grande parte poliaromáticos), pode ser um mecanismo extra de estabilização na fração RES dos horizontes A húmicos, além da sorção da MO aos minerais de argila.
- Os Latossolos Húmicos sob vegetação de cerrado estudados, tem nos paleoincêndios e/ou na maior expressão do componente arbóreo da vegetação sob estes solos e na bioturbação a explicação para a formação do horizonte A húmico hiper espesso.



## REFERÊNCIAS

ALCAÑIZ, J.; ROMERA, J.; COMELLAS, L.; MUNNE, R.; PUIGBO, A. Effects of some mineral matrices on flash pyrolysis-GC of soil humic substances. **Science of the total Environment**, Amsterdam, v.81-82, p. 81-90, 1989.

ALEXANDRE, A.; MEUNIER, J.D.; COLIN, F.; KOUD, J.M. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering process. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Dordrecht, v.61, p. 677-682, 1997.

ALEXIS, M.A.; RASSE, D.P.; KNICKER, H.; ANQUETIL, C.; RUMPEL, C. Evolution of soil organic matter after prescribed fire: A 20-year chronosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v.189-190, p.98-105, 2012.

ALVIM, P.T. Teoria sobre a formação dos campos cerrados. **Revista Brasileira de Geografia**. Rio de Janeiro, v.16, n.3, p. 496-498, 1954.

ANDRADE, F.V.; SHAEFER, C.E.G.R., CORREA, M.L.T.; MENDONÇA, E.S. Carbon Stocks in Brazilian Latosols (Oxisols) from Different Morphoclimatic Regions and Management Systems. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n.15-16, p.2125-2136, 2005.

ARAÚJO, A.G.M.; NEVES, W. A.; PILO, L.B. et al. Eventos de seca no Holoceno e suas implicações no povoamento pré-histórico do Brasil central. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUATERNÁRIO, 9., 2003. Local. **Anais...** Disponível em: <[http://www.abequa.org.br/trabalhos/projeto\\_25.pdf](http://www.abequa.org.br/trabalhos/projeto_25.pdf)> Acesso em: jul 2015

ASSIS, C.P.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A.; La ROSA, J.M.; JUCKSCH, I.; MENDONÇA, E.S.; GONZÁLEZ-VILA, F.J. Analytical pyrolysis of humic substances from a Latosol (Typic Hapludox) under different land uses in Minas Gerais, Brazil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.93, p.120-128, 2012.

BALDOCK, J. A.; OADES, J. M.; WATERS, A. G.; PENG, X.; VASSALLO, A. M.; WILSON, M. A. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 16, p. 1-42, 1992

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. **Dinâmica e função da matéria orgânica**. In: Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: Ecossistemas Tropicais e Subtropicais. SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. et. al. (Ed), 2 ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. 654p.

BENTO-GONÇALVES, A.; VIEIRA, A.; ÚBEDA, X.; MARTIN, D. Fire and soils: Key concepts and recent advances. **Geoderma** Amsterdam, v.191, p.3–13, 2012.

BETA ANALYTIC. **Datação por radiocarbono: uma introdução**. Disponível em: <<http://www.radiocarbon.com/portugues/sobre-carbono-datacao.htm>> Acesso em: nov 2015.

BOULET, R.; PESSEDA, L.C.R.; TELLES, E.C.C.; MELFI, A. Une evaluation de la vitesse de l'accumulation de matière par la faune du sol à partir de la datation des charbonnes et d'humine du sol. Exemple des versants du lac Campestre, Salitre, Minas Gerais, Brasil. **Comptes Rendus de L'Academie des Sciences**, Série IIA, Paris, v.320, p. 287-294, 1995.

BULLOCK, P.; FEDOROFF, N.; JONGERIUS, A.; STOOPS, G.; TURSINA, T. **Handbook for soil thin section description**. Wolverhampton: Waine Research Publications, 1985. 152p.

BUOL, S.W.; SOUTHARD, R.J.; GRAHAM, R.C.; McDANIEL, P.A. **Soil Genesis and Classification**. 6 ed. Willey-Blackwell: 2011. p. 349-360.

BUURMAN, P.; ROSCOE, R. Different chemical composition of free light, occluded light and extractable SOM fractions in soils of Cerrado and tilled and untilled fields, Minas Gerais, Brazil: a pyrolysis – GC/MS study. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.62, p. 253-266, 2011.

BUURMAN, P.; PETERSE, F.; ALMENDROS, G. Soil organic matter chemistry in allophonic soils: a pyrolysis-CG/MS study of a Costa Rica Andosol catena. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 58, p. 1330-1347, 2007.

BUURMAN, P.; VIDAL-TORRADO, P.; LOPES, J.M. The Podzol hydrosequence of Itaguara (São Paulo, Brazil). 2. Soil organic matter chemistry by pyrolysis-CG/MS. **Geoderma**, Amsterdam, v. 77, n. 4, p. 1307-1318, 2012.

CAMBARDELLA, C.A.; ELLIOT, E.T. Methods for physical separation and characterization of soil organic matter fractions. **Geoderma**, Amsterdam, v. 56, p. 449-457, 1993.

CANELLAS, L. P. **A pirólise como técnica analítica**. In: CANELLAS et al. *Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. Campo dos Goytacazes, 2005, 309 p. Disponível em: <<http://www.uenf.br/Uenf/Pages/CCTA/Lsol/>> Acesso em jun 2014.

CARR, A. S.; BOOM, A.; CHASE, B. M.; MEADOWS, M. E.; ROBERTS, Z. E.; BRITTON, M. N.; CUMMING, A. M. J. Biome-scale characterization and differentiation of semi-arid and arid zone soil organic matter compositions using pyrolysis-GC/MS analysis. **Geoderma**, Amsterdam, v. 200-201, p. 189-201, 2013.

CASTRO, S.S.; COOPER, M.; SANTOS, M.C.; VIDAL-TORRADO, P. Micromorfologia do solo: Bases e Aplicações. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ, V.H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003, p.107-164.

CHENG, C. H.; LEHMANN, J.; THIES, J. E.; BURTON, S. B.; ENGELHARD, M. H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic process. *Organic Geochemistry*, **Oxford**, n.37, p.1477-1488, 2006.

CHESWORTH, W. (Ed.) **Encyclopedia of Soil Science**. Springer: 2008, 902p.

CHIAVARI, G.; GALLETTI, G. C. Pyrolysis-gas chromatography/ion mass spectrometry of amino-acids. **Journal of analytical and applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.24, p. 123-137, 1992.

CHRISTENSEN, B.T. **Carbon in primary and secondary organomineral complexes**. In: CARTER, M. R.; STEWART, B.A. (Ed.) *Structure and organic matter storage in agricultural soils*. Boca Raton: Lewis Publ., 1996. p.97-165.

CHRISTENSEN, B.T. Organic matter in soil: structure, function and turnover. In: **Plant Production**, Tjele, 2000. 95p.

CIOTTA, M.N.; BAYER, C.; FONTOURA, S.M.V.; ERNANI, P.R.; ALBUQUERQUE, J.A. Matéria orgânica e aumento da capacidade de troca de cátions em solo com argila de atividade baixa sob plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 6, 2003.

