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

**Podzolização simulada em experimento com colunas: a influência do tipo de
matéria orgânica dissolvida (MOD) na interação MOD-alumínio no solo**

Sara Ramos dos Santos

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

**Piracicaba
2021**

Sara Ramos dos Santos
Engenheira Agrônoma

Podzolização simulada em experimento com colunas: a influência do tipo de matéria orgânica dissolvida (MOD) na interação MOD-alumínio no solo

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

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

Piracicaba
2021

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

Santos, Sara Ramos dos

Podzolização simulada em experimento com colunas: a influência do tipo de matéria orgânica dissolvida (MOD) na interação MOD-alumínio no solo / Sara Ramos dos Santos. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2021.

98 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Podzóis 2. Espodossolos 3. Matéria orgânica dissolvida 4. Complexação de Al 5. Queluviação 6. Pedologia experimental I. Título

Dedico este trabalho à minha mãe Maura Ramos dos Santos e ao meu pai Aurino Lino dos Santos que de lá da Bahia têm sido grandes parceiros e pessoas que oram por mim.

Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Professor Pablo Vidal Torrado pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, pelas importantes contribuições neste trabalho e pelos conselhos que contribuíram para meu desempenho profissional nas áreas da docência e pesquisa.

Sou muito grata à Dra. Judith Schellekens, não menos importante que meu orientador, por ser tão prestativa, ajudar no desenvolvimento desta tese e ser um exemplo de boa conduta na pesquisa.

Agradeço à minha família, minha mãe Maura e pai Aurino que lá do interior da Bahia me aconselharam e ter estado tão presente na minha vida. Ao meus irmãos por seus exemplos de profissionalismo e simpatia com o próximo.

À CAPES pela bolsa concedida durante parte do curso e à FAPESP Processo 2018/07094-4 pelo auxílio técnico e pela bolsa concedida, bem como, ao assessor do projeto pelas dicas valiosas e pela compreensão dos problemas decorrente ao trabalho.

Aos professores da pós da ESALQ e do CENA: Tiago Osório, Célia Regina, Wanessa Mattos, Fábio Rocha, Luiz Carlos Pessenda, Miguel Cooper, Marcos Kamogawa, Carlos Eduardo Cerri e Plínio Camargo pelas ajudas nas disciplinas e na execução deste trabalho.

Aos amigos da salinha Murilo Pereira, Mariane Chiapini, Daniela Schievano, Taís Santos, Karina Marques, Beatriz Motta, Júlio Fernandes, Paulo Pessotti, Danilo Camêlo, Josiane Lopes-Mazzetto, Anna Bárbara Cruz e André Reis pela companhia, compartilhamento de materiais e lamúrias da vivência na pós-graduação da ESALQ e também ao estagiário Matheus Colleti sempre disponível a ajudar.

Agradeço ao meu amigo Danilo Mello por ser um companheiro do café durante aos altos e baixos da vida na pós-graduação, pelos conselhos e críticas. E aos amigos Greice Leal, Nayana Alves, Geraldo Filho e Antônio Marcos Miranda por tornarem a vivência na pós mais leve.

Aos técnicos que eu tanto importunei, à Nivanda Ruiz, sempre prestativa e alegre sempre alto astral e um grande exemplo de profissionalismo. Ao Luiz Silva, que sempre foi um anjo na minha vida, Lilian Duarte (CENA), Eleusa Bassi, Edinéia Mondoni, Natalino Nogueira (Rossi), José (da recepção de amostras), Marina Colzato, Denise Mescolotti, Fernando Baldesin, Vanda Zancheta e Dorival Grisotto por permitir meu acesso aos seus laboratórios para realizar esta pesquisa.

Ao professor Wilson Tadeu Silva e as técnicas Silvine Hubinger e Alice Raabe pela recepção na EMBRAPA Instrumentação e auxílio nas análises.

À Dra. Alexys Alexys Giorgia Friol Boim pelas dicas na construção do experimento com colunas.

Às minhas companheiras de casa (Virginato) e as irmãs pela convivência sempre harmoniosa e organizada.

E agradeço às profissionais Gisele Arruda e Dra. Vivian Beatriz por estarem sempre presentes e dispostas a ajudar nos meus problemas de cunho pessoal e profissional.

Agradeço à todos que cruzaram comigo nesta minha trajetória na pós-graduação, cada um de vocês foram importante de alguma forma para a realização deste trabalho.

Finalmente a Deus que sempre tem me protegido!

Muito Obrigada!!!

*“Não é sobre chegar no topo da montanha e saber que venceu,
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu.”*

Ana Vilela

“Arrisco dizer que uma vida interessante é uma vida de persistência.”

Gustavo Cerbasi

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABELAS.....	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1. Matéria orgânica dissolvida e sua retenção no solo	17
2.2. Podzóis, classificação e ocorrência no Brasil	19
2.3. MOD e a podzolização	21
2.4. Experimento com colunas de lixiviação	22
3. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL DAS COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO E ANÁLISES QUANTITATIVAS PARA ESTUDAR A INTERAÇÃO MOD-ALUMÍNIO.....	25
3.1. Introdução.....	25
3.2. Materiais e Métodos	27
3.2.1. Área de coleta de materiais para o experimento	27
3.2.2. Soluções de MOD	28
3.2.3. Materiais utilizados nas colunas de lixiviação	30
3.2.4. Configuração experimental	32
3.2.5. Análise de COD, fracionamento (AF e AH) e alumínio total da MOD_in e MOD_out	34
3.3. Resultados e discussão.....	34
3.3.1. Carbono orgânico dissolvido	34
3.3.2. COD na partição da coleta de lixiviados.....	38
3.3.3. Fração ácido fúlvico (AF)	41
3.3.4. pH.....	43
3.3.5. Alumínio	45
3.4. Considerações finais	46
4. ASSINATURAS DA COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA (MOD) DO EXPERIMENTO COM COLUNAS	49
4.1. Introdução.....	49
4.2. Material e métodos	52
4.2.1. Espectroscopia da região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR	53

4.2.2. Pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM)	53
4.2.3. Análise elementar CHN.....	54
4.2.4. Análise de componentes principais (PCA).....	54
4.3. Resultados e discussão	56
4.3.1. MOD_in e materiais do interior das colunas	56
4.3.1.1. FTIR.....	56
4.3.1.2. Pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM)	59
4.3.1.3. CHN.....	60
4.3.1.4. Análise dos componentes principais MOD_in (PCA).....	62
4.3.2. MOD_out.....	65
4.3.2.1. FTIR.....	65
4.3.2.2. H/C e C/N	71
4.3.2.3. Análise dos componentes principais MOD_out (PCA).....	72
4.4. Considerações Finais.....	74
5. SÍNTESE.....	75
5.1. Síntese	75
REFERÊNCIAS	81
APÊNDICES.....	97

RESUMO

Podzolização simulada em experimento com colunas: a influência do tipo de matéria orgânica dissolvida (MOD) na interação MOD-alumínio no solo

A matéria orgânica dissolvida (MOD) pode se associar com metais formando ligações organometálicas. Por isso a MOD desempenha um papel importante em muitos processos ambientais, como o transporte de metais e a estabilidade do carbono. Os podzóis, ou espodosolos, são um bom exemplo da complexação da MOD com metais, porque a formação de seu horizonte Bh é baseada nesta associação por meio de um processo chamado podzolização. É bem conhecido que os grupos funcionais desempenham um papel essencial nos mecanismos de ligação da MOD com os metais. No entanto, o papel da estrutura molecular, ou seja, a arquitetura, neste processo ainda não foi abordada. Portanto, para compreender a acumulação e transporte da MOD em podzóis, técnicas que permitem a caracterização da matéria orgânica do solo (MOS) foram aplicadas para determinar a composição molecular da MOD e relacioná-la à sua associação com alumínio. Com base em observações de campo em espodosolos sob vegetação de Restinga e de indagações que numerosos autores apresentam ao tratar da podzolização, suas relações com o transporte da MOD e sua precipitação nos horizontes Bh, as hipóteses deste trabalho são que i) a complexação da MOD com alumínio é seletiva, e ii) a precipitação da MOD em areia sem adição de alumínio também ocorre e não é seletiva. Para tanto foram realizados experimentos com colunas para estudar a retenção da MOD em condições controladas. Foram usadas diferentes fontes de MOD coletadas em área de podzóis sob vegetação de Restinga, incluindo MOD de dois córregos (do Córrego-1 e 2), Serapilheira e Carvão. As soluções atravessaram cada qual uma coluna contendo material de um horizonte E sem e com uma fonte de Al ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e caulim), e material de um horizonte Bh; esses materiais de colunas foram escolhidos por refletir os efeitos de: precipitação, complexação, adsorção, e dessorção, respectivamente. Foi qualificada e quantificada a MOD que passou pela coluna para verificar sua possível seletividade nos processos de retenção no solo. As fontes de MOD se comportam de forma diferenciada. nas colunas com B lixiviados dos Córregos-1 e 2 houveram aumento do conteúdo de C de 159% e 263% em relação C adicionado respectivamente; resultado de maior dessorção como no tratamento que houve apenas a adição de água; em contraste os lixiviados de MOD de Serapilheira e de Carvão mostraram uma um decréscimo do C devido a retenção de 13% e 40%. Nas colunas com E (com e sem adição de Al) os tratamentos com MOD do Córrego-2 apresentou maior retenção com 46% em média do C retido comparado com a retenção de 34% e 39% que adição de MOD de Serapilheira e de Carvão proporcionaram respectivamente, se destacando o tratamento com Córrego-2 e caulim com 63% de retenção do C via adsorção. A MOD de Carvão apresentou menor retenção do C nos tratamentos de E com 39% em média, a exceção foi o tratamento E sem adição de Al (47% retido). A maior retenção de MOD de carvão foi no tratamento com E sem adição de Al, o que sugere que a precipitação é seletiva. Além disto, de todos os tratamentos com apenas E e diversos tipos de MOD, a MOD de Carvão se destacou proporcionando maior retenção de C adicionado, juntamente com o Córrego-2 ($p < 0,05$). Os materiais das colunas também influenciaram a retenção de C, pois excluído-se o Córrego-1, para os demais tipos de MOD as colunas com caulim foram mais eficientes na retenção de C do que as com Al em solução, sendo 42% e 27% em média respectivamente. Assim os diferentes efeitos do tipo da coluna na retenção da MOD sugerem um processo dependente da seletividade na retenção da MOD. Para avaliar estas diferenças de comportamento na retenção a composição química de cada fonte de MOD utilizada foi analisada com FTIR, Pi-CG/EM, proporção de ácidos húmicos relativa a ácidos fúlvicos (AH/AF), e análise elementar (CHN).

Palavras-chave: Podzóis, Espodossolos, Matéria orgânica dissolvida, Complexação de Al, Queluviação, Pedologia experimental

ABSTRACT

The influence of dissolved organic matter (DOM) composition on DOM-aluminium interaction in Podzols: a column experiment

Dissolved organic matter (DOM) can be linked to metals by the formation of organometal complexes. Therefore, DOM plays an important role in many environmental processes, such as metals transport and soil carbon stability. Podzols, or spodosols, are a good example of this process because the formation of their Bh horizon is based on the association of DOM with Al and/or Fe through a process called podzolization. It is well-known that functional groups play an essential role in the binding mechanisms of DOM with metals. However, the role of molecular structure in this process has received little attention. To understand the role of functional groups and molecular architecture, the molecular composition of DOM was analysed in an experimental setting with several associations with Al. The hypotheses of this work are that i) complexation of DOM with Al is selective, and ii) precipitation of DOM in sand without Al addition also occurs and is not selective. Column experiments were carried out to study the retention of DOM under controlled conditions. Different sources of DOM collected in a podzol area under Restinga vegetation were used, including water from two streams (Stream-1 and Stream-2), Litter and Char. Each DOM solution passed through a column containing material from a podzol E horizon with and without an added Al source ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and kaolin), and material from a podzol Bh horizon. These column materials were selected to reflect the effects of precipitation, complexation, adsorption and desorption, respectively. The leachates from the different DOM types that passed through the column were qualified and quantified to verify its retention in the soil and evaluate possible selectivity during these processes. The results indicate distinct behaviour of DOM types. Leachates from B columns from Stream-1 and Stream-2 had increases in C content compared to the initial solution, with 159% and 263% of DOC, respectively. This was similar to leachates with only addition of water and reflect a net desorption; in contrast, the B columns treated with DOM from Litter and Char showed a net retention with a decrease of C of 13% and 40 %. In the E horizons (with and without Al), the treatments with DOM from Stream-2 presented the greatest retention with 46% on average, compared to 34% and 39% for DOM from Litter and Char, respectively. The treatment with DOM from Stream-2 even showed 63% retention in the columns with kaolin, reflecting the largest retention via adsorption. The E columns treated with DOM from Char presented the lowest retention with 39% on average, with exception of the column without Al addition (47% retained). The fact that the highest retention of DOM from Char occurred in the treatment without Al addition suggest that (in addition to desorption, complexation and adsorption) retention through precipitation was also selective. In addition, comparing all DOM types for E columns without Al, leachates from Char had significantly higher retention of C, jointly with those from Stream-2 ($p < 0,05$). The column materials also clearly influenced the retention of C, with the columns with kaolin being more efficient than the columns with Al in solution, being 42% and 27% on average, respectively (Stream-1 excluded). This different effect of column type on C retention suggests a process-dependent selectivity in DOM retention. To evaluate this selective retention of DOM, the composition of (leachates of) each DOM source was evaluated using FTIR, Py-GC/MS, the proportion of humic acids to fulvic acid (HA/FA), and elemental analyses (CHN).

Keywords: Podzols, Spodosol, Dissolved organic matter, Al complexation, Cheluviation, Experimental pedology

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Podzol mal-drenado na Ilha Comprida (SP). Observe o horizonte e espesso e pelo menos o horizonte Bh/Bhm de 2 m de espessura, com transição muito nítida e plana entre o horizonte E e Bh.....	28
Figura 2. A – Coleta de serapilheira no ambiente de restinga (Ilha Comprida – SP-Brasil). B – Visão geral da serapilheira coletada.....	29
Figura 3. A – Córrego-1 em que a coleta foi realizada em época chuvosa na Restinga. B – Realização da coleta no Córrego 1. C – Córrego-2 em que a coleta foi realizada em época de seca na Restinga. D – Realização da coleta no Córrego-2.....	30
Figura 4. Esquema do experimento de colunas com materiais do interior da coluna, dimensões e fonte de MOD.....	32
Figura 5. Experimentos com colunas de lixiviação com MOD. A – MOD do Córrego-1. B – MOD do Córrego-2. C – MOD da Serapilheira. D – MOD de Carvão.	33
Figura 6. Resultados médios de COD para MOD_in (In) e MOD_out do experimento com colunas com desvio-padrão amostral em barras (n=3).	35
Figura 7. Resultados de COD do monitoramento da adição das quatro adições sequenciais de 0,5 L (1º a 4º) de MOD_out do Córrego-2, Carvão-50 e 100 e a média de COD para MOD_out para o total de 2 L (1º a 4º).....	40
Figura 8. Resultados médios de AF para MOD_in (In) e MOD_out do experimento com colunas com desvio-padrão amostral em barras (n=3).....	42
Figura 9. Resultados médios de pH para MOD_in (in) e MOD_out do experimento com colunas com desvio-padrão amostral em barras (n=3).....	44
Figura 10. Mecanismo de substituição por hidrólise simplificado entre a molécula orgânica e as argilas do solo (adaptado do proposto por Gu et al. (1994) e Kaiser et al. (1996)).....	45
Figura 11. Resultados médios de Al para MOD_in (In) e MOD_out do experimento com colunas com desvio-padrão amostral em barras (n=3).	46
Figura 12. Espectros de FTIR em transmitância para os tratamentos com a adição de MOD Serapilheira e materiais no interior da coluna (E, Bh e caulim).	58
Figura 13. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_in das diferentes fontes utilizadas.	58
Figura 14. Análise de componentes principais referentes à MOD_in A. Projeção das variáveis e B. Projeção das amostras.....	64

Figura 15. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_out das diferentes fontes de MOD utilizados para os tratamentos com apenas horizonte E.	66
Figura 16. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_out das diferentes fontes de MOD utilizados para os tratamentos com e e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	66
Figura 17. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_out das diferentes fontes utilizados para os tratamentos E+caulim e E+ $\text{Al}(\text{OH}_3)$	67
Figura 18. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_out das diferentes fontes de MOD utilizados para os tratamentos B.	67
Figura 19. Análise de componentes principais referentes à MOD_in e MOD_out. A. Refere-se à projeção das variáveis e A. Refere-se a projeção das amostras.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação dos materiais usados no experimento com colunas:.....	29
Tabela 2. Conteúdos médios de COD, pH, porcentagem de AF, e Al para as diferentes fontes de MOD (n=3):	38
Tabela 3. Monitoramento do conteúdo de COD em intervalos de 0,5 L dos lixiviados para as mod dos Córrego-2, Carvão-50 e Carvão-100:	40
Tabela 4. Atribuição das bandas obtidas por espectros FTIR e respectivos grupos funcionais: (adaptado de Ellerbrock e Kaiser, 2005).....	55
Tabela 5. Abundância relativa (%) de grupos de compostos dos produtos da pirólise da MOD_in de cada tipo de MOD:	60
Tabela 6. Conteúdo de C, H e N e razões H/C e C/N das amostras liofilizadas de MOD_in (In) e MOD_out do experimento com colunas:	61
Tabela 7. Médias da intensidade das principais bandas de cada fonte de MOD_in (In) e MOD_out obtidos em transmitância pela FTIR (n=3):	69
Tabela 8. Média de valores (n = 3) para análises laboratoriais do afluyente (In) e lixiviados que apresentam interações entre os tipos de MOD e os materiais das colunas significantes:	76
Tabela 9. Valores médios de valores (n = 3) para os conteúdos de alumínio dos afluentes e lixiviados ^a que não apresentaram interação entre os tipos de colunas e as fontes de MOD:...	77

1. INTRODUÇÃO

Os espodossolos (Santos et al. 2018), podzóis (IUSS *working group* WRB, 2015) ou ainda spodosols (Soil Survey Staff, 2014) são solos com acúmulo de matéria orgânica do solo (MOS) eluvial, possuindo um horizonte chamado de horizonte B espódico, B spodic ou B podzol, normalmente designados como Bh ou Bhs, se este último tiver acúmulo de óxidos de Fe concomitante. Os horizontes B ocorrem em sequência aos horizontes E (álbico ou não) e/ou A. A podzolização é o processo que origina os podzóis e inclui a eluviação e precipitação de compostos de alumínio e/ou ferro com o a matéria orgânica dissolvida (MOD) e posterior acumulação iluvial destes compostos gerando um horizonte subsuperficial (B espódico, B spodic ou B podzol) (De Coninck, 1980; Lundström et al., 2000; van Breemen e Buurman, 2002).

A caracterização da MO dos diversos compartimentos de um ecossistema como solo, rios e lençol freático é fundamental para o entendimento de diversos processos, isto porque pode prover informações fundamentais para entender os mecanismos que proporcionam sua estabilização e permanência no ecossistema (Kögel-Knabner, 2000; Derenne e Nguyen Tu, 2014). Entender esta dinâmica da retenção da fração solúvel da MOS é um fator chave para compreender o comportamento da MOD no solo e sua estabilidade, reatividade e transporte (Lehmann e Kleber, 2015).