CODEMIG – **Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais.**

**Levantamento Aerogeofísico de Minas Gerais.** Disponível em:

<[http://www.comig.com.br/site/content/parcerias/levantamento\\_aerogeofisico.asp?id=30&idSidSub=50&filhold=51](http://www.comig.com.br/site/content/parcerias/levantamento_aerogeofisico.asp?id=30&idSidSub=50&filhold=51)> Acesso em: nov 2014.

COELHO, M.R.; SANTOS, H.G.; SILVA, E.F.; AGLIO, M.L.D. **O Recurso Natural Solo** In: O Uso Agrícola dos Solos Brasileiros. Org. : MANZATTO, C.V.; FREITAS JÚNIOR, E.; PERES, J.R.R. (Ed.). Rio de Janeiro: EMBRAPA SOLOS, 2002, 174p.

COLE, M.M. A Savana brasileira. **Boletim Carioca**, Rio de Janeiro, v.11, p.5-52, 1958.

CONLEY, D.J. Terrestrial ecosystems and the global biochemical sílica cycle. **Global Biogeochemical Cycles**, Dordecht, v.16, n.4, p. 681-688, 2002.

COOPER, M.; VIDAL-TORRADO, P.; CHAPLOT, V. Origin of microaggregates in soils with ferrallic horizons. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.62, n.3, p.256-263, 2005.

COUTINHO, L.M. O conceito de Cerrado. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 17-23, 1978.

CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; CANELLAS, L.P.; RIBEIRO, L.B.; BENITES, V.M.; SANTOS, G.A. Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon Basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 85-93, 2009.

CZIMCZIC, C.I.; MASIELLO, C.A. Controls on black carbon storage in soils. **Global Biogeochemical Cycles**, Dordecht, v.21, GB3005, doi:10.1029/2006GB002798, 2007.

DEMEYER, A.; VOUNDI NKANA, J.C.; VERLOO, M.G. Characteristics of wood ash influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. **Bioresource Technology**, London, v.77, n.287–295, 2001

DIAS, B.F.S. (Coord.). **Alternativas de desenvolvimento dos Cerrados: manejo e conservação dos recursos naturais renováveis.** Brasília: FUNATURA: Fundação Konrad Adenauer, 1991. p.11-25.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 1997. 212p. (EMBRAPA. CNC. Documentos, 1).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Rio de Janeiro, 2013. 306p.

ESCHENBRENNER, V. Contribution des termites à la micro-agrégation des sols tropicaux. Cahiers, **Séries Pédologie**, Orston, v.22, p.397- 408, 1986.

EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; KLEBER, M.; KOGEL-KNABER, I. Stabilization of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 34, p. 1591-1600, 2003.

FERREIRA, M.M.; FERNANDES, B.; NILTON, C. Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos na Região Sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v 23, p. 507-514, 1999.

GOLCHIN, A.; BALDOCK, J.A.; OADES, J.M. A model linking organic matter decomposition chemistry and aggregate dynamics. In: R. LAI, J.M. KIMBALL, R.F. FOLLET (Ed.). **Soil Processes and the Carbon Cycle.** Boca Ratan, Florida: CRC Press, ,1998, p. 245-266.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; ALMENDROS, G.; KNICKER, H. The effect of fire on soil organic matter – a review. **Environment International**, New York, v. 30, p. 855-870, 2004.

GOODLAND, R.A.; FERRI, M.G. **Ecologia do Cerrado**. Belo Horizonte: Itatiaia, 1979. 193p.

GOUVEIA, S.E.M., PESSEDA, L.C.R. Datation par le  $^{14}\text{C}$  de charbons inclus dans le sol pour l'étude du rôle de la remontée biologique de matière et du colluvionnement dans la formation de latosols de l'état de São Paulo, Brésil. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris** v. 330, p.133–138, 2000.

GRASSET, L.; MARTINOD, J.; PLANTE, A.F.; AMBLÈS, A.; CHENU, C.; RIGHI, D. Nature and origin of lipids in clay size fraction of a cultivated soil as revealed using preparative thermochemolysis. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 40, p. 70-78, 2009.

HARIDASAN, M. Nutrição mineral de plantas nativas do cerrado. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, São Paulo, v.12, p.54-64, 2000.

HERINGER, E.P.; PAULA, J.E. Contribuição ao conhecimento eco-dendrométrico de matas ripárias na região Centro-Oeste brasileira. **Acta Botânica Brasilica**, Rio de Janeiro, v.3, n.2, p.33-42, 1989.

HIGASHINO, T.; SHIBATA, A.; YATAGAI, M. Basic study for establishing specifications for wood vinegar by distillation I. Study of regulations and reproducibility of compounds contained in distilled wood vinegar. **Journal of the Japan Wood Research Society**, Tokio, v. 51, n. 3, p. 180-188, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA-IBGE. **Mapa de biomas do Brasil**. Escala 1:5.000.000. Rio de Janeiro: IBGE, 2004. Disponível em: <<http://mapas.ibge.gov.br/biomas2/viewer.htm>> Acesso em: 20 nov. 2015.

KAAL, J.; MARCO, Y.C.; ASOUTI, E.; SEIJO, M.M.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A.; CASÁIS, M.C.; BOADO, F.C. Long-term deforestation in NW Spain: linking the Holocene fire history to vegetation change and human activities. **Quaternary Science Reviews**, Oxford, v. 30, p. 161-175, 2011.

KAAL, J.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A.; NIEROP K.G.J. Characterization of aged charcoal using a coil probe pyrolysis-GC/MS method optimized for black carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 85, p. 408-416, 2009.

KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., 1986, Campinas. **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, SNLCS; University of Porto Rico, 1988, v. 1, p. 71-77.

KER, J.C. Latossolos do Brasil: Uma Revisão Belo Horizonte, MG: **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p.17-40. 1997.

KILBERTUS, G. Microhabitats in soil aggregates: their relationship with bacterial biomass and size of prokaryotes present. **Revue d'Écologie et de Biologie du Sol**, Paris, v.17, p.43-57, 1980.

KLEBER, M.; SOLLINS, P.; SUTTON, R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 85, p 9-24, 2007.

KLEBER, M.; JONHSON, M.G. Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: Implications for Interactions in the Environment. **Advances in Agronomy**, Burlington, v.206, p.77-142, 2010.

KNICKER, H.; MÜLLER, P.; HILSCHER, A. How useful is chemical oxidation with dichromate for the determination of "Black Carbon" in fire-affected soils? **Geoderma**, Amsterdam, v. 142, p. 178-196, 2007.

KNICKER, H. Pyrogenic organic matter in soil: Its origin and occurrence, its chemistry and survival in soil environments. **Quaternary International**, Oxford, 243, 251-263, 2011.

LAIRD, D. Nature of Clay–Humic Complexes in an Agricultural Soil: II. Scanning Electron Microscopy Analysis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p.1419-1425, 2001.

LAL, R. Soil Carbon sequestration impacts on global climate change and food security. **Science**, New York, v. 304, p.1623-1627, 2004.

LEHMANN, J.; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, New York, v.528, p.60-68, 2015.

LEIRÓS, M.C.; TRASAR-CEPEDA, C.; SEOANE, S.; GIL-SOTRES, F. Dependence of mineralization of soil organic matter on temperature and moisture. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 31, p.327 – 335, 1999.

LEPCSH, I.F.; BUOL, S.W. Oxisol-landscape relationship in Brazil. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., 1986, Campinas. **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, SNLCS; University of Puerto Rico, 1988. p. 174-189.

MAGDOFF, F.; WEIL, .R. R **Soil Organic Matter in Sustainable Agriculture**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 398p.

MALDOVEANU, S.C. **Pyrolysis as a chemical process**. In: Analytical pyrolysis of organic polymers. Amsterdam: Elsevier, 1998. 478p.

MANZONI, S.; JACKSON, R.B.; TROFYMOW, J.A.; PORPORATO, A. The Global Stoichiometry of Litter Nitrogen Mineralization. **Science**, v. 321, n. 5889, p. 684-686, 2008.

MANZONI, S. ; JACKSON, R.B.; TROFYMOW, J.A.; PORPORATO, A. Stoichiometric controls on carbon, nitrogen, and phosphorus dynamics in decomposing litter. **Ecological Monographs**, New York, v.80, n.1., p.89-106, 2010.

MARQUES, F.A. **Matéria orgânica de Latossolos com horizonte A húmico**. 2009. 143p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

MARQUES, F.A.; CALEGARI, M.R.; VIDAL-TORRADO, P.; BUURMAN, P. Relationship between soil oxidizable carbon and physical, chemical and mineralogical properties of umbric ferralsols. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 25-40, 2011.

MARQUES, F.A.; BUURMAN, P.; SCHELLEKENS, J.; VIDAL-TORRADO, P. Molecular chemistry in humic Ferralsols from Brazilian Cerrado and forest biomes indicates a major contribution from black carbon in the subsoil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.113, p.518-528, 2015.

MENDONÇA, E.S.; MATOS, E.S. **Matéria orgânica do solo: Métodos de Análises**. Viçosa, 2005, 157p.

MIKLÓS, A.A.W. 1992. **Biodynamique d'une couverture pédologique dans la région de Botucatu, Brésil**. 1992. 438p (PhD-thesis. Université d'Paris VI) — Paris, France, 1992..

MILTNER, A.; ZECH, W. Effects of minerals on the transformation of organic matter during simulated fire-induced pyrolysis. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 26, p. 175-182, 1997.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. Lavras: Ed UFLA, 2006. 729p.

MUGGLER, C.C.; BUURMAN, P.; DOESBURG, J.D.J. Weathering trends and parent material characteristics of polygenetic oxisols from Minas Gerais, Brazil: I Mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v.138, p. 39-48, 2007.

NIEROP, K.G.J., BUURMAN, P. Composition of soil organic matter and its water-soluble fraction under young vegetation on drift sand, central Netherlands. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 49, p. 605–615, 1998.

NIEROP, K.G.J.; VAN LAGEN, B.; BUURMAN, P. Composition of plant issues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. **Geoderma**, Amsterdam, v. 100, p. 1-24, 2001.

OADES, J.M. The retention of organic matter in soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.5, p.35-70, 1988.

OADES, J.M.; GILLMAN, G.P. ; UEHARA, G. **Interactions of soil organic matter and variable-charge clays**. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M. ; UEHARA, G. Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems. Honolulu, University of Hawaii, 1989. p.69-95.

OADES, J.M.; WATERS, A.G. Aggregate hierarchy in soils. **Australian Journal Soil Research**, Sidney, v 29, p 815-828, 1991.

OLIVEIRA-FILHO, A.T.; RATTER, J.A. padrões florísticos das matas ciliares da Região do Cerrado e a evolução das paisagens do Brasil Central durante o quaternário tardio. In: RODRIGUES, R. R.; LEITÃO-FILHO, H. de F. (Ed.). **Matas Ciliares: conservação e recuperação**. São Paulo: EDUSP: FAPESP, 2000. p. 73-89.

OVERSTREET, L.F.; DeJONG-HUDGES, J. **The Importance of Soil Organic Matter in Cropping Systems of the Northern Great Plains**. University of Minnestoa – Extension. Disponível em: <<http://www.extension.umn.edu/agriculture/tillage/importance-of-soil-organic-matter/>>. Acesso em: jun 2014

PARSI, Z.; HARTOG, N.; GÓRECKI, T.; POERSCHMANN, J. Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter: a comparison of different approaches. **Journal of Analytical Pyrolysis**, Amsterdam, v. 79, p. 9-15, 2007.

PASTOROVA, I.; BOTTO, R.E.; ARISZ, P.W.; BOON, J.J. Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. **Carbohydrate Research**, Dordercht, v.262, p.27-47, 1994.

PESSENDA, L.C.R.; ARAVAENA, R.; MELFI, A.J.; BOULET, R. The use of carbon isotopes (C13 e C14) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in central Brazil. **Radiocarbon**, New Haven, v.38, n.2, p. 191-201, 1996.

PESSEDA, L.C.R.; GOUVEIA, S.E.M.; ARAVENA, R.; VALENCIA, E.P.E. Holocene fire and vegetation changes in southeastern Brazil as deduced from fossil charcoal and soil carbon isotopes. **Quaternary International**, Oxford, v.114, p.35-43, 2004.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, Oxford, v. 75, p. 57-134, 2002.

POUWELS, A.D.; EIJKEL, G.B.; BOON, J.J.; 1989. Curie-point pyrolysis high-resolution gas chromatography–mass spectrometry of microcrystalline cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.14, p. 237–280, 1989.

QUEIROZ NETO, J.P.; CASTRO, S.S. Formações superficiais e Latossolos Vermelho-Amarelo-Húmico na área de Bragança Paulista, Estado de São Paulo, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 18., 1974, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: SBG, 1974. p.65-83.

QUEIROZ, F.A. Impactos da sojicultura de exportação sobre a biodiversidade do Cerrado. **Sociedade e Natureza**, São Paulo, v.21, p.193-209, 2009.

REATTO, A.; BRUAND, A.; MARTINS, E.S.; MULLER, F.; SILVA, E.M.; CARVALHO JR., O.A.; BROSSARD, M.; RICHARD, G. Development and origin of the microgranular structure in latosols of the Brazilian Central Plateau: Significance of texture, mineralogy, and biological activity. **Catena**, Amsterdam, v.76, p.122–134, 2009.

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B.M.T. As principais fitofisionomias do bioma cerrado. In: SANO, S.M.; ALMEIDA, S.P.; RIBEIRO, J. F. (Ed. Técnicos) **Cerrado: ecologia e flora**. Embrapa Informação Tecnológica: Brasília, 2008, p.153-212.

RIZZINI, C.T. **Tratado de fitogeografia do Brasil**.2.ed. Âmbito Cultural Edições Rio de Janeiro, 1997. 179p.

ROSCOE, R.; MACHADO, P.L.O.A. **Fracionamento Físico do Solo em Estudos da Matéria Orgânica**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 86p.

SALDARRIAGA, J.G.; WEST, D.C. Holocene fires in northern Amazon Basin. **Quaternary Research**, Washington, v. 26, p.358–366, 1986.

SANTOS, R.F.; ALKMIM, F.F.; PEDROSA-SOARES, A.C. A Formação Salinas, Orógeno Araçuaí (MG): história deformacional e significado tectônico. **Revista Brasileira de Geociências**, Rio Claro, v. 39, n.1, p.81-100, 2009.

SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H.G.; KER, J.C.; ANJOS, L.H.C; SHIMIZU, S.H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. 100p.