Como os podzóis são solos que tem sua gênese interligada com a dissolução e transporte intenso da MOD, os fatores que afetam os ganhos e perda de MOS afetam diretamente a formação ou degradação desses solos. Além disto os podzóis são solos em que o Al^{+3} ou $Al(III)$ é translocado com a MOD dentro do perfil e uma parte da MOS é transportada na forma de MOD podendo, em casos de grandes áreas de ocorrência contínua na paisagem destes solos, dar origem a rios escuros com muito MOD como, por exemplo, o Rio Negro no Norte do Brasil (Klinge, 1965; Leenheer, 1980; Lucas et al., 2012) e outros rios menores que ocorrem em planícies arenosas costeiras (Restingas) na região sudeste (Buurman et al. 2013; Vidal-Torrado e Ferreira, 2017; Martinez et al., 2018) que finalmente é transportada e chega no Oceano Atlântico.

Os podzóis ocorrem no Brasil principalmente na região costeira de Restingas arenosas das planícies costeiras (Buurman et al., 2012, 2013; Martinez et al., 2018; Lopes-Mazzeto, 2018a, 2018b) em depressões nos tabuleiros costeiros sobre sedimentos neógenos (Filizola et al, 2001; Moreau et al 2006; Oliveira et al., 2010) e na bacia do alto e médio Rio Negro na região Amazônica (Klinge, 1965; Bravard e Righi, 1991; Do Nascimento, et al., 2004; Bardy

et al., 2011; Tadini et al., 2018; Souza Cruz, 2019). Os estudos até aqui mostram certa divergência de ideias em relação à formação e degradação desses solos, mas todos os autores coincidem em apontar a fragilidade ambiental desses ecossistemas, tanto na Amazônia como nas planícies arenosas e Tabuleiros Costeiros, assim como a necessidade de mais estudos sobre a dinâmica do C.

Quanto à dinâmica da MOD, estudos indicam que esta fração é retida ao solo de forma seletiva, ou seja, parte dos compostos são retidos na matriz do solo e parte são lixiviados. Esta seletividade foi estudada por meio de experimento com amostras deformadas e adição de MOD extraída de serapilheira por diversos autores geralmente separada em MO hidrofílica e hidrofóbica sendo que esta última seria mais retida no solo e assim compostos aromáticos são sorvidos em detrimento aos compostos orgânicos nitrogenados e carboidratos (Kaiser et al., 1996; Ussiri e Johnson, 2004; Zolovkina et al., 2018). Tendo em vista este cenário o presente trabalho testou a seletividade na retenção da MOD de diferentes fontes, todas originais do ecossistema Restinga, em colunas de lixiviação simulando o movimento vertical da MOD no solo. Assim, o objetivo deste trabalho foi compreender a seletividade da MOD retida ao solo para a formação de horizontes espódicos.

O trabalho foi dividido em Seções, a Seção 1 é uma introdução geral, a Seção 2 contém uma revisão de literatura que apresenta o atual cenário das pesquisas que abordam a retenção da MOD ao solo, a importância da MOD na podzolização tropical e a importância dos experimentos com colunas para a simulação desse processo pedogenético. Na Seção 3 foi apresentada a construção dos experimentos com colunas e a obtenção de informações quantitativas da MOD inicial e dos lixiviados. A Seção 4 apresenta as características qualitativas da MOD inicial e dos lixiviados através da assinatura obtida com Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e da pirólise analítica (Pi-CG/EM). A Seção 5 é uma síntese e correlaciona as informações das Seções anteriores de forma integrada.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Matéria orgânica dissolvida e sua retenção no solo

A matéria orgânica dissolvida (MOD) é a fração mais móvel de matéria orgânica do solo (MOS) e sua fração limite que a diferencia da matéria orgânica particulada (MOP) é definida entre 0,2-0,7 μm (Denis et al., 2017). A MOD no solo pode ter diferentes origens: serapilheira, horizontes orgânicos do solo exsudatos e deterioração de raízes (Kalbitz et al., 2000), de carvão (Eckmeier et al., 2010) e compostos solúveis orgânicos transportados vertical e lateralmente no perfil. A produção de MOD próximo à superfície geralmente é devida à decomposição de serapilheira, sendo que a MOD percola no perfil e é transportado para os horizontes mais profundos (McDowell e Likens, 1988; Kaiser e Kalbitz, 2012).

A MOS possui substâncias húmicas (SH) que podem ser fracionadas quanto sua solubilidade em meio ácido e básico, sendo a fração ácidos húmicos (AH) insolúvel em meio ácido, porém solúvel em meio alcalino e a fração ácidos fúlvicos (AF) é solúvel em meio ácido e alcalino (Stevenson, 1982). A MOD (pH~4) possui ambas as frações (AF e AH) solúveis em meio aquoso portanto não é necessário a adição de base para solubilização destas duas frações (Thurman e Malcolm, 1981). Existem algumas discussões a respeito deste fracionamento, parte dos compostos que naturalmente não estaria dissociado passa a dissociar, sendo este aspecto crítico por afetar a extração de AF e AH em MOD, além disto, historicamente a teoria do que seriam estas frações veio após o desenvolvimento do método do fracionamento, o que implicou em se confundir produtos de sínteses ocorridas no solo com a extração meramente operacional (Lehmann e Kleber, 2015; 2019). Por outro lado, existem pesquisas atuais que apontam a importância das SH para o entendimento do transporte e persistência de poluentes orgânicos, isto porque suas frações reproduziriam a química natural de suas fontes em solos, água e sedimentos orgânicos (Olk et al., 2019).

Estudos apontam que diferenças substanciais em termos de reatividade e retenção ao solo que distingue os AF dos AH; isto pode estar relacionado com o número de grupamentos carboxílicos e fenólicos, capazes de interagir eletrostaticamente com os metais e prótons (Milne et al., 2001), tamanho, e também com estrutura ou arquitetura molecular (Schellekens et al., 2017). Estudos antigos indicam que os AF seriam produtos da decomposição dos AH e que haveria o aumento do conteúdo de oxigênio e de grupos carboxílicos devido a oxidação tornando assim os AF mais solúveis em água (Wright e Schnitzer, 1963). Tendo em vista esse cenário pode-se interpretar que os AF seriam mais hidrofílicos e os AH seriam mais hidrofóbicos e assim estas frações podem possuir comportamento distinto em relação a retenção

ao solo (Olk et al., 2019), o que demonstra a importância de se estudar a contribuição de cada uma destas frações na complexação com o Al^{+3} , retenção e formação do horizonte B de podzóis.

De maneira geral a sorção da MOD no solo é a transferência dos compostos orgânicos que são os solutos (sorbato) da solução aquosa para uma fase sólida existente (sorvente) (Guggenberger e Kaiser, 2003). A retenção de compostos orgânicos no solo é um termo geral que inclui processos de adsorção, precipitação e imobilização no solo. A precipitação ocorre quando uma substância se torna insolúvel, já a adsorção ocorre devido a acumulação de íons e moléculas na interface sólido-líquido (Stumm, 1992), neste caso a MOD passa da solução para estar ao redor das partículas coloidais por atração eletrostática ou por ligações covalentes. A complexação ocorre quando há a coordenação da MOD com outros cátions em solução polivalentes como Al e Fe formando compostos organometálicos e insolúveis; a complexação leva progressivamente à precipitação da MOD pois ocorre a neutralização de cargas dos compostos orgânicos o que leva à retenção destes compostos à matriz do solo (De Coninck, 1980). A MOD pode interagir com metais formando compostos organometálicos. Estes compostos podem ser complexos ou quelatos. Complexos são compostos com apenas uma ligação entre o metal e o composto orgânico enquanto os quelatos possuem duas ou mais ligações, porém compostos organometálicos possuem estruturas complicadas no solo, o que torna difícil a distinção entre complexos e quelatos (Sanderson, 1966; De Coninck, 1980).

A retenção da MOD ao solo pode ser devido a i) troca aniônica, ii) ligação de hidrogênio, iii) coordenação por meio de cátions (Greenland, 1971) iv) troca de ligantes – complexação superficial (Gu et al., 1994; Kaiser e Guggenberger, 2000), (v) interação hidrofóbica e efeito entrópico (Jardine et al., 1989). Substâncias hidrofóbicas são preferencialmente retidas ao solo devido a forças físicas relacionadas à entropia (Jardine, 1989; Kaiser et al., 1996; Mcknight et al., 1997; Zysset e Berggren, 2001). O efeito hidrofóbico pode ser percebido quando moléculas apolares são cercadas por água a sua interação com a água é mais forte para compensar a fraca afinidade entre estas substâncias, gerando uma entropia negativa, assim a associação de moléculas apolares em meio aquoso reduz a área superficial não polar exposta no solvente ocasionado à precipitação dos compostos hidrofóbicos devido à entropia favorável de associação (Southall et al., 2002). Já os compostos hidrofílicos como os polissacarídeos (carboidratos) e compostos nitrogenados são sorvidos fracamente e por meio de ligações não específicas e, portanto, móveis em água, o que favorece a saída do solo por lixiviação (Kaiser e Guggenberger, 2000; Zysset e Berggren, 2001; Guggenberger e Kaiser, 2003; Kaiser et al., 2004).

Em termos de grupamentos funcionais os grupamentos carboxílicos são os principais agentes complexantes, isto porque o ânion carboxilato, RCOO^- é o sítio bidentado ativo que complexa os metais ocupando dois sítios de ligação, sendo que os carboxilatos podem aparecer em cadeias aromáticas e alifáticas (Steelink, 2002). Estudos apontam que os compostos orgânicos mais sorvidos ao solo são aromáticos associados a grupamentos carboxílicos (Kaiser et al., 1997; Scheel et al., 2007), compostos fenólicos (Kaiser e Guggenberger, 2005), e compostos derivados da decomposição da lignina (Kaiser et al., 2000; 2005; Tadini et al., 2018), a retenção e acúmulo de compostos derivados apontam que estes compostos como maior contribuinte para as estruturas das substâncias húmicas no solo (Hatcher et al., 1981; Tadini et al., 2018).

2.2. Podzóis, classificação e ocorrência no Brasil

Podzóis (IUSS *working group* WRB, 2015), spodosols (Soil Survey Staff, 2014) ou espodosolos (Santos et al. 2018) são solos que possuem um horizonte E acinzentado ou branco assentado sobre um horizonte B iluvial enriquecido em MOS, Al, Fe, e eventualmente Si. São denominados como Bh, Bhs, Bhm e por acumularem MO são mais escurecidos (Soil Survey Staff, 1999; Sauer et al., 2007). O horizonte B espódico (Santos et al, 2018), *spodic* horizon (Soil Survey Staff, 1999) ou ainda B podzóis (IUSS *working group* WRB, 2015) pode ser denominado aplicando-se os seguintes símbolos de horizontes: Bs - neste horizonte os compostos de ferro são dominantes ou co-dominantes e há pouca evidência de MOS iluvial; Bhs - possui iluviação expressiva de MOD e ferro; Bh - principalmente com iluviação de MOD complexada com alumínio com pouca ou nenhuma evidência de ferro iluvial. Quando ocorre a cimentação do horizonte B denomina-se “ortstein” e se adiciona a letra “m” (Bsm, Bhsm e Bhm) (IUSS *working group* WRB, 2015; Santos, 2018; Soil Survey Staff, 1999). Por haver este acúmulo de MO principalmente no Bh, estes solos podem ser um laboratório natural para se estudar a MOS, sua mobilidade e as interações MO-metal que pode indicar os processos envolvidos na estabilidade do C no solo (Lopes-Mazzeto et al., 2018a).

No que diz respeito à drenagem, os podzóis podem ser considerados bem drenados ou mal drenados (Buurman et al., 2012; Vidal-Torrado e Ferreira, 2017). Podzóis bem drenados geralmente podem apresentar acumulações de Fe (nódulos, horizonte plácico), possuem um horizonte de acúmulo de MOS (Bh ou Bhs) pouco espesso, com transição irregular e a matéria orgânica observada ao microscópio é em geral polimórfica originada de decaimento de raízes e MOD tem uma fonte muito local devido ao movimento vertical de percolação da água

(Buurman e Jongmans, 2005; Vidal-Torrado e Ferreira, 2017). Podzóis mal drenados não apresentam acumulações de Fe e possuem um horizonte B muito mais espesso, com maior quantidade de MOD formada por movimento lateral de água e de aspecto monomórfico ao microscópio (De Coninck e McKeague, 1985; Buurman et al., 2005; 2013). Quando a condição de drenagem muda com o tempo, os horizontes Bh, Bhs ou Bhm de podzóis mal drenados podem ser degradados devido à melhoria da drenagem e aumento da atividade dos micro-organismos, especialmente acidobactérias e archeas (Buurman e Jongmans, 2005; Silva et al. 2015; Lopes-Mazzetto et al., 2018a; Martinez et al., 2018).

Estes solos ocorrem no Brasil principalmente nas planícies arenosas costeiras das regiões SE, S e NE (Gomes et al., 2007; Buurman et al., 2013; Lopes-Mazzetto, 2018a, 2018b; Martinez et al., 2018) e na bacia do alto e médio Rio Negro na região Amazônica (Klinge, 1965; Bravard e Righi, 1991; Do Nascimento, et al., 2004; Bardy et al., 2011; Tadini et al., 2018). Também há ocorrências desses solos na região dos Tabuleiros Costeiros (Filizola et al., 2001; Moreau et al., 2006; Oliveira et al., 2010; Silva et al., 2012; Gomes et al., 2017) em áreas deprimidas e algumas citações dão conta da ocorrência desses solos no Pantanal Sul (Fernandes et al., 1999; Schiavo et al., 2012).

Em relação aos podzóis na região Amazônica, estudos foram realizados devido à alta ocorrência destes solos na parte noroeste desta região, na bacia dos Rios Negro (AM) e Branco (AM e RR) e que constituem a maior área de ocorrência de podzóis na América do Sul. Em trabalhos como os de Klinge (1965), Lucas et al. (1984, 1988), Mafra et al. (2002) e Do Nascimento et al. (2004) investigou-se a gênese de podzóis associados a Ferralsols e a principal teoria é que os podzóis são formados a partir da transformação de Ferralsols pelo processo de acidólise ou acido-complexólise remontante (Dubroeuq e Volkoff, 1998). Outros estudos como de Mendonça et al. (2014) visou estudar ecossistemas arenícolas como as Campinaranas e suas relações com solos predominantes na região como os podzóis e arenossolos e geologia na porção ocidental da Amazônia brasileira no Parque Nacional de Viruá, Sul de Roraima. Souza Cruz (2018) estudou a ocorrência de podzóis em zona ecotonal Floresta-Savana na bacia do Rio Branco em Roraima, apontando podzóis em degradação e outros em formação dependendo da posição na paisagem.

2.3. MOD e a podzolização

O processo de podzolização é baseado na formação, transporte e precipitação do MOD complexada a metais, em particular Al e Fe. Em ambientes oligotróficos, ácidos e principalmente em materiais de origem arenosos e quartzíticos, os ácidos orgânicos são intensamente formados a partir da decomposição da serapilheira e raízes, com contribuição também de exsudatos (Petersen, 1976; Lundström et al., 2000; Buurman e Jongmans, 2005; Sauer et al., 2007; Buurman et al., 2012). Os ácidos orgânicos produzidos são então transportados pelo fluxo de água no perfil para os horizontes inferiores. Processos de acidólise destroem argilas e eventuais minerais primários intemperizáveis existentes nos podzóis e isso resulta na liberação da sílica e dos metais (Al e Fe principalmente) que, na forma de cátions, fazem pontes com estes ácidos orgânicos que são assim transportados e acumulados, o denominado processo de queluviação, no horizonte B formando o horizonte B espódico por acumulação e o horizonte E por depleção (Lundström et al., 2000; van Breemen e Buurman, 2002).

O intemperismo dos minerais primários no processo de acidólise libera metais e sílica, durante o transporte para partes mais profundas do perfil os ácidos orgânicos pode precipitar como hidróxidos e silicatos tendendo a formar alumino-silicatos pouco cristalinos de fórmula geral $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ (imogolita) material encontrado em regiões frias e temperadas (Farmer et al., 1980; Gustafsson et al., 1995; van Breemen e Buurman, 2002). Entretanto no ambiente tropical não há evidências ou descrição de imogolita na fração argila desses solos (Schwartz, 1988; Do Nascimento et al., 2004; Vidal-Torrado e Ferreira, 2017).

Existem três teorias abordados por van Breemen e Buurman (2002) para a formação de podzóis em geral: i. Teoria do fulvato (Petersen, 1976); ii. Teoria da alofana/imogolita (Farmer, 1980; Anderson 1982) e iii. Teoria dos ácidos orgânicos de baixa massa molecular (Lundström, 1995). Porém, a teoria mais aceita para a formação de podzóis tropicais é uma combinação da i e iii em que o transporte de MO nos podzóis tropicais é por meio da queluviação dos compostos organometálicos e posterior imobilização destes compostos (Lucas et al., 1984; 1987; Righi et al., 1990; Do Nascimento et al., 2008; Buurman et al., 2013). Nesta teoria, à medida que vai ocorrendo a adição da MOD esta fração vai se ligando ao Al migrando-se para maiores profundidades (queluviação) a que vai ocorrendo a saturação de Al e Fe, os compostos organometálicos precipitam e formam o horizonte B dos podzóis (De Coninck, 1980; Lundström, 1993) assim quando se aumenta a relação Al/C os compostos organometálicos perdem a solubilidade. A imobilização da MOD pode ocorrer ainda por meio de processos

físicos, exemplo seriam a descontinuidade dos grãos de quartzos de origem marinha em termos de granulometria ou presença de raízes (De Coninck, 1980; Buurman et al., 2005, 2008; Coelho et al., 2012).

Significativos estudos dos anos 1960 e 1970 e a retomada recente de estudos pedológicos dos podzóis tropicais, como os Amazônicos e os das Restingas da região sudeste do Brasil, mostram a necessidade de estudos detalhados da química da matéria orgânica no que diz respeito da interação dos grupos funcionais com os metais (Al e Fe) e sua função específica na podzolização. Sobre o MOD retida em podzóis, alguns estudos indicam que i) MOD é seletivamente precipitada, neste caso alguns compostos seriam preferencialmente retidos ao solo devido sua estrutura química (Kalbitz et al., 2005; Scheel et al., 2008a; Kothawala et al., 2012), ii) decomposição de MOD continua após precipitação que compõem o Bh, ou ocorre iii) mudanças na fonte de MOD com o tempo isto resulta em diferenças entre a MOD coletada *in situ* e a MOS dos horizontes Bh (Lopes-Mazzetto et al., 2018a).

2.4. Experimento com colunas de lixiviação

Experimentos com colunas de lixiviação possibilitam identificar de forma controlada as interações entre os componentes orgânicos e minerais do solo (Zysset e Bergrem, 2001), isto porque, durante a percolação da MOD no solo, o solo age como uma coluna cromatográfica, em que primeiramente ocorre a retenção das frações que possuem maior afinidade com os componentes do solo e os compostos com menor afinidade aos componentes das colunas tendem a permanecer em solução (Kaiser e Guggenberger, 2000).