SHELLEKENS, J.; BARBERÁ, G. G.; BUURMAN, P.; PÉREZ-JORDÀ, G.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. Soil organic matter dynamics in Mediterranean A-horizons – The use of analytical pyrolysis to ascertain land-use history. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.104, p. 287-298, 2013.

SHELLEKENS, J.; BUURMAN, P.; FRAGA, I.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A. Holocene vegetation and hydrologic changes inferred from molecular vegetation markers in peat, PenidoVello (Galicia, Spain). **Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, London, v. 299, n. 1/2, p. 56-69, 2011.

SCHMIDT, E.-M.; KNICKER, H.; BÄUMLER, R.; KÖGEL-KNABNER, I. Chemical composition of the organic matter in Neolithic soil material as revealed by CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, polysaccharide analysis, and CuO oxidation. **Soil Science**, Oxford, v. 166, n. 9, p. 569-584, 2001.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Humic substances in the environment**. New York: Dekker, 1972. 327p.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. Structural studies of soil humic acids by Curie-point pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **Soil Science**, New York, v.153, p. 205-224,1992.

SEIGLER, D.S. **Plant secondary metabolism**. Springer: London, 1998. 713p.

SILVA, A.C.; VIDAL TORRADO, P. Gênese dos Latossolos Húmicos e sua relação com a evolução da paisagem numa área cratônica do sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 329-341, 1999.

SILVÉRIO, F.O; BARBOSA, L.C.A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, 1543-1552, 2008.

SIQUEIRA, J.O.; SOARES, C.R.F.S.; SILVA, C.A. Matéria Orgânica em solos de áreas degradadas. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (Ed.). **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: Ecossistemas Tropicais e Subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metropole, 2008. p.495-524.

SIX, J. ; CONANT, R.T. ; PAUL, E.A. ; PAUSTIAN, K. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 241, p.155-176, 2002.

SIX, J.; BOSSUYT, H.; DEGRYZE, S.; DENEFF, K. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. **Soil & Tillage Research**, Califórnia, v.79, p. 7-31, 2004.

SAADI, A. A geomorfologia da Serra do Espinhaço em Minas Gerais e suas margens. **Geonomos**, Belo Horizonte, v.3, n.1, p.41-63, 2013.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J. C.; OLIVEIRA, M. S.; MORAES, M. I. M. Nutrição mineral de espécies nativas em solos do Cerrado. In: Luiz Mauro Barbosa. (Org.). **Restauração Ecológica - Desafios atuais e futuros**. São Paulo: Instituto de Botânica - SMA, 2011. p. 147-154.

SOHI, S.P.; MAHIEU, N.; ARAH, J.R.M.; POWLSON, D.S.; MADARI, B.; GAUNT, J.L.A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 1121-1128, 2001.

SOLLINS, P. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. **Geoderma**, Amsterdam, v. 74, p. 65-105, 1996.

SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL, B.A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. **Geoderma**, Amsterdam, v. 74, p. 65-105, 1996.

STEVENSON, F.J.; COLE, M.A. Cycles of soils: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. 2<sup>nd</sup> ed. New York: J. Wiley, 1999. 427p.

STOOPS, G. **Micromorphology of the oxic horizon**. In: INTERNATIONAL WORKSHOP MEETING SOIL MICROMORPHOLOGY, 6., 1983. Rothamsted, **Proceedings...** Rothamsted: A.B. Academic Publishers, 1983. p.419-440.

STOOPS, G.; MARCELINO, V.; MEES, F. Features related to faunal activity. In:\_\_\_\_\_. (Ed). Interpretation of micromorphological features of soil and regoliths. Amsterdam: Elsevier, 2010. p.397-414.

VALADÃO, R.C.; Geodinâmica de superfícies de aplanamento, desnudação continental e tectônica ativa como condicionantes da megageomorfologia do Brasil oriental. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, Brasília, v.10, n.2,p 77-90, 2009

VANCAMPENHOUT, K.; SCHELLEKENS, J.; SLAETS, J.; HATTE, C.; BUURMAN, P. in press. Fossil redox-conditions influence organic matter composition in loess paleosols. **Quaternary international**, Oxford, p.1-11, 2016.

VELASCO-MOLINA, M.; BERNS, A.E.; MACÍAS, F.; KNICKER, H. Biochemically altered charcoal residues as an important source of soil organic matter in subsoils of fire affected subtropical regions. **Geoderma**, Amsterdam, v.262, p.62-70, 2015

VON LÜTZOW, M.; KÖGEL-KNABER, I.; KLEMENS, E.; FLESSA, H.; GUGGENBERGER, G.; MATZNER, E.; MARSCHNER, B. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 39, p. 2183-2207, 2007.

VRDJOLAK, G.; SPOSITO, G. Soil aggregate hierarchy in a Brazilian Oxisol **Developments in Soil Science**, Oxford, v. 28A, p. 197 – 207, 2002.

WATTEL-KOEKKOEK, E.J.W.; VAN GENUCHTEN, P.P.L.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 99, p. 27–49, 2001.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K; LEHMANN, J.; MIANO, T. M.; MILTNER, A.; SCHOROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 79, p. 117-161, 1997.



## APÊNDICES



## A. DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA DOS PERFIS ESTUDADOS

### PERFIL 1. Latossolo Húmico 1 (LH1)

#### Descrição Geral

Classificação: LATOSSOLO VERMELHO Distrófico húmico textura muito argilosa

Localização: Grão Mogol – MG, Rodovia BR 251 km 419, coordenadas UTM 0715820/620008

Situação na paisagem: Descrição de barranco em corte de estrada

Altitude: 860 m

Litologia: Coberturas detrito coluvionares em superfícies de aplainamento.

Material de origem: produtos de alteração dos materiais supracitados

Relevo local: plano

Relevo regional: plano a suave ondulado

Drenagem: acentuadamente drenado

Erosão: laminar ligeira

Pedregosidade: não pedregosa

Rochosidade: Não rochosa

Vegetação Primária: cerrado tropical

Uso atual: cerrado tropical

Descrito por: Marina Justi e Pablo Vidal Torrado

#### Descrição Morfológica

A1: 0-30 cm; bruno escuro (7,5 YR 2,5/2; úmida) bruno escura (7,5 YR 4/2; seca); argilosa; moderada, pequena a média, grumosa; macia, muito friável, ligeiramente plástica, ligeiramente pegajosa; plana.

A2: 30-45 cm; bruno-escuro (7,5 YR 2,5/3; úmida) bruno-escura (7,5 YR 3/4; seca); argilosa; moderada, pequena a média, grumosa; macia, muito friável; ligeiramente plástica; ligeiramente pegajosa; plana.

A3: 45-60 cm; bruno-escuro (7,5 YR 2,5/3; úmida), bruno escuro (7,5 YR 3/4; seca); muito argilosa; moderada, média, blocos subangulares que se desfaz em pequena/média grumosa; macia, friável, plástica, pegajosa, plana.

A4: 60-75 cm; bruno-escuro (7,5 YR 3/4; úmida), bruna (7,5 YR 4/4; seca); muito argilosa; moderada, média, blocos subangulares que se desfaz em granular pequena; macia, friável, plana.

A5: 75-100 cm; bruno-escuro (7,5 YR 3/4; úmida), bruna (7,5 YR 4/6; seca); muito argilosa; moderada, média, blocos subangulares que se desfaz em granular forte pequena; macia, friável, plástica, pegajosa.

AB: 100-125 cm; bruno-avermelhado-escuro (5 YR 3/4; úmida), vermelho amarelada (5 YR 4/6; seca); muito argilosa; moderada, média, blocos subangulares que se desfaz em granular forte pequena; ligeiramente dura, friável a firme, plástica; pegajosa, plana.

BA: 125-170 cm; vermelho (3,5 YR 4/6); muito argilosa; moderada, média, blocos subangulares que se desfaz em granular forte pequena a média; ligeiramente dura a dura, firme, plástica, pegajosa; plana.

Bw: 170<sup>+</sup> cm; vermelho (2,5 YR 4/6); muito argilosa; moderada a forte, média, blocos subangulares que se desfaz em granular forte pequena; ligeiramente dura a dura, firme, plástica; pegajosa, plana.

**Raízes:** finas a muito grossas e abundantes de A1 a A3, sendo que no horizonte A3 há uma raiz de aproximadamente 10 cm de diâmetro; finas a muito grossas comuns de A4 a AB; finas a muito grossas, poucas em Bw.

### Observações

- Atividade biológica intensa no horizonte A, observada por meio de canais e túbulos, bem como manchas avermelhadas de solo provavelmente oriundo do horizonte B;

- Presença de faixas de carvão as seguintes profundidades: 60-70 cm e 190-200 cm; Presença de fragmentos de carvão dispersos no solo em todos os horizontes, principalmente em A1.

### PERFIL 2. Latossolo Húmico 2 (LH2)

#### Descrição Geral

Classificação: LATOSSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico húmico textura muito argilosa

Localização: Grão Mogol – MG, Rodovia BR 251 km 412, coordenadas UTM 0707109/0196485

Situação na paisagem: Descrição de barranco em corte de estrada

Altitude: 906 m

Litologia: Coberturas detrito coluvionares em superfícies de aplainamento.

Material de origem: produto de alteração do material supracitado

Relevo local: plano

Relevo regional: plano a suave ondulado

Drenagem: acentuadamente drenado

Erosão: laminar ligeira

Pedregosidade: não pedregosa

Rochosidade: Não rochosa

Vegetação Primária: cerrado tropical

Uso atual: cerrado tropical

Descrito por: Marina Justi e Pablo Vidal Torrado

#### Descrição Morfológica

A1: 0-10 cm; bruno escuro (7,5 YR 4/3; úmida) bruno escura (7,5 YR 4/4; seca); argilosa; moderada, média, grumosa que se desfaz em granular moderada a forte pequena; macia, friável, ligeiramente plástica, ligeiramente pegajosa; plana.

A2: 10-25 cm; bruno-escuro (7,5 YR 3/3; úmida) bruno-escuro (7,5 YR 4/3; seca); argilosa; moderada, média, grumosa que se desfaz em granular moderada a forte pequena; macia, friável; ligeiramente plástica; ligeiramente pegajosa; plana.

A3: 25-50 cm; bruno-escuro (7,5 YR 3/4; úmida), bruno escuro (7,5 YR 4/4; seca); muito argilosa; moderada, média a grande, blocos subangulares que se desfaz em pequena/média granular; ligeiramente dura, friável a firme, ligeiramente plástica a plástica, ligeiramente pegajosa a pegajosa, plana.

A4: 50-75 cm; bruno-escuro (7,5 YR 3/4; úmida), bruna (7,5 YR 4/4; seca); muito argilosa; moderada a forte, média, blocos subangulares que se desfaz em granular pequena; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica a plástica, pegajosa; plana.

A5: 75-115 cm; bruno-escuro (7,5 YR 3/4; úmida), bruna (7,5 YR 4/6; seca); muito argilosa; moderada, grande, blocos subangulares que se desfaz em granular forte pequena; ligeiramente dura, firme, plástica, pegajosa; plana.

A6: 115-140 cm; bruno-escuro (7,5 YR 4/4; úmida), bruno (7,5 YR 4/6; seca); muito argilosa; moderada a forte, grande, blocos subangulares que se desfaz em granular forte pequena; ligeiramente dura, firme, plástica, pegajosa; plana

AB: 140-160 cm; bruno escuro (7,5 YR 4/4; úmida), bruno (7,5 YR 4/6; seca); muito argilosa; moderada, média, blocos subangulares que se desfaz em granular forte pequena; ligeiramente dura, friável a firme, plástica; pegajosa, plana.

BA: 160-175 cm; bruno (7,5 YR 4/6); muito argilosa; moderada a forte, média, blocos subangulares que se desfaz em granular forte pequena a média; ligeiramente dura a dura, firme, plástica, pegajosa; plana.

Bw: 175<sup>+</sup> cm; vermelho-amarelo (5 YR 5/8); muito argilosa; moderada a forte, média, blocos subangulares que se desfaz em granular forte pequena; ligeiramente dura a dura, firme, plástica; pegajosa, plana.

**Raízes:** finas a muito grossas e abundantes de A1 a A4; finas a muito grossas comuns de A5 a AB; finas a muito grossas, poucas em BA e Bw.

### **Observações**

- Atividade biológica intensa no horizonte A, observada por meio de canais e túbulos, bem como manchas avermelhadas de solo provavelmente oriundo do horizonte B;
- Presença de faixas de carvão as seguintes profundidades: 60-70 cm e 130-140 cm; Presença de fragmentos de carvão dispersos no solo em todos os horizontes, principalmente em A1.
- Presença de nódulos ferruginosos

### **PERFIL 3. Latossolo Não Húmico (LNH)**

#### **Descrição Geral**

Classificação: LATOSSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico textura argilosa

Localização: Grão Mogol – MG, Rodovia BR 251 km 412, coordenadas UTM 0715820/620008

Situação na paisagem: Descrição de barranco em corte de estrada

Altitude: 860 m

Litologia: Coberturas detrito coluvionares em superfícies de aplainamento.

Material de origem: produto da alteração dos materiais supracitados

Relevo local: plano

Relevo regional: plano a suave ondulado

Drenagem: acentuadamente drenado

Erosão: laminar ligeira

Pedregosidade: não pedregosa

Rochosidade: Não rochosa

Vegetação Primária: cerrado tropical

Uso atual: cerrado tropical

Descrito por: Marina Justi e Pablo Vidal Torrado

### **Descrição Morfológica**

A1: 0-10 cm; bruno escuro (7,5 YR 4/3; úmida) bruno escura (7,5 YR 4/4; seca); média; grande, média, grumosa que se desfaz em granular moderada a forte pequena; macia, friável, ligeiramente plástica, ligeiramente pegajosa; plana.

A2: 10-25 cm; bruno-escuro (7,5 YR 3/3; úmida) bruno-escuro (7,5 YR 4/3; seca); média; moderada, média, grumosa que se desfaz em blocos subangulares moderada média; macia, friável; ligeiramente plástica; ligeiramente pegajosa; plana.

AB: 25-40 cm; bruno (7,5 YR 5/6; úmida), bruno (7,5 YR 4/6; seca); média a argilosa; moderada, média, blocos subangulares que se desfaz em forte, pequena granular; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica, ligeiramente pegajosa, plana.

BA: 40-100 cm; bruno (7,5 YR 4/6); argilosa; moderada, média, blocos subangulares que se desfaz em granular média a forte pequena a média; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica, ligeiramente pegajosa; plana.