Experimentos com colunas podem ser utilizados para a estudar a MOD em associação com diversos elementos. Refaey et al. (2017a, 2017b) utilizaram colunas de lixiviação com MOD para testar a interação de compostos organometálicos na mobilidade de metais pesados. Para simular a podzolização, Zysset e Bergrem (2001) usou um experimento com colunas de lixiviação para testar o comportamento de diferentes horizontes B de Podzóis, como Bh e Bs, naturalmente com contribuição de matéria orgânica iluviada e de óxido de ferro, respectivamente, à adição de MOD de serapilheira. Já Harris e Riscar (2012) usou experimento com colunas com a adição de ácido oxálico para simular a podzolização e verificar espessura do B espódico formado utilizando horizonte E como material para as colunas, assim foi possível verificar correlação negativa entre o conteúdo de argila, concentração de ácido carboxílico e Fe e Al extraído com oxalato e a espessura do E, indicando que a presença destes elementos contribuem para a formação do horizonte B. Apesar da existência destes dois trabalhos com

colunas de lixiviação simulando a retenção da MOD à solos de podzóis, a maior parte dos experimentos que testam a retenção são realizados com amostras de solos deformadas e com a adição de MOD de serapilheira (Kaiser et al., 1996; Ussiri e Johnson, 2004; Zolovkina et al., 2018) e de corpos d'água de área de ocorrência de podzóis (Pérez et al., 2011). Assim neste presente trabalho um experimento com colunas de lixiviação foi proposto com o intuito de entender quais compostos orgânicos são retidos e liberados ao solo na podzolização.

3. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL DAS COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO E ANÁLISES QUANTITATIVAS PARA ESTUDAR A INTERAÇÃO MOD-ALUMÍNIO

3.1. Introdução

A formação dos compostos organometálicos entre a matéria orgânica dissolvida (MOD) e cátions no solo é importante na dinâmica de nutrientes para a nutrição plantas em diferentes ecossistemas e na complexação da MOD com metais polivalentes como o Al (Tiessen et al., 1994; Schwesig et al., 2003). Em podzóis, a dinâmica da MOD é fundamental para a formação e estabilidade da matéria orgânica no solo (MOS; Lopes-Mazzeto et al., 2018a). As águas superficiais ácidas possuem a concentração maior de que 5 mg L⁻¹ de MOD e os ácidos orgânicos fracos que a constituem esta fração podem ser importante na complexação de cátions metálicos com ênfase nas espécies de Al (Tipping e Hurley, 1988, Tipping et al., 1995). Compostos organometálicos contendo Al possuem menor decomposição microbiana e ocasionam a precipitação, estabilização, acúmulo e sequestro de carbono no solo (Scheel et al., 2008a; 2008b). Porém, estudos que avaliam a seletividade da MOD quando retida ao solo, geralmente não se aprofundam como diversidade das fontes de MOD afetam sua retenção quando associados ao Al (Kaiser et al., 1996, 1997; Scheel et al., 2008a).

A MOD é a fração mais móvel de matéria orgânica natural e sua fração limite que a diferencia da matéria orgânica particulada (MOP) foi definida em 0,45 µm (Zsolnay, 1996, 2003), porém estudos mais recentes estabelecem que a MOD possui o limite de até 0,7 µm (Denis et al., 2017). A origem da MOD é a adição de material vegetal ao solo, ou seja, dos produtos da fotossíntese que podem ser biologicamente processados e o controle da MOD neste ambiente é por meio da interação destes compostos com componentes sólidos bióticos e abióticos (Bolan et al., 2011; Soong et al., 2014). A composição química da MOD é heterogênea e pode ser simplificada com base em suas propriedades ácidas/alcalinas e hidrofobicidade (Brown et al., 2004). A concentração da MOD na solução do solo é sujeita a oscilação sazonal do lençol freático neste ambiente, qualidade da água, atividade microbiana e de processos contínuo de retenção (Rothstein et al., 2018; Zolovkina et al., 2018).

Estes solos são formados a partir do processo de podzolização que leva ao enriquecimento de o de MOD no horizonte B. A MOD pode ser transportada verticalmente quando se origina de compostos orgânicos da superfície, como exsudatos, decomposição de raízes, detritos microbianos e decomposição de serapilheira (Kaiser e Kalbitz, 2012; Lopes-Mazzeto, 2018a). Outra possibilidade de transporte de MOD nos podzóis é o movimento lateral

dos compostos orgânicos dessorvidos através do horizonte Bh (Lucas et al., 1996; Buurman et al., 2013). Assim, podzóis fornecem um excelente objeto de estudo para compreender as interações MOD-metal.

Para melhorar o entendimento do processo de podzolização, este estudo visa compreender a seletividade dos compostos que compõem a MOD nas interações com Al na formação do horizonte B podzol. Assim, a hipótese desta Seção foi que a composição de MOD pode dar lugar a diferentes comportamentos quanto sua retenção no solo. Para testar esta hipótese foi realizado um experimento com colunas, uma vez que este procedimento possibilita identificar, de forma controlada, as interações entre os componentes orgânicos e a fração mineral do solo (Zysset e Berggren, 2001). Durante a percolação da MOD o solo age como uma coluna cromatográfica e ocorre primeiramente a retenção das frações que possuem maior afinidade com os componentes do solo e esta fração tende a ser retida primeiro em relação aos compostos com menor afinidade pela fase mineral (Kaiser e Guggenberger, 2000).

No experimento foram utilizadas diferentes fontes de MOD e de Al. Os três tipos de MO foram recolhidos em uma Floresta de Restinga sobre podzóis (Coelho et al., 2010; Martinez et al., 2018) e incluíram a serapilheira, material carbonizado (carvão) e a água dos córregos com elevada concentração de MOD, aspecto característico do ecossistema Restinga (Vidal-Torrado e Ferreira, 2017). Para estudar as propriedades de complexação da MOD com o alumínio, utilizou-se material de horizonte E (areia), essencialmente quartzoso, com e sem fonte de alumínio, que neste caso foi caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em solução. Além disso, o material do horizonte Bh foi incluído para observar o efeito do fluxo MOD no material já precipitado, o que permite fornecer informações sobre substituição e/ou dessorção da MO no solo. Material do horizonte E sem fonte Al foi utilizado como referência e forneceu informações sobre a precipitação de MOD, enquanto os materiais de horizontes E com adição de alumínio fornecem informações sobre a precipitação precedida pela complexação e adsorção da MOD na fração mineral. Nas soluções de MOD, obtidas após passarem pelas colunas, foi analisado carbono orgânico dissolvido (COD), Al, fracionamento de substâncias húmicas e pH para verificar o quanto e qual a natureza de MOD que ficara retido nas colunas, isto porque espera-se que haja retenção da MOD e com isto alteração destas variáveis na MOD remanescente (Kaiser et al., 1996, 1997).

Para caracterizar a MOD, as soluções iniciais e os lixiviados foram divididos operacionalmente em ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH), sendo AH insolúveis em condições ácidas e solúveis em condições alcalinas e AF são solúveis em meio ácido e alcalino (Stevenson, 1982). Porém, para o fracionamento da MOD, não se utiliza base porque a MO já

se encontra em solução (Thurman e Malcohm, 1981). Alguns trabalhos relacionados com estas frações que constituem a MOD mostram que há diferença que discriminam AH de AF, o que pode ser devido ao maior número de grupamentos carboxílicos e fenólicos que podem interagir eletrostaticamente com metais e prótons (van Zomeren et al., 2009), menor tamanho dos AF (Chin et al., 1997) e diferença da arquitetura molecular das duas frações (Schellekens et al., 2017). Além disto, estudos em áreas de podzóis amazônicos apontam que ocorre um acúmulo de MO no Bh devido à retenção de moléculas da fração AH enquanto as de AF, por serem menores e menos retidas, migram com maior facilidade no solo chegando até os rios (Bardy et al., 2008; Pérez et al., 2011). Assim, o conteúdo relativo dessas frações pode indicar diferenças qualitativas entre os tipos de MOD e explicar a relação com suas propriedades que causam a retenção.

3.2. Materiais e Métodos

3.2.1. Área de coleta de materiais para o experimento

Os materiais utilizados para os experimentos com colunas foram coletados em Ilha Comprida (São Paulo, Brasil; Fig. 1). Podzóis de Ilha Comprida foram estudados previamente para a determinação da composição molecular da MOS, micro e macromorfologia e geomorfologia (Lopes-Mazzetto et al., 2018a; 2018b; Martinez et al., 2018). O perfil de podzol amostrado (denominado P4 e PF1 nestes estudos) foi classificado como mal drenado, com ausência de Fe e com forte cimentação por MO no horizonte Bhm (orstein). As propriedades químicas gerais deste perfil de solo são dadas no Apêndice A. A área é coberta com vegetação de Restinga, ecossistema da Mata Atlântica que é composta de gramíneas, bromélias, arbustos e árvores que são adaptadas para os solos oligotróficos e arenosos (Leão e Dominguez, 2000; Vidal-Torrado e Ferreira, 2017).

Figura 1. Podzol mal-drenado na Ilha Comprida (SP). Observe o horizonte E espesso e pelo menos o horizonte Bh/Bhm de 2 m de espessura, com transição muito nítida e plana entre o horizonte E e Bh.

3.2.2. Soluções de MOD

Três diferentes fontes de MOD foram utilizadas, incluindo a água de córregos locais e MOD preparado em laboratório a partir de serapilheira e carvão. Os materiais (serapilheira, carvão e água de córregos, Tabela 1; Fig. 2) foram coletados em área de Restinga de Ilha Comprida (São Paulo, Brasil) perto do perfil amostrado, cujo a finalidade foi ter fontes de MOD das águas que circula em área de Podzol e que tem sua qualidade em termos de material orgânico relacionada com a água que circula no interior destes solos (Pérez et al., 2011; Lopes-Mazzeto et al., 2018a). A serapilheira e o carvão foram coletados de (pontos de queimadas) no entorno do perfil do solo. A serapilheira é a fonte primária de carbono que queluvia no solo e dá origem ao horizonte Bh e a MO pirogênica também é importante para a formação de podzóis desta área (Lopes-Mazzeto et al., 2018a). Ambos os materiais foram secos em estufa por 2 a 3 dias a 40 °C e moídos (< 2 mm). Para obter a MOD da serapilheira e do carvão foram adicionados 100 g de material a 1 litro de água deionizada. A suspensão resultante foi agitada durante 24 h a 180 rpm, centrifugada e passada através de filtros de membrana de fibra de vidro de 0,7 µm.

A água dos córregos locais foi amostrada (60 L) dentro da floresta de Restinga (Fig. 3), uma primeira vez durante as estações chuvosas (fevereiro de 2018; Córrego-1, 23J 0206269 W 7226113 S) e uma segunda vez durante a estação seca (setembro de 2018; Córrego-2, 23 J

02078706 W 7226956 S), estas duas coletas foram realizadas porque as características da MOD são afetadas pela sazonalidade (Rothstein et al., 2018).

A água do Córrego-2 foi centrifugada a 4000 rpm por 30 min para facilitar a filtração e filtrada em filtros de membrana de fibra de vidro de malha 0,7 μm e armazenada a 4 °C, já a água do Córrego-1 foi apenas filtrada com filtros com as mesmas características e armazenadas sob as mesmas condições. O tamanho dos poros dos filtros considera que os limites da MOD sejam 0,2 até 0,7 μm sem que haja alterações, em termos de composição, que impeçam a comparação da MOD obtida com estes diferentes tamanhos de poros (Denis et al., 2017).

Figura 2. A – Coleta de serapilheira no ambiente de Restinga (Ilha Comprida – SP-Brasil). B – Visão geral da serapilheira coletada.

Tabela 1. Relação dos materiais usados no experimento com colunas:

Material das colunas ^a	Córrego-1	Córrego-2 ^b	MOD			Água
			Serapilheira ^a	Carvão-50 ^c	Carvão-100 ^b	
E	x	x	x	x	x	
E-n	x	x	x	x	x	
E-k		x	x	x	x	
E-h	x					
B	x	x	x	x	x	x

a E: colunas com apenas material do horizonte E; E-n: colunas com material do horizonte E e solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; E-k: colunas com material do horizonte E e com caulim sólido; E-h: colunas com material do horizonte E e $\text{Al}(\text{OH})_3$ sólido. B: colunas com material do horizonte B.

b A concentração do COD ajustada ~50 mg L^{-1} . c A concentração do COD ajustada ~100 mg L^{-1} devido a questões operacionais.

Todas as soluções MOD foram trazidas para uma concentração de C semelhante à da água coletada durante a estação chuvosa (Córrego-1, 53,8 mg L^{-1}) e para a MOD oriunda de Carvão também foi utilizada uma solução de 117 mg L^{-1} (Tabela 1). Todas as soluções de MOD foram levadas a pH = 4,0 por adição de HCl 2 M. Este pH relativamente baixo foi escolhido para facilitar a complexação pela disponibilidade de grupos funcionais ácidos desprotonados

em MOD (Jansen et al., 2003). Além disto foi feito um tratamento cuja solução que passou pela coluna foi apenas água destilada e o material destas colunas foi apenas Bh este tratamento serviu como referência.

Figura 3. A – Córrego-1 em que a coleta foi realizada em época chuvosa na Restinga. B – Realização da coleta no Córrego 1. C – Córrego-2 em que a coleta foi realizada em época de seca na Restinga. D – Realização da coleta no Córrego-2.

3.2.3. Materiais utilizados nas colunas de lixiviação

As colunas foram preenchidas com: i) material do horizonte E por se tratar de um material com baixíssimos teores de MO para testar a retenção da MOD em um material que houvesse menor influencia do Al^{3+} e de minerais argilosos, ii) material do horizonte E e caulim

para testar a retenção MOD em um material com adição de minerais argilosos com grande potencial de retenção via adsorção e formação de compostos organominerais, a exceção foi o Córrego-1 para o qual foi utilizado o $\text{Al}(\text{OH})_3$ sólido, iii) material do horizonte E e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em solução para testar a retenção da MOD ocasionada pela floculação devido a complexação com o Al^{+3} solúvel adicionado e formação de compostos organometálicos e iv) material do horizonte Bh, para testar a dessorção da MO que já se encontra neste material, através da adição da solução de MOD, portanto as siglas para cada material das colunas foram E, E-k ou E-h, E-n, B, para i – iv, respectivamente (Tabela 1).

Assim, para estudar a retenção da MOD através da formação de compostos organometálicos e organominerais no solo duas fontes de Al foram selecionadas: uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de alumínio nonaidratado, Kps = 2160; fonte solúvel de Al) (Jansen et al., 2003) e caulim (fonte mineral, aluminossilicatada) sólido seco a 105° C por 1h. O caulim foi escolhido como fonte de colóides de Al inorgânicos capazes de reter MOD por adsorção devido a presença de cargas e menor superfície específica características dos minerais argilosos coloidais, sendo a constituição granulométrica do caulim foi de 205, 528 e 267 g kg⁻¹ de argila, silte e areia respectivamente.

Os materiais do horizonte E e B foram coletados a partir do perfil de podzol descrito na Seção 3.2.1, a uma profundidade de 100–150 cm e 180–320 cm, respectivamente. O material do horizonte E foi calcinado a 900 °C por 4 h para remover MO e minerais reativos com a finalidade de reduzir a interação da MOD adicionada com a MOD que já existia no horizonte E (Apêndice A). O material do horizonte B foi seco a 40 °C durante 48 h porque o intuito de seu uso foi testar a dessorção da MO pré-existente, portanto não houve necessidade de remover a MO deste material. Para a confecção das colunas, tubos de PVC foram utilizados com diâmetro de 5 cm e altura de 35 cm, aos quais foi adicionado solo até 30 cm (Fig. 4).

As colunas de E-n foram saturadas com uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, usando uma relação Al/C de 0,1, de modo que a quantidade de Al não limitasse a complexação do Al pela MOD adicionada (Jansen et al., 2003); para isto foi adicionada uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com uma concentração de $3,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Martin e Reeve (1961) em um estudo de floculação de húmus com AlCl_3 em diferentes pH (1,8 a 7) e diferentes concentrações de C, afirmaram que a maior precipitação de C ocorria em pH 4 a 5 e $\text{Al/C} > 6$ (massa/massa), ou seja, similar as condições propostas neste estudo (Al/C 0,1 molar/molar).

Nas colunas E-k e E-h, o caulim e o $\text{Al}(\text{OH})_3$ foram adicionados em suas formas sólidas ao horizonte E e homogeneizados ao horizonte E antes da adição deste material às colunas, em uma percentagem em massa de 1:100 (caulim:horizonte E). No momento preparar o solo para

adiciona-lo à coluna, água destilada foi adicionada cuidadosamente ao material do solo para torná-lo friável e para permitir a melhor acomodação dos grãos de areia no interior da coluna. A cada 100 cm³ de solo foi realizada uma leve compactação até as colunas terem a mesma massa para evitar o fluxo preferencial.

O material do solo no interior das colunas foi saturado com água destilada (227 e 262 ml para os horizontes E e B, respectivamente) ao final do preenchimento com os constituintes das colunas. A adição de água foi em todas colunas com exceção das colunas E-n, sendo este volume de água necessário para atingir a capacidade de campo destes materiais para favorecer a permeabilidade da MOD adicionadas nos experimentos.

Figura 4. Esquema do experimento de colunas com materiais do interior da coluna, dimensões e fonte de MOD.

3.2.4. Configuração experimental

Para cada coluna (Fig. 5), foram utilizados 2 L de solução MOD. O fluxo foi controlado com agulhas cirúrgicas com diâmetro de 0,45 mm, resultando em vazão média de 20 mL h⁻¹. A solução de MOD foi colocada na coluna por aproximadamente 100 h com um fluxo de 20 mL.h⁻¹, resultando em um tempo total de reação de seis dias. Mantas de algodão foram colocadas no topo da coluna e no fundo, para minimizar o impacto da gota MOD e evitar vazamento de materiais, respectivamente.

A MOD que passou pela coluna, ou seja, o lixiviado (MOD_out), foi coletado em potes (Fig. 4). Todos os tratamentos foram realizados em triplicatas resultando num total de 63 colunas (quatro materiais de coluna; cinco tipos de MOD e somente água para a coluna com B; Tabela 1). Juntamente com as soluções MOD antes de passar pela coluna (MOD_in), isso resultou em 68 amostras MOD para análise.

As amostras de lixiviado das colunas com E-n formaram um gel após a liofilização, isto pode ocorrer porque os complexos organometálicos ficam em estado de sol-gel ao invés do estado sólido devido ao fato dos compostos ainda conterem água de hidratação (Mortensen, 1962; De Coninck, 1980).

Figura 5. Experimentos com colunas de lixiviação com MOD. A – MOD do Córrego-1. B – MOD do Córrego-2. C – MOD da Serapilheira. D – MOD de Carvão.

3.2.5. Análise de COD, fracionamento (AF e AH) e alumínio total da MOD_in e MOD_out

Para determinar o carbono orgânico total (COD) das soluções de MOD, uma subamostra de 25 mL foi levada a pH 3,0 e analisada com um analisador TOC - CONTROL - SHIMADZU. Neste equipamento, o carbono orgânico é oxidado a CO₂ por alta temperatura e o CO₂ é quantificado por um detector infravermelho não dispersivo (Bird et al., 2003).