Bw1: 100-130 cm; vermelho amarelado (5 YR 4/6); argilosa; moderada, média, blocos subangulares que se desfaz em granular forte muito pequena; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica; ligeiramente pegajosa, plana.

Bw2: 130-170 cm; vermelho amarelado (5 YR 4/6); argilosa; moderada, grande, blocos subangulares que se desfaz em granular forte muito pequena; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica; ligeiramente pegajosa, plana.

Bw3: 170-200<sup>+</sup> cm; vermelho amarelado (5 YR 4/6); argilosa; moderada, grande, blocos subangulares que se desfaz em granular forte muito pequena; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica a plástica; ligeiramente pegajosa a pegajosa, plana.

**Raízes:** finas a muito grossas e abundantes em A1 e A2; finas a muito grossas, poucas em AB, BA e Bw.

### **Observações**

- Atividade biológica intensa no horizonte A, observada por meio de canais e túbulos;
- Presença de faixas de carvão as seguintes profundidades: 70-80 cm e 110-140 cm; Presença de fragmentos de carvão dispersos no solo em todos os horizontes, principalmente em A1.
- Presença de pequenos cascalhos de quartzo e nódulos ferruginosos

## B. LISTA DE COMPOSTOS DE PIRÓLISE QUANTIFICADOS

Tabela 7. Compostos de pirólise quantificados, de acordo com seu código de identificação, valores massa/carga (m/z), tempo de retenção (RT) e massa molecular (M+).

Código	Composto	m/z	RT	M+
C:0	C9	57+71	4,178	128
C:0	C10	57+71	5,949	142
C:0	C11	57+71	7,908	156
C:0	C12	57+71	9,913	170
C:0	C13	57+71	11,896	184
C:0	C14	57+71	13,777	198
C:0	C15	57+71	15,554	212
C:0	C16	57+71	17,269	226
C:0	C17	57+71	18,876	240
C:0	C18	57+71	20,416	254
C:0	C19	57+71	21,876	268
C:0	C20	57+71	23,265	282
C:0	C21	57+71	24,594	296
C:0	C22	57+71	25,861	310
C:0	C23	57+71	27,087	324
C:0	C24	57+71	28,264	338
C:0	C25	57+71	29,390	352
C:0	C26	57+71	30,475	366
C:0	C27	57+71	31,540	380
C:0	C28	57+71	32,515	394
C:0	C29	57+71	33,510	408
C:0	C30	57+71	34,423	436
C:0	C31	57+71	35,353	464
C:0	C32	57+71	36,222	478
C:0	C33	57+71	37,090	492
C:0	C34	57+71	37,913	506
C:0	C35	57+71	38,729	520
C:1	C9	55+69	4,045	126
C:1	C10	55+69	5,775	140
C:1	C11	55+69	7,732	154
C:1	C12	55+69	9,807	168
C:1	C13	55+69	11,745	182
C:1	C14	55+69	13,617	196
C:1	C15	55+69	15,454	210
C:1	C16	55+69	17,151	224
C:1	C17	55+69	18,775	238
C:1	C18	55+69	20,316	252
C:1	C19	55+69	21,799	266
C:1	C20	55+69	23,186	280
C:1	C21	55+69	24,509	294
C:1	C22	55+69	25,816	308

Tabela 7. Compostos de pirólise quantificados... (continuação)

<b>C:1</b>	C23	55+69	27,011	322
<b>C:1</b>	C24	55+69	28,216	336
<b>C:1</b>	C25	55+69	29,340	350
<b>C:1</b>	C26	55+69	30,435	364
<b>C:1</b>	C27	55+69	31,497	378
<b>C:1</b>	C28	55+69	32,496	392
<b>C:1</b>	C29	55+69	33,488	406
<b>FA5</b>	C5	60+73	3,917	434
<b>FA6</b>	C6	60+73	5,567	462
<b>FA7</b>	C7	60+73	7,467	476
<b>FA8</b>	C8	60+73	9,430	490
<b>FA9</b>	C9	60+73	11,363	504
<b>FA10</b>	C10	60+73	13,231	518
<b>FA11</b>	C11	60+73	14,205	124
<b>FA12</b>	C12	60+73	15,483	138
<b>FA13</b>	C13	60+73	17,250	152
<b>FA14</b>	C14	60+73	19,867	166
<b>FA15</b>	C15	60+73	21,342	180
<b>FA16</b>	C16	60+73	22,796	194
<b>FA17</b>	C17	60+73	23,159	208
<b>FA18</b>	C18	60+73	24,142	222
<b>FA19</b>	C19	60+73	25,438	236
<b>FA20</b>	C20	60+73	27,950	250
<b>FA21</b>	C21	60+73	29,050	264
<b>FA22</b>	C22	60+73	30,140	278
<b>FA23</b>	C23	60+73	31,930	292
<b>FA24</b>	C24	60+73	32,240	306
<b>AI12</b>	2,4-DIMETIL-1-HEPTANO	70+55	3,352	126
<b>AI31</b>	ALIFÁTICO NÃO IDENTIFICADO	57+69	7,506	
<b>AI162</b>	ALIFÁTICO NÃO IDENTIFICADO (ramificado)	55+69	23,681	
<b>Lg3</b>	4-VINILFENOL	91+120	10,380	120
<b>Lg1</b>	GUAIACOL	109+124	7,788	124
<b>Lg2</b>	4-METILGUAIACOL	123+138	9,882	138
<b>Lg4</b>	4-ETILGUAIACOL	137+152	11,604	152
<b>Lg5</b>	4-VINILGUAIACOL	135+150	12,292	150
<b>Lg8</b>	4-FORMILGUAIACOL	152+151	13,917	152
<b>Lg12</b>	C3 GUAIACOL	164	14,820	164
<b>Lg15</b>	4-ACETILGUAIACOL	151+166	15,508	166
<b>Lg17</b>	4-PROPAN-ONA-GUAIACOL	137+180	16,272	180
<b>Lg6</b>	SIRINGOL	139+154	12,997	154
<b>Lg11</b>	4-METILSYRINGOL	153+168	14,767	168
<b>Lg16</b>	4-ETHISYRINGOL	167+182	15,983	182
<b>Lg19</b>	4 - VINILSYRINGOL	180+165	16,842	180
<b>Lg22</b>	4-FORMILSYRINGOL	181+182	18,442	182
<b>Lg25</b>	4-(PROP-2-ENIL) SYRINGOL TRANS	91+194	19,061	194

Tabela 7. Compostos de pirólise quantificados... (continuação)

Lg26	ACETILSYRINGOL	181+196	19,603	196
Lg27	4-(PROPAN-2-ONA) SIRINGOL	167+210	20,170	210
Ar1	BENZENO	78	1,840	78
Ar2	TOLUENO	91+92	2,564	92
In	INDENO	115+116	6,906	116
Ar5	1,3 – DIMETHYL-BENZENO	91+106	3,782	106
Ar6	STIRENO	78+104	4,108	104
Ar10	TRIMETIL-BENZENO	105+120	5,417	120
Ar10	TRIMETIL-BENZENE	105+120	5,900	120
Ar73	1,3,5-TRIMETIL-2-(1,2-PROPADIÉIL)-BENZENO	143+158	13,436	158
Ar117	3-(4-METOXIPHENYL)-2-ETILHEXIL ESTER 2-AÁCIDO PROPENÓICO	161+178	27,470	290
Ar121	5-PHENIL 2-DODEENAL	91+117	29,031	268
In4	2,3-DIHIDRO-1H-INDEN-1-ONA	104+132	11,662	132
Bf1	BENZOFURANO	131+132	8,178	132
Bf3	C2 BENZOFURANO	145+146	10,330	146
Bf4	DIBENZOFURANO	139+168	16,022	168
N8	PYRIDINE	52+79	2,352	79
N9	PYRROLE	67	2,417	67
N11	ACETAMIDA	59	2,583	59
N115	DIKETOPYRROLE	186+93	19,229	186
N14	3-METIL-PYRIDINE	66+93	3,070	93
N29	2,5-DIMETHYL-PYRIDINE	106+107	4,743	107
N38	BENZONITRILA	76+103	5,750	103
N44	1-METHYL - 1H-PYRROLE-2-CARBOXALDEIDO	108+109	6,113	109
N45	1H-PYRROLE-2-CARBOXALDEIDO	66+95	6,168	95
N46	3-METHOXYPYRIDAZINE	52+110	6,315	110
N49	ACETYLPYRROLE	94+109	7,200	109
N51	PYRIDINECARBONITRILA	77+104	7,300	104
N53	METILBENZONITRILA	90+117	8,081	117
N54	2-METIL-BENZOXAZOLE	133	8,313	133
N55	3-HIDROXIPIRIDINE MONOACETATO	95+137	8,350	137
N61	BENZENEACETONITRILA	90+117	8,796	117
N78	INDOLE	90+117	11,922	117
N92	2-(HYDROXYMETHYL) - 1H-ISOINDOLE-1,3 (2H)-DIONE	76+104	15,061	177
N97	1-NAPHTHALENOCARBONITRILA	126+153	16,121	153
N112	DIKETOPIPERAZINE	70+154	22,682	154
N102	DIKETODIPYRROLE	93+186	19,229	186
Ps55	LEVOGALACTOSAN	60+73	13,196	162
Ps69	LEVOMANNOSAN	60+73	14,542	162
Ps73	LEVOGLUCOSAN	60+73	15,200	162
Ps2	(2H)-FURAN-3-ONA	54+84	2,827	84
Ps6	2- FURALDEIDO	95+96	3,264	96
Ps13	2,3 - DIHIDRO - 5 - METILFURAN - 2 -ONE	55+98	4,629	98
Ps16	5-METIL-2-FURALDEÍDO	109+110	5,317	110

Tabela 7. Compostos de pirólise quantificados... (conclusão)

<b>Ps17</b>	4-HYDROXY-5,6-DIHYDRO-(2H) PIRANONA	58+114	5,975	114
<b>Ps61</b>	POLISSACARÍDEO MICROBIANO	74+87	13,753	152
<b>Ps72</b>	L-GLICOSE, 6 - DEOXI - 3 - O - METIL	59+74	14,765	178
<b>Ps38</b>	1,4:3,6 - DIANHIDRO-ALPHA-GLUCOPYRANOSE	69+57	9,773	144
<b>Ph 1</b>	FENOL	94	5,643	94
<b>Ph3</b>	3 - METHYL - FENOL	107+108	7,480	108
<b>Ph12</b>	1,2 - BENZENODIOL	64+110	10,048	110
<b>PA1</b>	NAFTALENO	128	9,739	128
<b>PA2</b>	1,2 NAFTALENEDIONA	102+130	9,818	130
<b>PA7</b>	C1- NAFTALENO	141+142	11,924	142
<b>PA8</b>	C1- NAFTALENO	141+142	12,266	142
<b>PA11</b>	BIFENIL	153+154	13,538	154
<b>PA15</b>	C2 - NAFTALENO	141+156	14,285	156
<b>PA16</b>	C2 - NAFTALENO	141+156	14,347	156
<b>PA18</b>	ALPHA FENIL- BENZENOCETALDEÍDO,	167+168	14,515	168
<b>PA28</b>	2 - NAFTALENOL	115+144	15,923	144
<b>PA32</b>	C3 - NAFTALENO	155, 170	16,242	170
<b>PA33</b>	C3 - NAFTALENO	155, 170	16,542	170
<b>PA34</b>	C3 - NAFTALENO	155, 170	16,808	170
<b>PA36</b>	C3 - NAFTALENO	155, 170	17,253	170
<b>PA35</b>	FLUORENO	165+166	17,174	166
<b>PA54</b>	9H-FLUOREN-9-ONA	180+152	19,697	180
<b>PA58</b>	ATRACENO/ FENANTRENO	178	20,345	178
<b>PA59</b>	ANTHRACENO/FENATRENO	178	20,492	178
<b>PA69</b>	FLUORANTENO/PIRENO	202+204	21,505	204
<b>PA80</b>	FLUORANTENO /PIRENO	202+204	23,110	204
<b>PA87</b>	PAH NÃO IDENTIFICADO	202	24,371	202
<b>PA92</b>	PAH NÃO IDENTIFICADP	202	25,079	202
<b>PA100</b>	C1 PIRENO	215, 216	26,334	216
<b>PA108</b>	C2 PIRENO	215, 230	28,083	230
<b>PA115</b>	O-(1,2,3,4-TETRAHIDRO-2-NAPHTHIL) METIL ÁCIDO HIDROCIAMICO	91+131	28,759	294
<b>PA120</b>	PAH NÃO IDENTIFICADO	91+129	30,284	--
<b>PA133</b>	CRYSENO	252	32,642	252
<b>PA137</b>	CRYSENO	252	32,933	252
<b>PA140</b>	CRYSENO	252	33,389	252
<b>PA143</b>	CRYSENO	252	33,792	252
<b>Ttp4</b>	TERPENOS	161, 163, 351	33,966	351

**C. ESTRUTURAS MOLECULARES REPRESENTATIVAS DE CADA GRUPO QUÍMICO UTILIZADO PARA SEPARAR OS PRODUTOS DE PIRÓLISE QUANTIFICADOS**