As quantidades relativas de ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH) foram determinadas para MOD_in e MOD_out. Para este propósito, 100 mL de cada solução de MOD foi acidificada para pH = 1 ($\pm$ 0,01) com HCl 2 M, deixando em repouso durante a noite, e centrifugada a 4000 rpm durante 20 min. O sobrenadante (AF) foi decantado e analisado para COD. A quantidade de AH foi calculada como a diferença da amostra total com AF.

Para determinar o teor de Al, subamostras de 45 mL foram analisadas com o método EPA 3015 (Agazzi e Pirola, 2000). Este método é uma digestão com extração ácida assistida por micro-ondas que promove a dissolução de Al disponível em amostras aquosas. Então o Al foi lido em ICP OES (Espectrometria de Emissão Ótica Plasma Acoplada Indutivamente).

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Carbono orgânico dissolvido

Os conteúdos de COD dos lixiviados diminuíram comparado com a MOD correspondente das soluções de iniciais de MOD para todos as colunas com material do horizonte E (E, E-n, E-k), indicando uma retenção de MO no interior de todas as colunas (Fig. 6). Este decréscimo do conteúdo de C em todos os lixiviados das colunas com E (com e sem adição de Al) em relação as MOD_in pode estar parcialmente relacionado com ao tratamento por calcinação, que ocasionou a eliminação da MOS, havendo assim maior quantidade de sítios de sorção para MOD adicionada ser retida (Fig. 6; Tabela 2). Quanto ao material no interior das colunas de lixiviação, com adição da MOD em geral a retenção de C nas colunas foi E-k > E-n > E, com exceção dos tratamentos com carvões que não demonstraram diferenças claras entre as colunas. Isso indica que, adicionalmente ao tipo de MOD, o material das colunas (fonte de Al) também influencia a retenção de MOD no solo.

A maior retenção de C nas colunas com caulim, comparado com as de E (excluindo os carvões), pode estar relacionada com as propriedades da fração argila nos tratamentos E-k como presença de cargas e alta área superficial específica. Isto coincide com a diminuição da

mobilidade da MOD pela adsorção nas superfícies da matriz mineral, que se deve à interação dos ácidos orgânicos da MOD com a superfície das argilas (Guggenberger e Kaiser, 2003; Kaiser e Kalbitz, 2012). Harris e Rischar (2012) em um experimento similar, com colunas transparentes contendo no seu interior horizonte E com diferentes teores de argila e com a adição de ácido oxálico como fonte de MOD, encontraram uma correlação (r) de 0,71 entre o teor de argila do horizonte E do interior das colunas com a profundidade do limite entre o horizonte E e do horizonte B que se formou de forma irregular, o que corrobora os resultados deste experimento em que houve a adição do caulim e consequentemente o aumento do teor de argila nos solos das colunas, assim em termos de retenção houve $E-k > E$.

Figura 6. Resultados médios de COD para MOD_in (In) e MOD_out do experimento com colunas com desvio-padrão amostral em barras ($n=3$).

Sobre a adição da solução de nitrato de alumínio nos tratamentos E-n, se observou que o Al^{+3} de fato pode ser complexado com a MOD formando compostos organometálicos (Jansen et al., 2003) permanecendo no interior da coluna com valores de COD do lixiviado superando os valores do tratamento com apenas material do horizonte E ($E-n < E$). Porém a retenção no tratamento com E-n não foi maior que o tratamento com E-k, o que permite afirmar que, neste caso, o Al em solução foi menos eficiente em sorver os compostos orgânicos do que o ocorrido no tratamento com a adição de caulim.

Os maiores valores de COD nas colunas sem fonte de Al, com apenas horizonte E, indica que a precipitação sem a adição de Al causou menor retenção de MOD comparada com a adsorção como E-k ou complexação como E-n. O decréscimo do conteúdo de C nos lixiviados

das colunas com E (sem adição de Al) em relação as MOD_{in} pode estar relacionado também com a eliminação da matéria orgânica do solo pela calcinação realizada, havendo assim maior quantidade de sítios de sorção para MOD adicionada ser retida.

Nenhuma destas tendências de retenção de MOD discutidas acima para os diferentes materiais nas colunas foram válidas para as colunas com adição de MOD de Carvão, inclusive nos tratamentos com E-n onde houve o aumento da mobilidade destes compostos ao complexarem o Al quando se comparados os resultados das colunas com apenas E. Assim, depois de passar nas colunas com apenas material de E, os lixiviados apresentaram a seguinte ordem de conteúdo de COD: Córrego-1; Serapilheira> Córrego-2>Carvão-50. Já nas colunas com fonte de Al (E-k e E-n) ocorreu a ordem inversa. Estas duas observações sugerem que a precipitação e adsorção da MO no solo dependem das características da MOD, já os aspectos qualitativos serão discutidos posteriormente na Seção 4.

Foi evidenciado neste experimento a coloração enegrecida nos primeiros centímetros das colunas ao final da adição de MOD, isto corrobora as observações de Hagedorn et al. (2015), que em um experimento com MOD marcado com carbono 14 com solos poucos intemperizados (Glacier forefield) até solos alpinos com espessas camadas orgânicas de uma cronossequência, notaram que a MOD foi retida de forma heterogênea nos solos, se concentrando nos primeiros centímetros.

Nas colunas com a adição de MOD de Carvão com diferentes concentrações de COD (47 e 117 mg L⁻¹) e com os materiais de apenas E ou B, percebeu-se que não houve grande aumento da retenção de C quando foi adicionada uma menor concentração de MOD, isso quando se compara a retenção nas colunas com E que receberam estas soluções com diferentes concentrações. Assim a retenção para o material com E, que recebeu as adições de Carvão-50 e 100 foi de respectivamente 22 e 14,6 mg L⁻¹ de C. Entretanto, nas colunas que continham horizonte B a retenção de C aumentou com o aumento da concentração da MOD_{in} de B, que foi de 18,7 e 30,8 mg L⁻¹ para o Carvão-50 e 100 respectivamente. Este comportamento foi similar ao encontrado por Kaiser et al (1996) em um experimento que testou a retenção de MOD de horizonte O em diferentes solos através da adição de MOD em amostras deformadas de diversos solos sob agitação e de horizontes E e B de podzol, inclusive.

Independente da concentração, a MOD do Carvão não demonstrou uma diferença clara entre os lixiviados de E e E com alguma fonte de alumínio (Figura 6; Tabela 2), quando comparado com as outras fontes de MOD, o que sugere que a precipitação foi o processo dominante que causa a retenção de MO na coluna para este tipo de MOD. Essa interpretação tem como suporte a sequência reversa do conteúdo de COD entre os tipos de MOD com (E) e

com uma fonte de Al (E-n e E-k), isto é, o conteúdo maior de COD nos lixiviados destas colunas com Carvão com a adição de Al, sugere menor complexação devido as características da MOD.

O decréscimo generalizado do COD dos lixiviados na sequência E-h>E-n>E foi melhor expresso nos lixiviados da MOD do Córrego-1. Isso pode estar relacionado com a composição da MOD, mas também pode estar relacionado com efeito da diferente quantidade da adição da solução para este tipo de MOD, que foi 0,5 comparado com 2 L dos outros tipos de MOD. Para examinar tal influência, o conteúdo de COD foi monitorado para alguns tipos de MOD (Seção 3.3.2).

Os lixiviados oriundos das colunas com horizonte B demonstraram grande variação do conteúdo de COD entre os tipos de MOD, sendo que os do horizonte B de ambos os córregos e do tratamento com adição de água apresentaram maiores teores de COD em relação aos MOD_{in}. Apesar de não ser possível diferenciar adsorção, precipitação e dessorção, estes resultados para ambos os córregos e água demonstram dominância da dessorção de MO que já existia no solo.

O conteúdo de COD dos lixiviados dos tratamentos com horizonte B dos dois córregos aumentou em duas vezes quando comparado com a solução inicial de MOD adicionadas. Enquanto que com a adição de MOD de Carvão nos lixiviados houve diminuição do teor de C em relação às respectivas MOD inicial. Assim, pode-se perceber que as colunas com horizonte B tiveram um comportamento distinto a depender da fonte de MOD. Isto sugere que aspectos qualitativos da MOD tem um controle dominante na dessorção da MOS do horizonte B, pois a COD dos lixiviados dos tratamentos com Carvão é menor em relação aos outros tratamentos.

O baixo COD dos lixiviados do horizonte B com a adição de MOD de Serapilheira, quando comparado com a adição de apenas água, corrobora os resultados de Zysset e Berggren (2001) que encontraram, em um experimento com material de horizonte B e com Serapilheira como fonte de MOD e água como solução referência, que houve uma grande dessorção de MOD no tratamento com a adição de água em relação ao MOD de Serapilheira, fato similar ao que ocorreu no nosso experimento quando adicionamos apenas água à coluna com B, isto porque no experimento deles realizado a pH 4 a água liberou 1212 mg L⁻¹ de COD e DOM_{serapilheira} liberou 624 mg L⁻¹ com a adição de 3 L de água em 160 dias, ou seja em um fluxo mais lento de 0,77 mL h⁻¹; embora a concentração seja maior comparado com os dados obtidos neste trabalho, a proporção entre serapilheira e água é semelhante.

Tabela 2. Conteúdos médios de COD, pH, porcentagem de AF, e Al para as diferentes fontes de MOD (n=3):

COD (mg L ⁻¹)	Córrego-1	Córrego-2	Serapilheira	Carvão-50	Carvão-100	Água
MOD natural ⁽¹⁾	53,8	71	1049	154,4	154,4	
In	53,8	48,2	42,8	46,8	117,4	
E	40,2	32,4	31,2	24,8	102,8	
E-n	16,0	28,0	29,0	36,7	108,0	
E-k		18,0	25,2	23,8	101,2	
E-h	4,3					
B	86,0	126,8	37,6	28,1	86,6	118,3
pH						
MOD natural ⁽¹⁾		7,4	4,6	8,3	9,0	6,7
In	4,2	3,8	4,2	3,8	4,1	
E	5,8	5,5	5,4	5,0	5,2	
E-n	4,1	4,1	3,9	3,9	4,1	
E-k		6,6	5,9	5,0	4,8	
E-h	7,7					
B	6,4	5,8	5,8	5,4	4,8	6,1
AF (%)						
In	93	23	89	100	100	
E	93	23	88	100	100	
E-n	100	25	100	100	100	
E-k		26	87	100	100	
E-h	100					
B	77	14	88	100	100	51
Al (mg L ⁻¹)						
In	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	
E	1,3	0,4	0,8	1,1	1,1	
E-n	17,3	9,7	11,0	11,1	11,7	
E-k		0,2	1,1	1,9	2,0	
E-h	0,8					
B	5,5	3,9	6,7	2,7	4,5	4,5

(1) Estes valores são referentes solução da MOD obtida no campo para o Córrego-1 e 2 e obtida da proporção com água de 1:10 para a Serapilheira e Carvão.

3.3.2. COD na partição da coleta de lixiviados

Para investigar como a adição de MOD varia com o tempo, o conteúdo de COD foi determinado em quatro intervalos de tempo (a cada 0,5 L adicionados) e em três tratamentos (Córrego-2, Carvão-50 e Carvão-100) (Tabela 3, Fig. 7). Todas as colunas contendo E (com e sem adição de Al) demonstraram um claro aumento do conteúdo de COD no lixiviado entre a primeira e a segunda adição de de 0,5 L de solução com MOD. Isto sugere que a retenção no

interior da coluna a princípio diminui à medida que MOD é adicionada, haja vista que a adição da MOD Córrego-1 se limitou a apenas 0,5 L, portando houve uma maior retenção nas colunas com o E. Apesar de que observando-se o COD dos lixiviados de horizonte E (com e sem adição de Al) nesta primeira etapa da partição, isto em parte pode ser explicado pela presença do “volume morto” que representa o conteúdo de água adicionada na saturação da coluna anterior a passagem dos primeiros 500 mL descrita no item 3.2.3.

Especialmente nos tratamentos E e E-k na segunda adição houve maior COD o que é um indicio que a retenção diminui, porém na terceira e/ou na quarta adição houve uma ligeira diminuição do COD, ou seja. aumento da retenção novamente; isto pode ser indicio da formação de camadas de MOD precipitadas produto da interação dos compostos orgânicos e/ou aumento da retenção devido haver liberação de Al da fração mineral consequência da adição de ácidos orgânicos.

As colunas com material do horizonte B demonstraram maior conteúdo de C no primeiro 0,5 L adicionado na adição da MOD do Córrego-2, isto também foi observado na adição de MOD do Carvão-50 mas com menor expressão, enquanto o Carvão-100 teve similar conteúdo de C para todas as quatro adições. O decréscimo de C com a quantidade de solução adicionada sugere um gradiente em termos de força da retenção da MOS no horizonte B e pode refletir que parte dos componentes orgânicos deste material estão livres ou fracamente retidos (Guggenberger e Kaiser, 2003). A “dessorção” similar dos tratamentos de referência com água e dos dois córregos (Seção 3.3.1, Fig 6) sugere que esta maior mobilidade inicial da MOS é devido às características da MOD obtida do Carvão; uma explicação poderia ser que a MOD do Carvão e Serapilheira possuem maior tamanho quando comparada com a dos dois córregos, o que pode ocasionar o entupimento dos poros do solo no interior das colunas diminuindo a dessorção da MOS dos tratamentos com o horizonte B.

Figura 7. Resultados de COD do monitoramento da adição das quatro adições sequenciais de 0,5 L (1º a 4º) de MOD_out do Córrego-2, Carvão-50 e 100 e a média de COD para MOD_out para o total de 2 L (1º a 4º).

Tabela 3. Monitoramento do conteúdo de COD em intervalos de 0,5 L dos lixiviados para as MOD dos Córrego-2, Carvão-50 e Carvão-100:

Córrego-2					Carvão-50				Carvão-100			
COD (mg L ⁻¹)					COD (mg L ⁻¹)				COD (mg L ⁻¹)			
0,5 L	E	E-n	E-k	B	E	E-n	E-k	B	E	E-n	E-k	B
0-0,5	24,7	16,5	13,1	281	23,6	26,6	20,1	40,0	72,9	70,8	88,5	79,7
0,5-1,0	39,1	30,0	24,3	94,4	31,9	38,8	34,0	27,5	131,1	119,1	120,2	88,2
1,0-1,5	37,2	33,6	25,9	51,7	35,0	35,6	36,8	31,5	111,1	106,9	111,9	79,9
1,5-2,0	34,8	33,2	24,7	46,2	28,3	35,1	34,0	25,7	107,4	104,6	103,7	87,6

A curva de COD obtida pela MOD de Carvão com horizonte B foi similar à obtida por Zysset e Berggren (2001) com horizonte Bh usando MOD de Serapilheira, ou seja, tendendo a ser constante com o tempo. Já no Córrego-2 houve um decréscimo de COD da coluna com horizonte B, que foi maior no começo e foi diminuindo a medida que foi adicionada mais MOD. Isto, mais uma vez, permite afirmar que o comportamento da MOD, à medida que se vai adicionando solução, é afetado pelo tipo de fonte de MOD, provavelmente pela maior possibilidade em que os compostos do Córrego-2 mobilizaram a MO que outrora estava no solo, e à possibilidade da MOD de Carvão proporcionar menor mobilidade da MO nas colunas com horizonte B.

3.3.3. Fração ácido fúlvico (AF)

A contribuição relativa de AF é claramente diferente entre a MOD dos dois córregos coletados em diferentes estações do ano. Na estação úmida a MOD do Córrego-1 há maior contribuição de AF haja vista que esta fração é mais móvel em água, e na MOD do Córrego-2 há uma grande contribuição do AH (Fig. 8). Uma grande contribuição de AF em detrimento ao AH é comum para MOD (Ma et al., 2001); o relativamente baixo conteúdo de AF no Córrego-2 pode ser explicado pelo fato desta solução ser coletada em área de Histossolo ou/e estação seca e MOD de Histossolo possui maior contribuição de AH que AF (van Zomeren e Comans 2007, van Zomeren et al., 2009). Além disto, frequentemente um fluxo de água maior, como o que ocorre na estação mais úmidas, favorece um maior conteúdo de carboidratos e componentes hidrofílicos que são mais móveis no solo (Kaiser e Guggenberger, 2005). Outro aspecto que diferenciou os tipos de MOD foi que a fração AF constituiu a totalidade do COD das soluções MOD_in e MOD_out do Carvão, isso pode significar a fragmentação das moléculas de MOS após a carbonização e, portanto, maior contribuição da fração AF para este material.

Nas colunas contendo apenas horizonte E não houve grandes diferenças entre a fração AF da MOD_in e MOD_out, ocorreu apenas um acréscimo de 1% da fração AF na MOD_out para ambos os córregos e um decréscimo de 1% na MOD_out de Serapilheira. Porém, percebeu-se um aumento da fração AF nos tratamentos com E-n e E-k para os Córregos-1 e 2, já para as duas concentrações de MOD de Carvão não houve mudanças e para a Serapilheira houve apenas para o tratamento com E-n (Figura 8; Tabela 2). Considerando-se que para as colunas E-n houve um incremento da fração AF na MOD_out, quando se compara o MOD_out com o MOD_in para ambos os córregos e Serapilheira, isto pode significar que a precipitação precedida pela complexação diminuiu a presença das moléculas maiores que compõem a fração HA.

Wright e Schnitzer (1963) afirmavam que os AF têm maior capacidade de complexação na podzolização por possuir núcleos aromáticos com grupamentos carboxílicos, hidroxílicos e carbonílicos capazes de formar complexos aquosos com o Al. Porém estudos recentes afirmam que as moléculas orgânicas precisam possuir dois ou mais grupos funcionais capazes de formar ligações monodentadas com o Al e que moléculas com baixa massa molecular possuem menor habilidade em precipitar porque os grupos funcionais são adjacentes uns com os outros, o que não favorece o “*cross-linking*”, e assim a precipitação destas moléculas (Scheel et al., 2008a). Adicionalmente, moléculas maiores tendem a ser mais adsorvidas nas superfícies dos minerais (Kaiser et al, 1996) e isto pode contribuir a explicar o aumento da fração AF nos lixiviados nos

Figura 8. Resultados médios de AF para MOD_in (In) e MOD_out do experimento com colunas com desvio-padrão amostral em barras (n=3).

tratamentos com caulim (E-k) com exceção dos tratamentos que foi adicionado MOD de Serapilheira.

Outra explicação para o decréscimo do conteúdo de AH nos lixiviados, seria não apenas a questão da arquitetura molecular, mas também suas características eletrostáticas. Como os AH possuem menos cargas que os AF (Christl et al., 2001), os AH precisariam de menor quantidade de Al para precipitar, pois uma pequena quantidade de Al^{+3} seria capaz de neutralizar suas cargas e favorecer a precipitação devido a forças de Van der Waals (De Coninck, 1980).

Nas colunas com horizonte B espódico, as frações AF da MOD_out dos córregos são menores que nas MOD_in, isto pode indicar que há preferencial adsorção de AF neste material ou que há preferencial dessorção de AH da MOS desse horizonte; esta última possibilidade é mais provável porque são os mesmos tipos de MOD que tiveram maior teor de COD no lixiviado do B (Fig. 6). Já as MOD_out de Serapilheira e dos Carvões apresentaram a fração de AH semelhante a MOD_in sugere que estes tipos de MOD foram menos capazes de ocasionar a dessorção de AH do horizonte B, e ao se adicionar MOD_in de Serapilheira e carvões ocorre maior retenção que é suportado pelos menores valores de COD dos lixiviados do B (Seção 3.3.1, Fig. 6).

3.3.4. pH

Os pH das soluções iniciais antes do ajuste para pH 4 variam de ácido (Serapilheira e Córrego-1, pH 4,2 e 4,6, respectivamente), ligeiramente neutro (Córrego-2, pH 7,4) à alcalino (Carvão-50 e 100, pH respectivamente 8,3 e 9,0) (Fig. 9). Após o ajuste para pH em torno de 4 e a passagem pelas colunas, os pH de todos os MOD_out aumentaram, exceto pelos os tratamentos com E-n para o qual o pH quando se compara a MOD_in e MOD_out não são tão diferentes permanecendo em torno de 4 (Fig. 9). A falta da mudança dos valores de pH na MOD_out após passar por E-n pode ser relacionado ao um efeito tampão que o nitrato de alumínio causa no pH.

Outro aspecto observado foi que para todos os materiais do interior da coluna o MOD de Carvão apresentou menor aumento do pH, provavelmente relacionada com a natureza dos componentes que constituem a MOD os carvões. Os tratamentos com apenas E também apresentaram um acréscimo do pH quanto comparado com a MOD_in (Fig. 9). Dado que a retenção da MOD nas colunas com E formam menor proporção de interações organometálicas e organominerais, mas é limitada a (co)precipitação, como foi assumido então, não se esperaria uma mudança no pH; isto porque quando a MOD complexa com o Al ocorre a perda dos grupamentos ácidos o que deve ocasionar o aumento do pH o que altera o pH solução após passar pela coluna. Porém é importante salientar que foi observado aumento do pH da MOD_out nas colunas com apenas horizonte E, em comparação a MOD_in, isto pode ser devido: 1. influência de cerca de 2,5% de argila (dados do horizonte E PF1 de Martinez et al., 2018) que este horizonte naturalmente possui e, portanto, também haver complexação/adsorção, que pode ser devido a preexistência de Al no horizonte E; 2. devido a diluição da água do volume morto presente no interior da coluna devido a prévia saturação; e/ou 3. a presença dos produtos inorgânicos produzidos na calcinação.

O pH dos lixiviados dos tratamentos E-k apresentaram maior variação do pH a depender do tipo de MOD, variando de pH = 6,6, 5,9, 5,0 e 4,8 para o Córrego-2, Serapilheira e Carvão-50 e 100, respectivamente. Os lixiviados de ambos córregos apresentaram os maiores valores de pH no tratamento com E-k em relação ao material de outras colunas, isto pode estar relacionado a porque nestas colunas houve um intencional aumento de argila com a adição do caulim, o que aumenta a adsorção via “troca de ligantes” ; em que os compostos orgânicos são adsorvidos às argilas ocorrendo a liberação OH^- provocando o aumento do pH (Gu et al., 1994; Kaiser et al., 1996; Kaiser e Guggenberger, 2000). O termo adequado neste contexto seria substituição por hidrólise haja vista que, os grupos que interagem são os ácidos orgânicos e os

grupos OH da superfície das argilas adsorventes (Fig. 10). E este fato é a chave para diferenciar adsorção da retenção (co)precipitação que houve nos tratamentos com apenas E: o fato deste maior pH corresponder com o menor conteúdo de COD do lixiviado dos tratamentos com E-k dá suporte que ocorreu a adsorção nos minerais de argila.

Figura 9. Resultados médios de pH para MOD_in (In) e MOD_out do experimento com colunas com desvio-padrão amostral em barras (n=3).

Enquanto a falta desta correspondência oposta da sequência dos tratamentos com apenas E confirma a esperada precipitação como sendo a razão para a retenção de MOD no interior destas colunas. Contudo, tal interpretação de adsorção pelas argilas não foi válida para os outros tipos de MOD, ou seja, Serapilheira e Carvão, o que pode estar relacionado com a natureza da MOD.

No experimento com colunas com Bh de Zysset e Berggrem (2001) foi descrito um aumento pH de 0,1 a 0,5 unidades devido a adição de MOD de Serapilheira e de apenas água, ambos a pH 4, nas colunas com Bh, no nosso experimento encontramos diferenças de 1,8 e 0,8 para Serapilheira e água, respectivamente. Os valores de pH no MOD_out do B mostraram a mesma sequência dos lixiviados de E-k o que sugere que a retenção é fortemente relacionada com o tipo de MOD; o fato da sequência de tipo de MOD para a perda de C não ser similar à de E-k está provavelmente relacionado com as interações de dessorção e adsorção que ocorrem simultaneamente. Jansen et al. (2005) por meio de um ensaio com adição de diferentes concentrações de MOD de Serapilheira às amostras de horizontes B notou um aumento da dessorção com o aumento do pH da solução inicial, neste experimento com colunas apesar de não se trabalhar com diferentes pH na MOD_in, houve menor dessorção quando no interior da

coluna o aumento do pH foi menor, especialmente na MOD de Carvão, isso implica em dizer que o aumento do pH aumenta a solubilidade da MO pré-existente no horizonte B.

Figura 10. Mecanismo de substituição por hidrólise simplificado entre a molécula orgânica e as argilas do solo (Adaptado do proposto por Gu et al. (1994) e Kaiser et al. (1996)).

3.3.5. Alumínio

O COD das MOD_out dos tratamentos com E-n indicam que a adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi bem sucedida para a obtenção da relação Al/C 0,1 (molar/molar; Seção 3.2.3) ou 4.5 (massa/massa). Os valores de Al da MOD_out foi diferente no Córrego-1 porque neste tratamento específico passamos na coluna apenas 0,5 L, enquanto nos outros passamos 2 L de MOD, isso provavelmente implica que houve remoção do interior da coluna do Al adicionado em solução à medida que se foi adicionado solução de MOD.

Nos tratamentos com horizonte B espódico houve aumento dos teores de alumínio comparando-se com a MOD_out com o tratamento com apenas E, assim o conteúdo de Al dos tratamentos com B foi 4 a 6 vezes maior do que os tratamentos com apenas horizonte E, isto pode ser devido a ocorrência da dissolução nos complexos organometálicos no processo de dessorção (Zysset e Berggrem, 2001), ou seja a MOD previamente existente no horizonte B foi carregada para fora da coluna à medida que foi-se adicionando solução de MOD.

O processo de retenção ocorre quando os complexos organometálicos precipitam proporcionando a indisponibilidade do Al, que é complexado pela a MOD (De Coninck, 1980). Assim quando não ocorre a complexação, pode ocorrer o aumento do conteúdo de Al na MOD_out. E mesmos nos tratamentos que não houveram adição externa de Al, como foi o caso das colunas com apenas E, ocorreu o aumento do alumínio na MOD_out em comparação com os valores de Al da solução inicial, isso indica que a dissolução de Al existe no solo mineral do interior da coluna devido à presença dos ácidos orgânicos que compõem a MOD. Portanto a solubilidade do Al é mais afetada pela presença de MOD e consequente formação dos compostos organometálicos, do que pelo equilíbrio mineral (Lofts et al., 2001).

Figura 11. Resultados médios de Al para MOD_in (In) e MOD_out do experimento com colunas com desvio-padrão amostral em barras (n=3).

Apesar da solubilização ocasionada pela MOD para o tratamento E-k, houve uma notável diminuição do COD do MOD_out no Córrego-2, indicando maior retenção, o que levou a uma maior retenção de Al na coluna, por isso o lixiviado tem menos conteúdo de Al. Isto pode estar relacionado com as características da MOD do Córrego-2 que é mais propensa a retenção quando há o aumento do teor de argila do solo. Porém para os outros tipos de MOD houve aumento do conteúdo de Al nos lixiviados dos tratamentos E-k portanto houve dissolução do Al mineral e este elemento não foi sorvido por estes tipos de MOD, que consequentemente tiveram maiores valores de COD nas MOD_out o que indica menor retenção dos compostos orgânicos.

3.4. Considerações finais

Os resultados da simulação da podzolização com os experimentos com colunas mostraram que em geral a sequência de retenção de C nas colunas foi E-k > E-n > E, com exceção dos tratamentos com carvões, o que indica que tanto o material das colunas como a fonte de MOD exercem influência na retenção de C nas colunas. A maior retenção nos tratamentos E-k ocorre devido à interação da MOD com a argila adicionada (caulim).

Quanto ao pH observou-se aumento nas colunas com adição de argila devido ao processo de substituição via hidrólise e, portanto, liberação de OH⁻ nas soluções de lixiviados, este processo permite diferenciar a adsorção da simples precipitação sem adição de Al, sendo

que o primeiro processo foi mais expressivo na MOD do Córrego-2 e o segundo nas MOD de Carvão. A liberação de Al dos materiais das colunas foi mais expressiva nos tratamentos com Bh em que houve a dissolução de compostos organometálicos previamente existentes no horizonte Bh.

4. ASSINATURAS DA COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA (MOD) DO EXPERIMENTO COM COLUNAS

4.1. Introdução

A matéria orgânica dissolvida (MOD) pode se acumular no solo devido a sorção nas superfícies minerais ou co-precipitação com metais como o Al (Guggenberger e Kaiser, 2003; Jansen et al., 2003; Lehnman e Kleber, 2015). Os processos que envolvem a dinâmica da MOD são importantes para a formação e estabilidade da matéria orgânica (MOS) no subsolo e um fator intrigante é a possível seletividade que os compostos da MOD são retidos neste ambiente (Kalbitz et al., 2005; Kalbitz e Kaiser, 2008; Scheel et al., 2008a; Kaiser e Kalbitz, 2012; Oren e Chefetz, 2012; Lopes-Mazzeto et al., 2018a). No experimento com colunas realizado com diferentes fontes de MOD (Córregos, Serapilheira e Carvão) e diferentes formas de Al (solúvel e mineral), verificou-se o comportamento das fontes de MOD na interação da MOD com o Al na formação de podzóis. Na Seção 3 foram abordados detalhes da construção deste experimento e as diferenças quantitativas entre a matéria orgânica inicial adicionada a coluna (MOD_{in}) e os lixiviados (MOD_{out}).

Nos solos em geral, os principais mecanismos de proteção contra a decomposição microbiana e de estabilização de MO são (1) recalcitrância dos compostos orgânicos, (2) inacessibilidade espacial, ou seja, oclusão da MO nos agregados do solo, e (3) processo de retenção por meio de interações organominerais e organometálicas (Sollins et al., 1996; Baldock et al., 2004). A maioria dos podzóis é derivada de material de origem arenoso e quartzítico, com baixa ou sem agregação, com um empilhamento de grãos simples de quartzo, teor escasso de argila (< 5%) e possuem um horizonte E acinzentado/esbranquiçado que se assenta sobre um horizonte B iluvial enriquecido em MOS, Al e/ou Fe e, eventualmente como em ambientes frios ou temperados Si e Fe (Sauer et al., 2007). O acúmulo de MOD nos horizontes subsuperficiais nestes solos ocorre pelos os mecanismos (1) e (3) (Eckmeier et al., 2010) e devido a este acúmulo, estes solos podem ser um laboratório natural para se estudar a MOS as interações MO-metal (Lopes-Mazetto et al., 2018a).

A constituição da MOD natural abrange um grande espectro de moléculas de diferentes tamanhos e solubilidade, portanto a retenção da MOD no solo pode ser resultado de “troca de ligantes” melhor definida por substituição por hidrólise que ocorre entre os grupamentos ácidos e as hidroxilas das argilas, coordenação, troca aniônica e forças fracas de van der Waals (Tan, 2003; Sposito, 2004; Kothawala et al., 2012). De maneira geral, as características relacionadas a retenção da MOD no solo são afetadas por diferentes fatores como pelos grupos funcionais e

tamanho das moléculas, ou seja, pela natureza da composição da MOS (Almendros, 1995; Gressel et al., 1995; Ellerbrock e Kaiser, 2005). Assim, foi encontrado que ocorre preferencialmente a retenção de compostos aromáticos (Kaiser et al., 1997; Scheel, et al., 2008a; Kothawala et al., 2012), hidrofóbicos (Jardine et al., 1989; Zysset e Berggren, 2001; Pérez et al., 2011) e fenóis derivados de lignina (Kaiser e Guggenberger, 2000; Kaiser et al., 2004; Tadini et al., 2018). Os compostos aromáticos com grupos funcionais carboxílicos e fenólicos que compõem a MOD podem ser preferencialmente sorvidos porque interagem com metais na superfície dos colóides resultando em reações de “trocas de ligantes” e formação de fortes complexos com o Al, de esfera interna, no solo (Kaiser et al., 1997; Kaiser e Guggenberger, 2000; Scheel et al., 2007). Os grupamentos fenólicos são desprotonados em pH maior que 7, ou seja, pH mais alto do que o encontrado em ambientes de podzolização, porém os grupamentos fenólicos quando ocorrem associados aos grupamentos carboxílicos favorecem a complexação em esfera interna do Al devido ao aumento da densidade de elétrons destes compostos quando desprotonados (Guan et al., 2006). Os compostos aromáticos podem ter origem pirogênica, os ditos *black carbon*, na composição da MOD, haja vista que podem estar presente nos poros do solo, rios e amostras de águas dos lençóis freáticos (Hockaday et al., 2007) e as interações organometálicas e organominerais contribuem para a estabilização de *black carbon* dissolvido (Eckmeier et al., 2010).

Compostos hidrofóbicos como poliaromáticos e alifáticos possuem maior possibilidade de retenção devido a forças hidrofóbicas relacionadas a entropia, isto porque a associação de moléculas apolares em meio aquoso reduz a área superficial não polar exposta no solvente ocasionando à precipitação destes compostos devido ao chamado efeito hidrofóbico (Jardine, 1989; Kaiser et al., 1996; Mcknight et al., 1997; Zysset e Berggren, 2001; Southall et al., 2002). Apesar de existir, afinidade pelos compostos alifáticos da MOD é menor porque estes compostos são retidos por forças mais fracas que os complexos de esfera interna que ocorrem com os grupamentos carboxílicos (Kaiser et al., 1997). Compostos hidrofílicos, como carboidratos e compostos orgânicos nitrogenados, tem uma menor retenção apesar de também possuírem grupamentos funcionais, eles são mais solúveis em água (Kaiser e Guggenberger, 2005). Os compostos hidrofílicos são sorvidos fracamente e por meio de ligações não específicas e são móveis em água sendo facilmente lixiviados no solo (Kaiser e Guggenberger, 2000; Zysset e Berggren, 2001; Guggenberger e Kaiser, 2003; Kaiser et al., 2004). Além dos grupos funcionais e da afinidade por água, o tamanho das moléculas que constituem a MOD pode interferir na retenção, sendo que moléculas maiores possuem maior capacidade de retenção em detrimento das moléculas menores (Scheel et al., 2008a; Oren e Chefetz, 2012).

Em contrapartida, compostos menores e com maior quantidade de grupamentos funcionais, como os que compõem a fração ácido fúlvico (AF), têm maior potencial de serem complexados (Christl e Kretzschmar, 2001).

A diferença em termos de retenção quanto ao diferente tipo de fonte de MOD (Seção 3) pode ser verificada com análises da composição de MOD de cada fonte. Neste contexto, a maior parte das pesquisas até agora se concentrou em classificar e verificar o comportamento dos constituintes hidrofóbicos e hidrofílicos (Kaiser et al., 1996; Zysset e Berggrem, 2001; Ussiri e Johnson, 2004; Zolovkina et al, 2018) e apenas proveem informações básicas e não detalhes sobre a estrutura molecular.

Diferentes técnicas são usadas para a caracterização da MOS ou de seus componentes (Kögel-Knabner, 2000). Para descrever a natureza e composição dos grupos funcionais da MOD (ex. carboxílico, fenólico, etc.) é indicado utilizar espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), isto porque as características de sorção como capacidade de troca catiônica (CTC), complexação e interações com metais são afetadas pelos grupamentos funcionais da MO (Almendros, 1995; Gressel et al., 1995; Ellerbrock e Kaiser, 2005). FTIR é uma técnica sensível e de custo baixo para analisar a MOD sendo amplamente aplicada em estudos de MOD de serapilheira liofilizada e extratos de solo (Kaiser e Ellerbrock, 2005; Scheel et al., 2008a; He et al., 2011; Soong et al., 2014). As limitações do uso FTIR são que as bandas podem se sobrepor, certas bandas são referentes a mais de uma função e pode haver interferência inorgânica nos espectros obtidos (Poirier et al., 2005).

A análise elementar de CHN permite obter-se as relações C/N e H/C que informa a proporção de compostos nitrogenados por meio da relação C/N e a aromaticidade das amostras a partir da relação H/C (Bardy et al., 2008). Já a pirólise analítica acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM) é uma técnica que permite a análise de macromoléculas que constituem a MOS pela fragmentação em pequenos pedaços (Pi) que são separadas (CG) e identificados (MS). Os produtos da pirólise da MOS podem servir de marcadores de diversas macromoléculas, incluindo celulose, proteínas, lignina, cutina e suberina (da vegetação), hidrocarbonetos poliaromáticos (oriundo de materiais queimados), e quitina e proteínas (originados de macro e micro-organismos do solo), sendo que com estes marcadores é possível inferir qual(is) é(são) as possíveis fontes da MOS. Embora o método forneça uma informação semi-quantitativa, a informação molecular permite a comparação dentro um determinado conjunto amostral (diferentes solos, horizontes, etc.) (Derenne e Quénéa, 2015).

As hipóteses deste trabalho são: i. a retenção de MOD com Al é seletiva, e ii. a precipitação de MOD sem adição de Al também ocorre e não é seletiva. Para testar esta hipótese o MOD_in e MOD_out dos diferentes tipos de MOD obtidas no experimento com colunas (Seção 3) foram analisadas por grupos funcionais (FTIR), razões elementares (C, H, N), e estrutura molecular (Pi-CG/EM).

4.2. Material e métodos

O material e a montagem do experimento foram descritos na seção 3.2.1 a 3.2.4 (Seção 3). Em relação as fontes de Al, o experimento foi montado de forma a simular as formas de retenção da MOD com o Al, sendo que os tratamentos E-n com adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ esperou-se haver precipitação precedida de complexação, em E-k adsorção por meio de “troca de ligantes” entre a MOD e o caulim adicionado e E apenas precipitação com a interferência do Al diminuída, neste caso haveria a influência de forças de van der Waals e efeito hidrofóbico que fariam a MOD precipitar.