**1. Alifáticos**

1.2 Alcanos e Alcenos

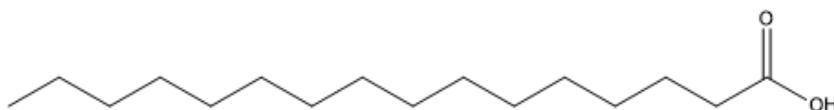


Decano



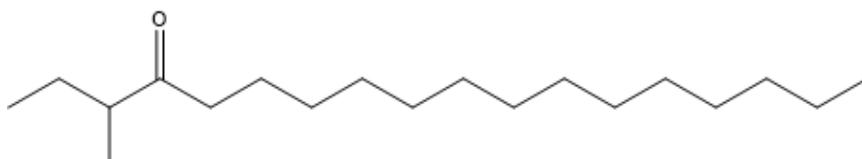
3-Deceno

1.3 Ácidos Graxos



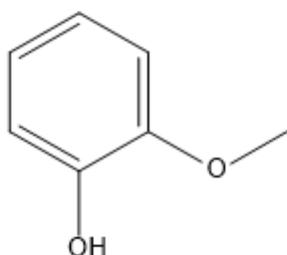
Ácido graxo C16  
ou ácido palmítico

1.4 Metil Cetonas

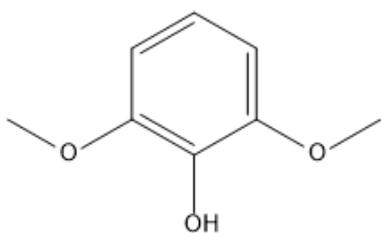


Metil cetona C18  
ou metil-etil-cetona

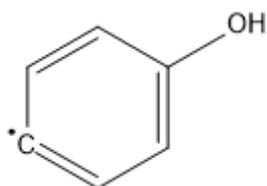
**2. Derivados de Ligninas**



Guaiacol

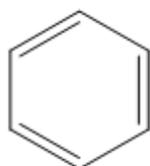


Seringol

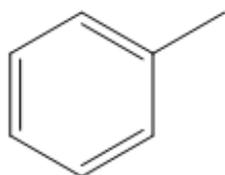


p-Hydroxyfenyl

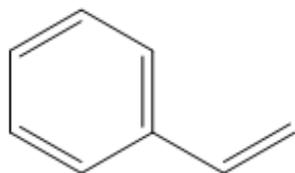
### 3. Aromáticos



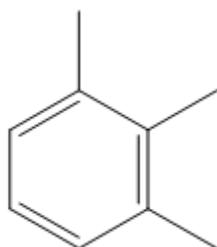
Benzeno



Tolueno

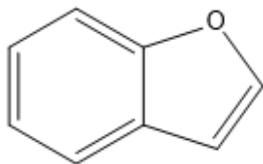


Estireno

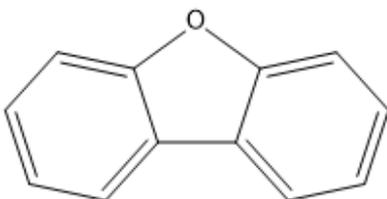


Trimetilbenzeno

#### 4. Benzofuranos

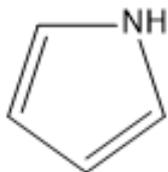


Benzofurano

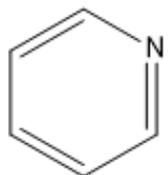


Dibenzofurano

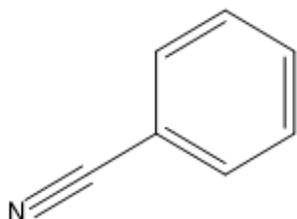
#### 5. Nitrogenados



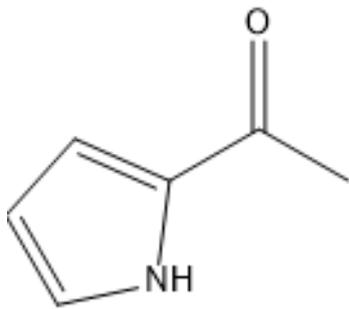
Pirrole



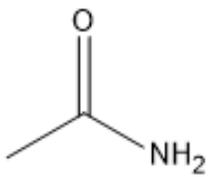
Piridine



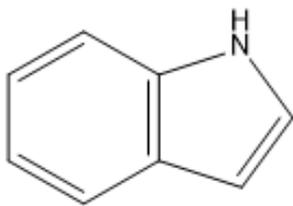
Benzonitrila



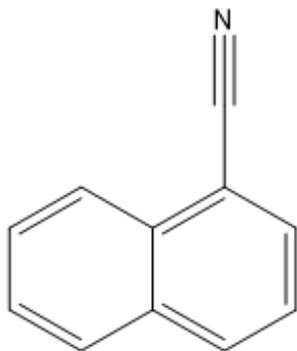
Acetilpirrole



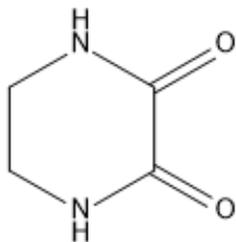
Acetamida



Indole

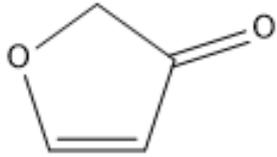


Naftalenocarbonitrila

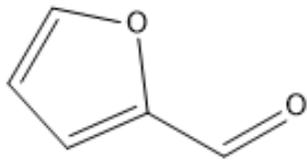


Diketopiperazina

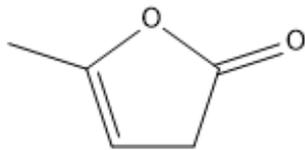
## 6. Polissacarídeos



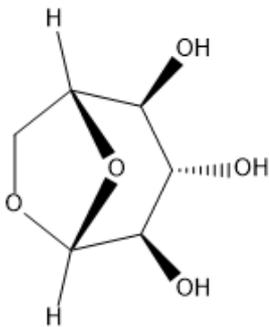
2*H*-furan-3-ona



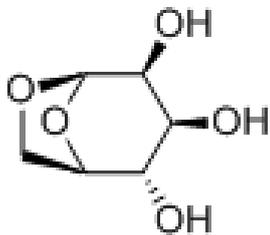
2-Furaldeído



2,3-Dihidro-5-metil-furan-2-one

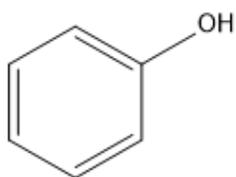


Levoglucosan

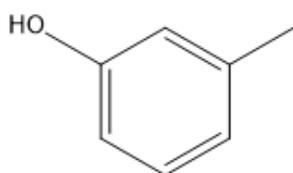


Levomannosan

## 7. Fenólicos

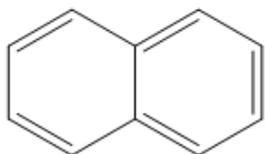


Fenol

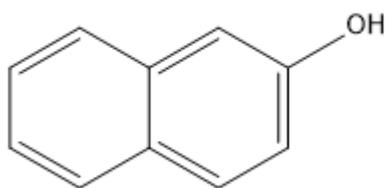


3-Metil-fenol

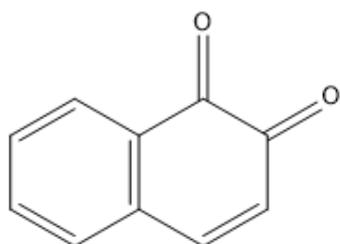
## 8. Poliaromáticos



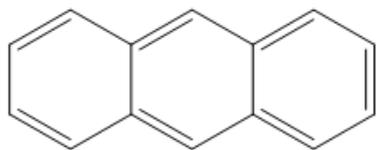
Naftaleno



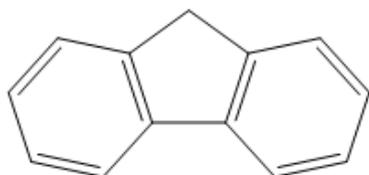
2-Naftalenol



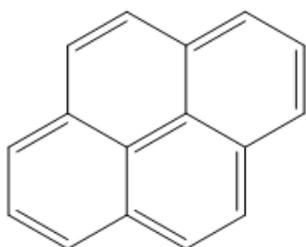
1,2-Naftalenodione



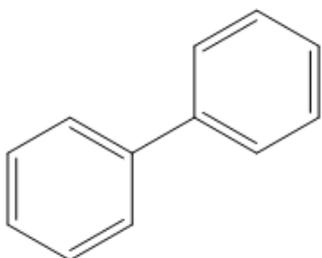
Antraceno



Fluoreno



Pyreno



Bifenil