As amostras de MOD_out e MOD_in foram analisadas por meio de CHN, FTIR e Pi-CG/EM. Quanto a Pi-CG/EM da MOD_in foi feita para verificar como a composição molecular dos diferentes tipos de MOD (Córrego-1 e 2, Serapilheira, Carvão-50) afetam a retenção nas colunas. Os cinco tipos de MOD_in foram analisados com todos os três métodos. Uma unidade experimental de cada tratamento (MOD_out) ($n = 1$) e todas as MOD_in foram analisadas por meio do analisador elementar CHN, ou seja, apenas 1 amostra das três repetições dos tratamentos foram analisadas, sendo ao final 21 amostras de MOD_out e 5 de MOD_in, ou seja, totalizando 26 amostras, sendo que cada amostra do total de 26 foi analisada duas vezes por meio de duplicatas. Já em relação das análises de FTIR foi feita com as três repetições de todos os tratamentos ($n = 3$) e todas as MOD_in, com 63 amostras de MOD_out e 5 amostras de MOD_in, totalizando 68 amostras analisadas. Para as análises de CHN foram utilizadas apenas uma das repetições porque por meio do FTIR e das análises da Seção 3 observou-se que as repetições apresentaram espectros bem homogêneos portanto analisar apenas uma repetição por tratamento não traria prejuízo quanto a representatividade.

4.2.1. Espectroscopia da região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR

As amostras de MOD_in e MOD_out foram liofilizadas e a caracterização dos grupos funcionais foi obtida por meio da submissão das amostras à radiação no infravermelho (FTIR) e sendo que os espectros foram obtidos na faixa 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} no Espectrômetro da Bruker modelo Vertex 70 FT-IR com a resolução de 4 cm^{-1} com 32 de varredura pertencente a Embrapa Instrumentação – São Carlos. Para a realização desta análise foram feitas pastilhas com KBr na proporção 1 mg de amostra de MOD liofilizada para 400 mg de KBr (Sigma-Aldrich, grau espectroscópico) seco a 105°C (Capriel et al., 1995; Celi et al., 1997). Já as amostras dos materiais minerais das colunas (caulim, horizonte E calcinado e horizonte B seco a 60°C) foram trituradas a 100 mesh e foram feitas pastilhas com KBr na proporção 1 mg de amostra de MOD liofilizada para 200 mg de KBr seco 105°C . Os espectros tiveram sua linha de base corrigida.

4.2.2. Pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM)

A pirólise foi realizada usando um pirolisador PY-3030S (Frontier Laboratories, Fukushima, Japão) acoplado a um GCMS-QP2010 (Shimadzu, Kyoto, Japão) no Departamento de Ciência dos Solos da ESALQ/USP. A temperatura de pirólise foi ajustada a 600°C ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). O hélio foi utilizado como gás carreador a um fluxo constante de $34,5\text{ ml min}^{-1}$. A temperatura de injeção do GC (split 1:20) e a interface GC/MS foi ajustada em 320°C . O instrumento GC foi equipado com uma coluna UltraAlloy-5, comprimento de 30 m, espessura de 0,25 mm, diâmetro de 0,25 μm . O MS estava digitalizando na faixa de m/z 45–600. Os produtos de pirólise foram identificados usando a biblioteca espectral de massa NIST'14 e literatura (e.g. Nierop e Buurman, 1998).

Os 25-30 produtos de pirólise dominante para os cromatogramas de cada tipo MOD foram identificados e selecionados para quantificação; isso resultou em um total de 65 produtos de pirólise que foram quantificados para todos os quatro tipos de MOD. Uma quantificação foi utilizada na área do pico de fragmentos característicos (m/z) para cada produto (Apêndice B). Uma proporção relativa de cada produto foi expressa como uma porcentagem da área total dos valores quantificados (definida em 100%). Os produtos foram agrupados de acordo com a similaridade química e sua fonte em: fenóis de ligninas, fenóis, benzenos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), benzofuranos, *n*-alcanos e *n*-ácidos graxos, carboidratos, ftalatos e triterpenóides. Um grande pico de dimetilsulfeto (m/z 48 e 64) com abundância $>50\%$,

observado nas amostras de MOD de Carvão, foi excluído da quantificação para melhor comparar sua composição com os demais tipos de MOD.

4.2.3. Análise elementar CHN

O carbono, nitrogênio e hidrogênio das amostras liofilizadas de MOD_in e MOD_out foram determinados por combustão a seco (Nelson e Sommers, 1996) por meio do analisador elementar TruSpec CN LECO 3000, St. Joseph, MI, USA, o aparelho está instalado na EMBRAPA instrumentação em São Carlos. Foram utilizadas amostras de 2 a 4 mg para as determinações de C, H e N, cada amostra com duas replicatas. A partir desta análise permite a comparação das funções do C na MOD_in e MOD_out e obtenção das razões H/C e C/N (molar/molar). Cujas limitações da técnica é de 0,3% para cada elemento.

4.2.4. Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) foi realizada com a finalidade de simplificar os componentes que são responsáveis pela variância das variáveis encontradas nos quatro diferentes tipos de MOD_in (Córrego 1 e 2, Serapilheira e Carvão). Assim para os diferentes tipos de MOD_in foram selecionadas as variáveis AF% e Al (mg L^{-1}) (Seção 3) por serem características particulares de cada tipo de MOD_in, porcentagem de grupos químicos de compostos obtidos da Pi-CG/EM, e intensidades em absorbância das bandas encontradas no FTIR associadas a ácidos carboxílicos ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$; comprimento de onda 1718 cm^{-1}), carboxilatos ($\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$, comprimento de onda 1618 cm^{-1}) e carboxilatos associados a Al ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{Al}$; (comprimento de onda 1400 cm^{-1}) por serem bandas mais relacionadas com a sorção com o Al sendo esta PCA uma adaptação da aplicação em dados de FTIR proposto por Soong et al. (2014).

Adicionalmente, uma outra PCA foi aplicada nos diferentes tipos de MOD_in e MOD_out combinadas, e para esta PCA foram analisados as absorbâncias obtidas pelo FTIR das variáveis CH_2 - e CH_3 - (grupos alquil referentes aos comprimentos de onda 2918 e 2851 cm^{-1}), ácidos carboxílicos ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$; comprimento de onda 1718 cm^{-1}), Ar-C- (C-aromático referentes aos comprimentos de onda 1624 cm^{-1}), carboxilatos ($\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$, comprimento de onda 1618 cm^{-1}), carboxilatos associados a Al ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{Al}$; (comprimento de onda 1400 cm^{-1}), Ar-OH - (comprimento de onda 1223 cm^{-1}), C-O-C- (carboidratos referentes ao comprimento de onda 1080 cm^{-1}), CH-Ar- (Gua) (C de guaiacol, comprimento de onda 1040 cm^{-1}), C-O-C

(carboidratos referentes ao comprimento de onda 570 cm^{-1}) cujo maiores detalhes estão contidos na Tabela 4, também foram adicionadas a PCA razões entre as absorbâncias dos comprimentos de onda 1618/1400 e 1080/570 e dados de COD, AF, pH e Al (Seção 3).

Para fazer análise de PCA as variáveis foram padronizadas de acordo com a seguinte fórmula $Z_i = (X_i - X_{\text{médio}})/S$ sendo X_i os valores das variáveis, $X_{\text{médio}}$ a média de cada variável e S igual ao desvio-padrão amostral para que todas variáveis ficassem todas na mesma escala.

Tabela 4. Atribuição das bandas obtidas por espectros FTIR e respectivos grupos funcionais:

Comprimento onda	Vibração	Descrição
$\sim 3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$	-OH	Estiramento OH- em COO- alcólico ou fenólico (Socrates, 1994; Stewart, 1996).
$3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$	-OH da vibração O-Al-OH	Presença de gibbsita.
$2950\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$	C-H ₂ e C-H ₃	Vibração de alongamento simétrica e assimétrica de grupamentos metílicos (Ellerbrock e Kaiser, 2005).
$1698\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$	-OH nos modos de flexão planas e carbonil (C=O)	Grupamentos de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas (van der Marel e Beutelspacher, 1976).
$1640\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$	Vibração de alongamentos C-O-C	C-O de grupos carboxílicos desprotonados (carboxilatos) (Stevenson e Goh, 1971; Ellerbrock e Kaiser, 2005; Scheel et al., 2008)
1624 cm^{-1}	C=C	Presença de anéis aromáticos.
1400 cm^{-1}	C-O-Metal	Carboxilatos complexados ao Al (Stevenson e Goh, 1971; Scheel et al., 2008a).
1384 cm^{-1}	-NO ₃	Presença de nitrato (Scheel et al., 2008a)
1222 cm^{-1}	-OH	Grupos fenólicos da lignina e hemicelulose (Kaiser et al., 1997; Phinichka e Kaenthong, 2017).
1081 cm^{-1}	vibração de alongamento C-O em grupos C-O-C	Presença de celulose e outros polissacarídeos (Ellerbrock e Kaiser, 2005)
1040 cm^{-1}	C-H aromáticos em deformação plana	Unidade de guaiacil presente em moléculas de ligninas (Chen et al., 2015)
570 cm^{-1}		Presença de carboidratos (Scheel et al., 2008a)

(adaptado de Ellerbrock e Kaiser, 2005)

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. MOD_in e materiais do interior das colunas

4.3.1.1. FTIR

Os espectros de grupamentos usados de FTIR foram de hidroxilas (-OH , $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), grupamentos alifáticos ($2950\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$), hidroxilas associadas com grupamentos carbonil (O=C) que pode ser indícios de grupamentos carboxílicos protonados ($1698\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$), além de C-O-C de compostos como carboxilatos desprotonados ($1640\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), de carboxilatos associados a metais (1400 cm^{-1}), e por fim de polissacarídeos (1081 e 540 cm^{-1}) (Fig. 12, Tabela 4). Bandas referentes à minerais, ou seja, compostos inorgânicos, incluindo o aspecto rendilhado em $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ relacionado à vibração -OH da gibbsita (Fig. 13). A descrição das bandas encontradas está na Tabela 4.

Em todas as fontes de MOD inicial (MOD_in) foi possível detectar nos espectros a banda referente a hidroxila com o pico de 3415 cm^{-1} ($\sim 3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, Socrates, 1994; Stewart, 1996) (Fig. 13). Para a MOD_in do Córrego-1 e 2, nesta região foi possível também perceber a presença de um aspecto rendilhado da banda da hidroxila similar ao referente à vibração O-Al-OH da gibbsita (3600 e 3400 cm^{-1} , Bertraux et al., 1998), a princípio isto pode ocorrer porque na água de rio pode conter materiais inorgânicos além da MOD, apesar das análises de Al das MOD_in do Córrego-1 e 2 apresentaram baixo teor de Al (Fig. 11, Seção 3). As bandas referentes aos grupamentos metílicos ($2950\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$) apareceram com maior evidência no Córrego-2 podendo está relacionada com a maior contribuição de AH neste material (Seção 3) haja vista que há indícios de AH possuir maior proporção de compostos alifáticos (Schellekens et al., 2017).

A banda de 1718 cm^{-1} que foi encontrado na MOD de Serapilheira e MOD Córrego-1 está relacionado com aos grupamentos OH^- nos modos de flexão planas e carbonil (C=O) e desta forma pode possivelmente se tratar de grupamentos carboxílicos que estão protonados (Fig. 13), sendo que o grupamento carboxílico é uma função presente em diferentes fontes de MOD e sua presença está relacionada com processo de decomposição da MOD (Wang et al., 2017). Já o pico 1618 cm^{-1} da região de $1640\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ está presente em todos os tipos de MOD deste estudo e pode ser a assinatura estiramento do carboxilato (Stevenson e Goh, 1971; Ellerbrock e Kaiser, 2005; Scheel et al., 2008a) e de grupamento aril cetonas que podem estar presentes nas moléculas de ligninas (Chen et al., 2015).

Em relação às particularidades de cada tipo de MOD, foi observado a banda de 1400 cm^{-1} , que pode ser referente carboxilatos complexados ao alumínio (Stevenson e Goh, 1971; Scheel et al., 2008a) presente na MOD_in do Córrego-2, sugere que esta fonte de MOD já possuía complexos organometálicos mesmo antes da MOD passar pela coluna, porém a possibilidade desta banda corresponder a presença de compostos alifáticos cuja banda também aparece nesta região não pode ser negligenciada (Dick et al., 2003). Foi observado uma clara banda de C-O associada a polissacarídeos, como celulose, em torno de 1080 cm^{-1} no MOD Serapilheira, do Córrego-2 e dos carvões, esta banda ocorre nestas MOD por serem materiais mais frescos que não passaram pelo processo de humificação e a presença destes compostos nos carvões pode indicar que o processo de carbonização causa proteção quanto a degradação de compostos mais facilmente biodegradáveis. O pequeno pico referente aos aromáticos C=C foi observado nas MOD do Córrego-2 próximo ao pico referente ao carboxilato ($\sim 1618\text{ cm}^{-1}$). Em todas as fontes de MOD foi possível detectar o pico próximo a 1222 cm^{-1} provavelmente referentes a grupos fenólicos da lignina e hemicelulose (Kaiser et al., 1997; Phinichka e Kaenthong, 2017) e presença da banda 1040 cm^{-1} relativa a C-H aromáticos em deformação plana presente nos compostos em unidade de guaiacil presente em moléculas de ligninas (Chen et al., 2015).

Quanto ao material mineral do interior das colunas todos os materiais apresentaram bandas de sílica ($\sim 1080, 790$ e 465 cm^{-1} , Fig. 12, Bosh Reig, et al., 2002). Porém, a presença das bandas na região de $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ nas amostras de caulim são os indicativos da presença de caulinita devido a presença do duplicado (*doublet*) (Vaculíková et al., 2011), neste caso foi escolhida por ter Al e foi adicionada 1% (massa/massa) ao horizonte E por possuir Al em sua composição ($\log \text{Al}^{+3} \leftrightarrow 2.73 - \log \text{H}_4\text{SiO}_4 - 3\text{pH}$) e, portanto, ser uma das fontes de Al em um dos tratamentos desse experimento. Já as amostras dos horizontes B e E apresentaram o espectro típico de quartzo, e ambos não se diferiram entre si. Estes resultados dos materiais representantes do horizonte B e E indicam para verificar a composição da MOS através do espectro de FTIR é necessário que se faça a extração destes compostos para eliminar o efeito da fração mineral nos espectros.

Figura 12. Espectros de FTIR em transmitância para os tratamentos com a adição de MOD Serapilheira e materiais no interior da coluna (E, Bh e Caulim).

Figura 13. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_in das diferentes fontes utilizadas.

4.3.1.2. Pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM)

Em relação aos compostos orgânicos produtos da Pi-CG/EM observou-se que houve maior teor de lignina na MOD de Serapilheira (3,97%), em relação às outras fontes de MOD, isto provavelmente reflete a contribuição de estruturas de ácido ferúlico e ácido coumárico que são abundantes em tecidos herbáceos e associados a polissacarídeos e são rapidamente degradados no ambiente (Schellekens et al., 2012, 2015). Esta rápida degradação explica sua baixa abundância nos Córregos-1 e 2, com valores de 0,88 e 0%, respectivamente, porque podem ser perdidos antes da MO fazer parte dos córregos e se perdeu parcialmente no processo de carbonização ou se tornou insolúvel no processo de extração de MOD de Carvão, pois contribuíram com apenas 0,1% da abundância dos compostos orgânicos desta fonte de MOD (Tabela 5). Observou-se também maior conteúdo de carboidratos na MOD de Serapilheira e de Carvão provavelmente tratando-se de derivados de moléculas de celulose e que coincide com o pico relativo a carboidratos encontrado nos espectros de FTIR destas duas fontes (Seção 4.3.1.1.). Em contrapartida a MOD do Córrego-2 apresentou menor teor de lignina, carboidratos e compostos nitrogenados quando se compara as outras fontes e ao Córrego-1, a menor abundância dos carboidratos pode ser devido a sazonalidade em épocas mais secas, como foi a coleta da água do Córrego-2, ocorre menor mobilização de carboidratos em relação a épocas mais chuvosas (Kaiser e Guggenberger, 2005).

Na MOD_{in} de Córrego-2 ocorre presença significativa de *n*-alcanos em relação a menor ocorrência nas demais fontes, a existência destes compostos também foi verificada através dos espectros de FTIR desta fonte (Seção 4.3.1.1, Fig. 13). e por se tratarem de compostos que tendem a serem não polares podem estar propensos a precipitação na coluna por ação do efeito hidrofóbico que proporciona maior interação e precipitação destes compostos entre si em detrimento a interação com a água, além disto a MOD do Córrego-2 foi a que possuiu maiores valores de AH (Seção 3) que possuem maior contribuição de *n*-alcanos em relação a compostos aromáticos nesta fração da MOD (Schellekens et al., 2017).

Os poliaromáticos (PAHs) são hidrocarbonetos com dois ou mais anéis benzênicos recalcitrantes (Haritash e Kaushik, 2009) e seu maior teor foi observado na MOD nos carvões, porém esteve presente na MOD dos Córregos-1 e 2 (7,88 e 14,40 %, respectivamente, Tabela 5). Abundância de PAHs com Pi-CG/EM pode ser indicativo de *black carbon*, assim uma possível fonte de PAH nos cursos d'água como estes dois Córregos estudados sejam material vegetal carbonizados que se acumulou com o passar dos anos (Providenti, 1993; Kim et al., 2004; Jaffé et al., 2013; Kaal et al., 2016; Lopes-Mazzeto et al., 2018a), porém não se pode

descartar a origem dos PAHs serem pela decomposição e acúmulo de material oriundo da Serapilheira cuja MOD possui 6,11 % de PAH.

Tabela 5. Abundancia relativa (%) de grupos de compostos dos produtos da pirólise da MOD_in de cada tipo de MOD:

	Córrego-1	Córrego-2	Serapilheira	Carvão-50
Fenóis de ligninas	0,88	0,00	3,97	0,10
Fenóis	36,8	25,7	30,0	26,9
Benzenos	43,1	37,5	32,3	40,1
PAHs	7,88	14,4	6,11	19,0
Benzofuranos	5,10	1,85	2,33	3,57
<i>n</i> -Alcanos	0,37	11,3	2,10	0,58
<i>n</i> -ácidos graxos	0,32	1,45	4,50	0,13
N-compostos	4,83	1,52	7,83	2,37
Carboidratos	0,47	0,00	5,04	6,91
Triterpenóides	0,00	1,52	0,00	0,00
Não identificado	0,00	0,00	4,95	0,00
Ftalatos	0,21	4,82	0,87	0,26

4.3.1.3. CHN

A partir das porcentagens de C, H e N foi possível verificar a similaridade da MOD_in dos carvões-50 e 100 por possuírem valores bem próximos de 4,5 e 4,9% de C, 3,6 e 3,8% de H e ambos com 1,4 % de N nas MOD_in de Carvão-50 e 100 respectivamente (Tabela 6). As razões C/N e H/C das MOD de Carvão e Córrego-2 não foram calculadas devido a problemas como grande afinidade por água mesmo após liofilizada e armazenadas em dessecador, indicando a dificuldade de manter este material seco, e também devido a presença de impurezas (cinzas) no material de MOD concentrada que pode ser deduzido pelo baixo teor de C das amostras sendo este um fator que impede o cálculo de tais proporções (Ma et al., 2001).

A MOD_in do Córrego-1 apresentou maior relação C/N e menor relação H/C em relação a MOD_in de Serapilheira, o que reforça a possibilidade destes compostos sejam oriundos também da dessorção da MO dos horizontes B de podzóis, sendo mais humificada e com maior aromaticidade, porém não descartando a influência da Serapilheira em sua forma mais fresca movimentando-se no solo e chegando as águas superficiais.

Tabela 6. Conteúdo de C, H e N e razões H/C e C/N das amostras liofilizadas de MOD_in (In)

e MOD_out do experimento com colunas:

	Córrego-1	Córrego-2	Serapilheira	Carvão-50	Carvão-100	Água
C (%)						
In	35,5	13,4	36,1	4,5	4,9	
E	28,3	5,4	31,1	3,8	3,8	
E-n		5,2	15,1	3,1	3,1	
E-k		4,2	28,2	3,2	3,7	
E-h	11,2					
B	35,3	26,2	37,1	8,3	4,3	38,6
H (%)						
In	3,1	2,3	3,8	3,6	3,8	
E	3,3	3,8	3,6	3,1	4,0	
E-n		2,9	2,2	2,6	3,9	
E-k		6,8	4,1	3,3	5,7	
E-h	1,0					
B	3,7	2,9	3,6	3,7	2,2	3,1
N (%)						
In	1,1	2,2	2,3	1,4	1,4	
E	1,5	1,5	1,8	1,2	1,6	
E-n		7,3	5,4	3,3	2,7	
E-k		0,8	1,6	0,9	0,9	
E-h	0,3					
B	0,8	1,9	1,7	1,4	1,1	2,2
C/N^a						
In	36	nd	19	nd	nd	
E	23	nd	20	nd	nd	
E-n		nd	3	nd	nd	
E-k		nd	20	nd	nd	
E-h	45	nd		nd	nd	
B	52	nd	26	nd	nd	21
H/C^a						
In	1	nd	1,3	nd	nd	
E	1,4	nd	1,4	nd	nd	
E-n		nd	1,8	nd	nd	
E-k		nd	1,7	nd	nd	
E-h	1,1	nd		nd	nd	
B	1,2	nd	1,2	nd	nd	0,9

^a nd – devido ao propavel alto teor de cinzas indicada pela baixa porcentagem de C nos materiais de Córrego-2 e de Carvão as razões molares não foram calculadas para estas amostras.

4.3.1.4. Análise dos componentes principais MOD_in (PCA)

Ao se realizar a análise de componentes principais com as variáveis obtidas Seção 3 (AF e AI), os respectivos compostos obtidos por meio da Pi-CG/EM e FTIR das MOD_in, ou seja, da MOD que entrou na coluna foi possível obter com dois fatores explicação de 71,2% da variância (Fig. 14). O Componente 1, que explica 36,5 % da variância e o Componente 2 explica 34,6% e quanto as observações foram possíveis separar as MOD em três grupos sendo o primeiro formado pelo Córrego-2, com *scores* positivos para o Componente 1 e 2 e bem associado com as variáveis *n*-alcanos, triterpenóides e ftalatos. Esta abundância de alifáticos já havia sido reportada na fração AH mais abundante de MOD coletada de turfa sólida (Schellekens et al., 2017), similar a área de coleta do Córrego-2, e é explicada pela relativamente alta contribuição de cera de plantas; o segundo grupo pela Carvão-50, com *scores* positivos para o Componente 1 e negativo para o Componente 2 bem associados com uma maior contribuição de PAH e o terceiro pela Serapilheira e Córrego-1, com *scores* negativos para o Componente 1 e próximo a zero para o Componente 2, ambos associados com as variáveis fenóis, ligninas e carboxilatos.

Para os Componentes 1 foi possível perceber que variáveis com *loading* negativos tratam-se de produtos vegetais contendo O como as ligninas (Kögel-Knabner, 2002) compostos nitrogenados de origem de biopolímeros orgânicos associados a micro-organismos (Schulten e Schnitzer, 1997), bem como compostos que possuem grupamento carboxílico sendo indicativo da contribuição da MO mais alterada, bem como pode ser originados da decomposição de ligninas (Wright e Schintzer, 1963; Ogner e Schnitzer, 1971) que foram observados por meio dos espectros com FTIR e compostos fenólicos e ácidos graxos que observados por meio da Pi-CG/EM, já parte dos compostos mais aromáticos como PAH apresentaram *loadings* positivos. Assim, em termos de *scores* o Componente 1 dividiu as amostras em dois grupos sendo que a MOD_in do Córrego 2 e Carvão-50 possuíram *scores* positivos estando assim mais associados com compostos orgânicos que tendem a ser mais apolares de origem vegetal (*n*-alcanos e PAH), e as MOD de Serapilheira e Córrego-1 apresentaram *scores* mais negativos estando mais associadas com variáveis relativas a compostos mais polares devido a presença de O e N. Portanto o Componente 1 pode refletir aromaticidade da MOD.

Quanto ao Componente 2 é possível separar as amostras em dois grupos sendo o Carvão com *score* negativo e Córrego-2 com *score* positivo e o Córrego-1 e Serapilheira com *scores* próximos a zero. O Componente 2 divide as variáveis de forma que variáveis com *loading* positivos como os *n*-alcanos e triterpenóides tende a ser mais insolúveis devido a

hidrofobicidade, sendo que no caso dos compostos alifáticos quanto maior a cadeia maior a insolubilidade de água (Narbutt, 2020) e variáveis com *loading* negativos, são compostos como carboidratos e benzofurans (Meyer et al., 1999) bem como a fração AF que, comparado com AH é uma fração que contem moléculas de tamanho menores e contem mais grupos funcionais (Christl e Kretzschmar, 2001) e, portanto, são mais solúveis em meio aquoso. Portanto o Componente 2 estaria relacionado com a solubilidade dos compostos no solo. Os fatores que influenciam a solubilidade da MO no solo são diversos como a arquitetura molecular (Guan et al., 2006), presença de grupos oxigenados e nitrogenados, complexação com Al, adsorção a argilas e efeito hidrofóbico.

Figura 14. Análise de componentes principais referentes à MOD_in A. Projeção das variáveis e B. Projeção das amostras.

4.3.2. MOD_out

4.3.2.1. FTIR

Grandes diferenças nos espectros de FTIR foram encontradas entre os lixiviados de acordo com o material contido nas colunas, sendo que as diferenças entre os tipos de MOD foram menores. Dado que a similaridade do espectro de FTIR para os tipos de MOD (Fig.13) estas diferenças nos espectros dos lixiviados podem estar relacionados com purezas inorgânicas. Portanto, os lixiviados de Serapilheira e cada material das colunas foram apresentados na Fig. 12 enquanto as diferenças entre os tipos de MOD são apresentadas para cada material das colunas individualmente. Como mencionado na introdução dos materiais e métodos as repetições demonstraram grandes homogeneidades entre si a ponto de utilizar-se apenas uma das três repetições para análises mais onerosas como CHN. A banda rendilhada possivelmente referente a gibbsita na MOD dos Córregos 1 e 2, desaparecem nos espectros de MOD_out podendo assim ocorrer a retenção desse composto na coluna.

Em relação as colunas com apenas E houve diminuição da transmitância das bandas referentes ao grupamento C-O-C (1618 cm^{-1}) nas colunas que passaram a MOD do Córrego-1, Córrego-2 e Serapilheira e Carvões (Tabela 7) em relação a MOD_in, este comportamento pode indicar que existe solubilidade destes compostos que não permanecem no interior das colunas (Fig. 15). Em todos os tratamentos que houve a adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (E-n) ocorreu a presença do pico do nitrato ($\sim 1384\text{ cm}^{-1}$, Scheel et al., 2008a; Fig. 16). Os materiais que mais se distinguiram do espectro inicial foram os que no interior da coluna havia $\text{Al}(\text{OH})_3$ (E-h) possivelmente este material contém grande influência do composto inorgânico adicionado neste caso o $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Fig. 17). Para o tratamento com o E-k com MOD do Córrego-2 percebeu-se o desaparecimento da banda 1400 cm^{-1} e o aumento da transmitância em relação a MOD_in (Fig. 17), indicando que estes compostos organometálicos ficaram retidos na coluna. Os espectros referentes as colunas com o horizonte B são similares ao obtido por meio do tratamento de referência com apenas água, em que se nota predominância de uma MO produto da dessorção da MO pré-existente no horizonte B como carboxilatos (1618 cm^{-1}) e carboxilato associado ao Al (1400 cm^{-1}), porém nota-se que nos espectros dos tratamentos com água existe pouca influência das bandas referentes a carboidratos e compostos que estão mais relacionados com uma MO mais fresca (Fig. 18).

Figura 15. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_out das diferentes fontes de MOD utilizados para os tratamentos com apenas horizonte E.

Figura 16. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_out das diferentes fontes de MOD utilizados para os tratamentos com e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Figura 17. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_out das diferentes fontes utilizados para os tratamentos E+caulim e E+ $\text{Al}(\text{OH}_3)$.

Figura 18. Espectros de FTIR em transmitância das MOD_out das diferentes fontes de MOD utilizados para os tratamentos B.

Nos espectros dos lixiviados do experimento referentes à MOD do Córrego-1 notou-se que para os materiais no interior das colunas com exceção do E-h (Tabela 7, Fig. 17) houve o aumento da transmitância referentes aos grupos carboxílicos que estavam protonadas (1718 cm^{-1}) tornando provavelmente carboxilatos, isto pode ser atribuído ao aumento do pH no interior da coluna percebido pelas medidas de pH dos lixiviados e/ou devido a complexação com o Al que pode ser percebido pela menor transmitância em relação a MOD_in da banda 1400 cm^{-1} referente ao grupo carboxilato associado a metais (Stevenson e Goh, 1971; Scheel et al., 2008a).

No tratamento com a adição de MOD do Córrego-2, as bandas referentes aos grupamentos alifáticos C-H ($2950\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$) desaparecem nos tratamentos E e E-k ao passar pela coluna em todos os materiais, pois nos lixiviados quase não aparece as bandas destes compostos comprovando a possibilidade dos compostos que tem potencial de serem hidrofóbicos, serem mais retidos a coluna. No tratamento com MOD de Serapilheira e Córrego-2, a banda referente a polissacarídeos existente na MOD_in não desaparece nos lixiviados do tipo de colunas analisados indicando que há menor afinidade por polissacarídeos aos materiais das colunas (Kaiser e Guggenberger, 2000; Scheel et al., 2008a) e assim como a MOD do Córrego-1, houve o desaparecimento da banda 1718 cm^{-1} referentes a ácidos carboxílicos protonados. Nos tratamentos que houve a adição de MOD de Carvão-50 houve a perda do pico referente a fenol de lignina e hemicelulose (1222 cm^{-1}) e grupamentos aromáticos nas colunas contendo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1222 cm^{-1}).

O aparecimento da banda 1400 cm^{-1} dos MOD_out com exceção do E-k na adição de MOD do Córrego-2 e dos tratamentos com carvões, mesmo nas fontes que esta banda não aparece no MOD_in, sugere que a retenção por meio de pontes de cátions (como o Al) entre os minerais do solo e os compostos orgânicos adicionados são mais fracas quando comparadas com as ligações por meio de troca de ligantes (Mikutta et al, 2007), isto porque estes compostos não ficaram retidos nas colunas, o que contribuiu para aparecer destas bandas nos lixiviados liofilizados.

A razão entre as transmitâncias das bandas 1618/1400 diz respeito a proporção de carboxilato dissociado e carboxilato associada ao Al (Tabela 7). Comparando-se MOD_in e MOD_out, os resultados apontam que há maior presença de carboxilatos associados ao Al principalmente nos tratamentos E-n seguido pelo E-k demonstrando que os compostos organometálicos (E-n) e organomineral (E-k) são parcialmente solúveis e presentes nos lixiviados, porém os quelatos (E-n) são ainda mais solúveis com razão 1618/1400 maior que 1 (Tabela 7).

Outra razão calculada foi 1080/540 ambos as bandas referentes a carboidratos, pois como o pico 1080 cm^{-1} pode sofrer alteração devido a presença de Al (Scheel et al., 2008a) esta razão permite verificar o comportamento desta banda nos tratamentos que tiveram adição de Al, observou-se que a razão se manteve constante em quase todos os tratamentos quando se comparou os valores de MOD_out e MOD_in, havendo um leve aumento nos tratamentos E-n.

Tabela 7. Médias da intensidade das principais bandas de cada fonte de MOD_in (In) e MOD_out obtidos em transmitância pela FTIR (n=3):

Córrego-1	In	E	E-n	E-h/k	B
2918	0,98	0,97	1,01	0,85	0,96
2851	0,99	0,99	1,00	0,88	0,97
1719	0,81	0,82	0,97	0,72	0,87
1624	0,73	0,67	0,90	0,41	0,77
1618	0,72	0,67	0,90	0,45	0,76
1400	0,84	0,76	0,76	0,29	0,84
1223	0,84	0,81	0,97	0,82	0,91
1080	0,86	0,76	0,95	0,89	0,93
1040	0,87	0,80	0,95	0,83	0,94
570	0,92	0,85	0,92	0,93	0,93
1618/1400	0,87	0,88	1,19	1,55	0,91
1080/570	0,93	0,90	1,03	0,95	1,00
Córrego-2					
2918	0,97	0,99	0,88	1,00	0,96
2851	0,98	1,00	0,92	1,00	0,99
1719	0,91	0,93	0,94	0,97	0,87
1624	0,84	0,76	0,75	0,86	0,70
1618	0,86	0,80	0,78	0,88	0,70
1400	0,84	0,87	0,59	0,95	0,82
1223	0,84	0,86	0,96	0,90	0,89
1080	0,76	0,80	0,92	0,84	0,86
1040	0,81	0,85	0,95	0,89	0,89
570	0,88	0,87	0,86	0,89	0,91
1618/1400	1,01	0,91	1,32	0,92	0,85
1080/570	0,86	0,91	1,08	0,95	0,95
Serapilheira					
2918	0,98	0,97	0,89	0,97	0,96
2851	1,00	0,99	0,93	0,99	0,98
1719	0,89	0,90	0,85	0,91	0,86
1624	0,81	0,78	0,75	0,77	0,71
1618	0,82	0,79	0,77	0,79	0,72
1400	0,89	0,88	0,69	0,88	0,82
1223	0,87	0,91	0,97	0,91	0,89

1080	0,83	0,85	0,92	0,81	0,87
1040	0,84	0,87	0,93	0,81	0,88
570	0,89	0,90	0,87	0,88	0,89
1618/1400	0,93	0,90	1,12	0,89	0,87
1080/570	0,94	0,95	1,06	0,92	0,98
Carvão-50					
2918	0,98	0,98	0,95	0,98	0,96
2851	0,98	0,99	0,98	0,99	0,97
1719	0,95	0,95	0,91	0,90	0,91
1624	0,92	0,76	0,69	0,71	0,76
1618	0,93	0,78	0,72	0,71	0,76
1400	0,96	0,98	0,78	0,95	0,94
1223	0,93	0,90	0,92	0,88	0,90
1080	0,91	0,81	0,83	0,79	0,85
1040	0,93	0,96	0,95	0,91	0,97
570	0,95	0,87	0,81	0,89	0,96
1618/1400	0,97	0,80	0,93	0,75	0,80
1080/570	0,96	0,93	1,03	0,88	0,89
Carvão-100					
2918	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00
2851	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1719	0,98	0,94	0,93	0,89	0,92
1624	0,93	0,80	0,77	0,75	0,74
1618	0,94	0,80	0,79	0,79	0,76
1400	0,99	1,00	0,85	0,99	0,99
1223	0,95	0,91	0,91	0,91	0,90
1080	0,95	0,85	0,91	0,85	0,84
1040	0,99	0,97	0,98	0,98	0,97
570	0,97	0,85	0,91	0,85	0,84
1618/1400	0,95	0,80	0,93	0,80	0,77
1080/570	1,02	1,02	1,10	1,13	1,11
Água					
2918					0,93
2851					0,96
1719					0,87
1624					0,69
1618					0,68
1400					0,82
1223					0,93
1080					0,96
1040					0,97
540					0,93
1618/1400					0,83
1080/570					1,04

4.3.2.2. H/C e C/N

Para os tratamentos com E (com e sem adição de Al) houve aumento da relação H/C quando se compara MOD_in e MOD_out das MOD_out do Córrego-1 e Serapilheira (Tabela 6), o que sugere que a retenção seja seletiva e que compostos aromáticos sejam preferencialmente retidos. Esta seletividade no tratamento E-k sugere que a adsorção da MOD aos minerais de argilas é capaz de reter mais compostos aromáticos. Nos tratamentos com E-k se espera ocorrer “troca de ligantes” entre os compostos orgânicos e a caulinita, sendo esta ligação mais forte que apenas que a retenção via complexação (Mikuta et al., 2007). Já para os tratamentos de colunas com horizonte B principalmente na Serapilheira houve diminuição da relação H/C. Isto pode ser devido a liberação de compostos aromáticos já existente neste material (Kothawala et al. 2012).

Quanto ao comportamento de C/N, os tratamentos que receberam $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (E-n) apresentaram menor relação C/N, o que é explicado pelo a adição de nitrogênio em forma de nitrato na composição desta solução. Já nos tratamentos com apenas horizonte E houve uma diminuição na relação C/N na MOD_out do Córregos 1. O fato que esta diminuição da relação C/N das MOD_in e MOD_out exclusivamente ocorrida nos Córregos-1 sugere que compostos nitrogenados do córrego tem diferentes fontes comparado com os da Serapilheira. Os compostos nitrogenados são mais hidrofílicos e, portanto, mais móveis, isso possivelmente está relacionada com a menor permanência destes compostos no interior das colunas, porém este comportamento depende da fonte de MOD. Também pode refletir que os compostos nitrogenados no Córrego-1 têm uma maior contribuição de material microbiano e têm mais proteínas vegetais processadas, que são ambas menores em tamanho e, portanto, precipitam menos facilmente.

As colunas com B apresentaram aumento da relação C/N para o Córrego-1 e Serapilheira, sugerindo a dessorção de compostos com alta relação C/N do interior da coluna (Tabela 6). Quanto a relação C/N houve maior variação para o Córrego-1, sendo que no tratamento com apenas E houve diminuição de 36 da MOD_in para 23 e nos tratamentos E-h e B aumentou para 45 e 52, isto pode estar relacionado com o aumento do pH no interior das colunas que contribuiu para a retenção de compostos nitrogenados em ambos os tratamentos, haja vista que o aumento do pH (Seção 3) tende a desprotonar grupamentos funcionais podendo tornar estes compostos mais facilmente retidos nas colunas (Jansen et al., 2003).

4.3.2.3. Análise dos componentes principais MOD_out (PCA)

Ao se realizar a análise de componentes principais (PCA) de todas as MOD_in e MOD_out, as seguintes variáveis foram incluídas: as intensidades em absorbância de alguns dos principais grupos funcionais por meio do FTIR e variáveis da Seção 3 (COD, pH, Al e AF). Os dois primeiros componentes explicaram 52,8% da variância s (Fig. 19).

O Componente 1 explica 27,5% da variância e as variáveis que possuem maiores *loadings* positivos são grupamentos carboxílicos, aromáticos e grupos alquilas, já os maiores *loadings* negativos estão relacionados maiores valores das razões 1080/570, seguido em menor proporção pela razão 1618/1400, valores de AF e COD. Quanto as observações com maiores os *scores* positivos para o Componente 1, se destacam as MOD_out dos tratamentos com B e os *scores* negativos para o Componente 1 são os tratamentos com carvões-50 e 100. Assim, esta associação de grupamentos carboxílicos e os tratamentos com materiais do horizonte B pode estar relacionada com a dessorção que houve que contribuiu com o aumento dos grupamentos carboxílicos na solução do processo sorção-dessorção que ocorreu neste tratamento (Zysset e Berggrem, 2001; Jansen et al., 2005).

O Componente 2 explicou 25,3% da variância e está relacionado com o alumínio nas MOD_out e seu efeito em algumas bandas, o *loading* negativo diz respeito a presença de Al, característica muito marcante nos tratamentos E-n, e contrariamente o *loadings* positivos estão relacionados com a banda 1080 cm⁻¹ referente à carboidratos e que é afetada pela presença de Al (Seção 4.3.2.1., Scheel et al., 2008a) e pela banda 1222 cm⁻¹ relativa aos grupos fenólicos da lignina e hemicelulose. As observações que possuem *scores* negativos para o Componente 2 são os tratamentos com E-n, devido a adição de Al por meio de Al(NO₃)₃.9H₂O e menor pH, e com *scores* positivos são as MOD dos tratamentos E e E-k, com maiores *scores* as MOD do Córrego-1.

De modo geral esta PCA indicou que os materiais das colunas tiveram promoveram maior separação das observações na projeção dos componentes 1 e 2, verificando-se a formação de três grupos: Grupo-1- formado pelas MOD_out que passaram nas colunas com B; Grupo- 2 - formado pelas MOD_out que passaram nas colunas E-n (com Al(NO₃)₃.9H₂O); e Grupo 3 formados pelas demais MOD_out qua passaram nas colunas com E e E-k.

Figura 19. Análise de componentes principais referentes à MOD_in e MOD_out. A. Refere-se à projeção das variáveis e B. Refere-se à projeção das amostras.

4.4. Considerações Finais

Através da caracterização das MOD iniciais verificou-se presença de grande contribuição de *n*-alcanos no Córrego-2, ligninas na MOD de Serapilheira e de PAHs na MOD de Carvão. A análise de componentes principais dos compostos oriundas da Pi-CG/EM e absorbâncias de FTIR dividiu as MOD iniciais estudadas em três grupos: grupo 1 formado pela MOD de Carvão com maior contribuição de PAHs, carboidratos e AF, grupo 2 formado pela MOD de Serapilheira e Córrego-1 com contribuição de ligninas, carboxilatos e fenóis, e por fim grupo 3 formado pela MOD do Córrego-2 com contribuição de *n*-alcanos, ftalatos e triterpenóides. Estas diferenças de composições das MOD iniciais podem ter contribuído com as diferenças de retenção de C nas colunas.

Quanto aos lixiviados através do FTIR percebeu-se a permanência das bandas referentes a carboidratos indicando menor afinidade dos materiais das colunas por estes compostos. As razões elementares indicam uma maior retenção por compostos aromáticos nas MOD_out de Córrego-1 e Serapilheira e a depender da MOD inicial ocorre uma menor retenção de compostos nitrogenados. A PCA dos resultados de FTIR, razões elementares, pH, COD e AF dos lixiviados e MOD inicial indicam que os materiais das colunas separam de forma mais incisiva as MOD principalmente a presença de Al nas MOD que sua influência foi o principal objeto de estudo nestes experimentos.

5. SÍNTESE

5.1. Síntese

Para entender os efeitos das fontes de MOD e os diferentes tipos de colunas foi feita uma análise estatística fatorial dos dados dos lixiviados (COD, pH, proporção de AF, Al). Assim foi considerado dois fatores: os tipos de coluna (fator 1, excluindo os tratamentos com B e E-h) e os tipos de MOD (fator 2), cujos os níveis do fator 1 foram E, E-n e E-k e as fontes de MOD (fator 2), sendo que os níveis deste fator foram Córrego-1, 2, Serapilheira, Carvão-50 e 100, resultando em um esquema 3×5 e quando a interação entre os fatores foi significativa as variáveis foram desdobradas. Já as colunas com apenas horizonte Bh foram analisadas separadamente (5×1), porque os lixiviados das colunas com Bh por conter MO devido a dessorção pode alterar a aleatoriedade do erro nas se analisadas em conjunto com os tratamentos com E. As diferenças entre os tratamentos foram avaliadas pelo teste de Tukey ($P < 0,05$), cujo o resultado das análises estatísticas está na Tabela 8.

Os resultados estatísticos indicam que o COD dos tratamentos Córrego-2, Serapilheira, Carvão-50 e 100 é maior nos lixiviados das colunas com E-n em relação ao E-k, com médias de 42,0% e 26,5 % de C retido para cada um destes materiais respectivamente, o que é um indício que a argila adicionada ao horizonte E foi bem eficaz na retenção de MOD em comparação a simples presença de Al em solução para estes tratamentos (dados obtidos por meio de cálculos com as proporções expressas na Tabela 8). Assim sugerindo que a precipitação precedida pela quelação (E-n) tem menor importância quando se comparado a “troca de ligantes” (Mikuta et al., 2007; Scheel et al., 2008a) que ocorre na adsorção (E-k).

Os teores de argilas nos podzóis tendem a ser menores que na maioria dos solos das outras ordens por sua natureza quartzítica e pela acidólise que se estabelece nesses solos (Sauer et al., 2007; Vidal-Torrado e Ferreira, 2017). Os resultados das razões elementares e COD da MOD_{in} e MOD_{out} indicam que a adição de apenas 1% caulim ou Al(OH)₃ foi capaz de alterar a composição e a quantidade da MOD que atravessou pelas colunas, o que visibiliza a importância da constituição da matriz do solo na sorção e estabilização da MOS e formação de associações organominerais (Jardine et al., 1989, Kaiser e Zech, 2000; Hagedorn et al., 2015).

Em geral, houve um acréscimo do conteúdo de AF nos lixiviados das colunas com E, indicando que esta fração é mais móvel, com menor capacidade de ser retida ao solo pois apesar de formarem complexos com o Al, isto não é suficiente para que ocorra sua retenção ao solo e, portanto, foi mais facilmente retida nas colunas (Kaiser et al., 1996; Scheel et al., 2008a).

Tabela 8. Média de valores ($n = 3$) para análises laboratoriais do afluente (In) e lixiviados que apresentam interações entre os tipos de MOD e os materiais das colunas significantes:

	Córrego-1	Córrego-2	Serapilheira	Carvão-50	Carvão-100	Água
COD (mg L^{-1})						
Campo ^b	54	71	1049	154	154	-
In	-	48	43	47	117	
B	86 B	126 A	37,6 C	28,1 C	86,6B	118,3 AB
COD relativo ^c						
E	0,74 ABa	0,67 BCa	0,73 ABa	0,53 Cb	0,87 Aa	
E-n	0,30 Db	0,58 Ca	0,67 BCab	0,78 ABa	0,91 Aa	
E-k		0,37 Cb	0,58 Bb	0,51 BCb	0,86 Aa	
pH						
Campo ^b		7,4	4,6	8,3	9,0	6,7
In	4,2	3,8	4,2	3,8	4,1	-
E	5,8 Aa	5,5 ABb	5,4 ABb	5,0 Ba	5,2 Ba	-
E-n	4,1 Ab	4,1 Ac	3,9 Ac	3,9 Ab	4,1 Ab	-
E-k	-	6,6Aa	5,9 BCa	5,0 Ca	4,8 Ca	-
B	6,4 A	5,8 AB	5,8 AB	5,4 BC	4,8 C	6,1 AB
AF (%)						
In	93	23	89	100	100	
B	77.4B	14.4D	87.5AB	100A	100A	51
AF relativo ^c						
E	1ABb	1Ab	0.98Bb	1ABa	1ABa	
E-n	1.1Aa	1.1Aa	1.1Aa	1Ba	1Ba	
E-k		1.1Aa	0.97Bb	1Ba	1Ba	

a Letras indicam a significância de acordo com o teste Tukey 0,05. Para cada variável (COD, AF, pH) o teste foi feito em duas maneiras, comparando o tipo de MOD para cada coluna (letras maiúsculas), e comparando o material das colunas para cada tipo de MOD (letras minúsculas); o teste foi feito separadamente para colunas com horizonte Bh (B) e com colunas com horizonte E (E, E-n, E-k). Além disto excluiu-se o tratamento E-h.

b A fileira denominada “Campo” é referente aos valores obtidos do campo para os dois córregos, ou valores após agitar com água na razão 1/10 (m/v) para a MOD de Serapilheira e Carvões.

c C razão entre o lixiviado e o afluente

Tabela 9. Valores médios de valores ($n = 3$) para os conteúdos de alumínio dos afluentes e lixiviados que não apresentaram interação entre os tipos de colunas e as fontes de MOD:

	Córrego-1	Córrego-2	Serapilheira	Carvão-50	Carvão-100	Água
Al (mg L ⁻¹)						
In	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
E e E+Al	9,2A	3,4B	4,3B	6,22A	4,9B	
B	5,5AB	4BC	6,8A	2,7C	4,5BC	4,5BC
Materiais das colunas	E	E-n	E-k			
	1B	12,2A	2,4B			

^a Letras significam a significância para o teste Tuckey a 0,05.

A água coletada em Córrego-2 apresentou maior proporção de AH na MOD_in e menores valores COD nos lixiviados (exceto para o E sem adição de Al, Tabela 8), o que pode ter proporcionado que esta fonte de MOD apresentasse maior sorção à fração mineral com uma retenção de 63% do C adicionado no tratamento com E-k. A MOD da solução de Córrego-2 se distingue das outras por possuir caráter alifático (FTIR e Pi-CG/EM), sugerindo que MOD tem relativo grande potencial de permanecerem no solo. Porém, os resultados das razões elementares H/C do Córrego-1 e da Serapilheira, obtidos deste estudo indicam que material aromático tem maior potencial de precipitar no solo.

Através da adição de caulim ao horizonte E (E-k) foi possível perceber que o aumento de pH do lixiviado indica adsorção e liberação de hidroxila dos grupamentos ácidos da MOD (Guggenberger e Kaiser, 2003) e permite diferenciar este processo da precipitação sem adição do Al, como nas colunas com E em que a alteração do pH foi menos expressiva. Esta observação permite diferenciar os processos de retenção característicos das diferentes fontes, sendo que nos tratamentos com as águas coletadas no Córrego-2 houve predomínio por adsorção ao caulim em relação a outras fontes. Já nos tratamentos com MOD de Carvão, devido aos menores valores de COD nos tratamentos com apenas E e baixa alteração do pH (Tabela 8), houve predomínio da precipitação com menor influencia do Al. Vale ressaltar que a adição do Al em solução (E-n) tamponou o pH e além de não se mostrar mais eficiente na retenção em relação à E-k, no caso da adição de MOD de Carvão houve menor retenção ao passar pelas colunas contendo E-n.

Nos dados de partição da adição dos 2 L, observou-se que para os materiais com E houve diferentes comportamentos quanto a retenção à medida que foi se adicionando solução de MOD, sendo que nos tratamentos E e E-k houve diminuição da retenção à medida que se foi adicionado MOD seguido pelo posterior aumento da sorção, indicando que ocorre uma possível

formação de camadas de compostos orgânicos no solo ou liberação de Al que favorece o aumento da retenção no decorrer da adição. Portanto uma possibilidade é que compostos de natureza (anfifílicos), cujos grupos ácidos interagem por meio de adsorção com as argilas, forme uma camada hidrofóbica nas superfícies das argilas, o que favorece a retenção de outros compostos hidrofóbicos à esta camada.

As colunas com material do horizonte Bh podzol também tiveram um comportamento distinto a depender da fonte de MOD. Os resultados com a MOD da Serapilheira e o dos Carvões apresentaram maior retenção após passar pela coluna contendo o horizonte Bh, enquanto quando se passou a água e a solução de MOD dos dois Córregos houve maior dessorção, comparado o COD inicial da MOD_in e o COD mais alto no lixiviado, indicando que a dessorção de compostos que já existiam no solo também depende da natureza da MOD adicionada (Zysset e Berggren, 2001), haja vista que estatisticamente houve grande variação nos conteúdos de COD dos lixiviados destes tratamentos de B.

A origem de parte dos compostos orgânicos da MOD_in do Córrego-1 provavelmente é via transporte lateral, e podem ser de desorção da MOS dos horizontes B que estavam precipitados e associados ao Al e foram dessorvidos na estação chuvosa e carregados até o Córrego-1. Esta possibilidade é suportada pelos resultados da caracterização molecular realizados nos estudos anteriores da MOD, que foram bem semelhante entre a MOS dos horizontes B espódicos desta área e a MOD_in do Córrego-1 (Lopes-Mazzeto et al., 2018a), além da coloração bem mais escurecida da água do Córrego-1, em relação as outras MOD, que se assemelha a coloração da MOS do horizonte B. A PCA da MOD_in (Fig. 14) indica muita semelhança da MOD_in do Córrego-1 e da Serapilheira, o que sugere também contribuição do material vegetal fresco que foi possivelmente carregado e também fez parte da composição da MOD do Córrego-1, que foi coletado em uma estação mais chuvosa.

As bandas referentes a carboidratos (1080 e 570 cm^{-1}) permaneceram relativamente constante nos lixiviados das MOD em todos tipos de materiais das colunas (Tabela 7), o que sugere que estes compostos realmente são menos sorvidos ao solo (Kaiser et al., 1996; 2000). De acordo com a PCA que abrange os dados de lixiviados e MOD adicionada, quanto a banda 1080 cm^{-1} referente a carboidratos, verificou-se que de fato é afetada pela presença de Al (Scheel et al., 2008a), isto porque o aumento de Al está correlacionado com o aumento da razão $1080/570$ indicando que aumenta a intensidade da banda 1080 cm^{-1} (Fig. 19) sendo possivelmente uma limitação da técnica FTIR e não um resultado experimental.

Em relação a MOD de Serapilheira e Carvão, apesar de possuírem maiores teores de ligninas não se destacaram em relação as outras fontes em termos de retenção com os materiais

com E e E com fonte de Al. Estudos anteriores indicavam que derivados de lignina são mais sorvidos ao solo (Kaiser et al., 2000; 2005; Tadini et al., 2018) indicando que provavelmente para uma maior retenção ocorrer as moléculas de ligninas devem passar por decomposição (Kaiser e Kalbitz, 2012). A decomposição de lignina gera compostos aromáticos com grupamentos carboxílicos (Kögel, 1986) que são os mais propensos a precipitarem (Scheel et al., 2008a).

A razão H/C dos lixiviados do Córrego-1 e Serapilheira indicam maior propensão de retenção dos compostos aromáticos (Scheel et al., 2007), isto porque a relação H/C aumentou nos lixiviados das colunas com E (com e sem fonte de Al). Já nos lixiviados das colunas com B houve menor acréscimo da relação H/C quando comparados os valores dos tratamentos com os valores de MOD_in e com o acréscimo que houve nos tratamentos com E, sugerindo que há dessorção de compostos aromáticos pré-existent neste material.

Os dados de Pi-GC/EM mostram grande contribuição de compostos fenólicos na MOD do Córrego-1, o que pode ter sido a causa da diminuição do conteúdo de MOD_out no tratamento E-h. Isto porque, com a adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ na coluna com horizonte E, houve aumento significativo do pH da MOD_out causando aumento do pH no interior da coluna, resultando na desprotonação dos grupamentos fenólicos e apesar do fato que o aumento das cargas negativas e geraria uma possível repulsão entre os compostos, houve o aumento da retenção da MOD do Córrego-1 na coluna (Guan et al., 2006). Uma análise da composição química por meio da Pi-CG/EM do lixiviado do tratamento E-h poderia proporcionar maiores esclarecimentos.

As fontes de MOD adicionadas se comportaram de maneira distintas quanto a retenção, o que confirma a hipótese da Seção 3, sendo que na MOD do Córrego-2 predominou a adsorção no tratamento com caulim com do C retenção de 63% do C adicionado, e no Carvão-50 predominou a precipitação nas colunas sem adição de Al, com retenção de 47% do C adicionado, sendo esta retenção possivelmente devido ao efeito entrópico hidrofóbico (Jardine et al., 1989). Isto ocorreu devido às diferentes características moleculares de cada fonte o que foi verificado por meio da PCA da MOD_in (Fig. 14). A importância da MOD pirogênica (como a dos carvões) para a formação de podzóis já foi relatada em trabalhos anteriores (Eckmeier et al., 2010; Hockaday et al., 2007; Lopes-Mazzeto et al., 2018a). Apesar destes resultados de Carvão serem dificilmente comparáveis com o Carvão (MO pirogênica encontrada no campo) porque ainda não foi processada e sem tempo suficiente para formar grupos funcionais, os dados sugerem que MOD de serapilheira recentemente queimada tem forte potencial para precipitar.

A maior retenção dos AH em colunas com adição de Al, a importância da argila na retenção da MOD mesmo adicionada em baixa proporção e o potencial de distinto de retenção dos diferentes tipos de MOD mesmo nos tratamentos com apenas horizonte E são bases que proporcionam novas informações as teorias clássicas de podzolização. As teorias previam a podzolização ocorria por meio da precipitação de fulvatos (Petersen, 1976) ou ácidos orgânicos de baixa massa molecular (Lundström, 1995), os dados do presente trabalho reforçando a teoria que compostos orgânicos de relativa maior massa molecular (AH>AF) são importantes para a podzolização (Bardy et al., 2008; Perez et al., 2011).

Através deste estudo foi possível detectar que os compostos que preferencialmente são retidos diferentemente de acordo com o processo dominante, precipitação, complexação, adsorção e dessorção: i. aromáticos com grupamentos carboxílicos são preferencialmente sorvidos, verificado pelo aumento da relação H/C nos lixiviados da Serapilheira e Córrego-1 e pela presença massiva de carboxilatos pré-existente nos lixiviados do horizonte Bh podzol que foram liberados por dessorção, ii. grupamentos carboxílicos associados com grupamentos fenólicos, foram retidos nas colunas, mesmo se houver aumento do pH como no caso da E-h, e iii. MOD de Carvão tem maior retenção por precipitação sem prévia adição de Al comparado com os outros tipos de MOD, portanto esta precipitação também é seletiva, porque este tipo de MOD tem relativamente grande proporção de compostos poliaromáticos, este resultado pode contrariar o a segunda hipótese da Seção 4, contudo, a relação com a falta de grupos funcionais na estrutura macromolecular devido a recente queima é também provável.

REFERÊNCIAS

- Agazzi, A., Pirola, C., 2000. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchem. J.* 67, 337–341. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00085-0).
- Almendros, G., 1995. Sorptive interactions of pesticides in soils treated with modified humic acids. *Eur. J. Soil Sci.* 46, 287–301. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01836.x>.
- Anderson, H.A., Berrow, M.L., Farmer, V.C., Hepburn, A., Russell, J.D., Walker, A.D., 1982. A reassessment of podzol formation processes. *Eur. J. Soil Sci.* 33, 125–136. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01753.x>.
- Baldock, J.A., Masiello, C.A., Gelinas, Y., Hedges, J.I., 2004. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Mar. Chem.* 92, 39–64. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.016>.
- Bardy, M., Bonhomme, C., Fritsch, E., Maquet, J., Hajjar, R., Allard, T., Derenne, S., Calas, G., 2007. Al speciation in tropical Podzols of the upper Amazon basin: a solid-state ²⁷Al MAS and MQMAS NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3211–3222. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.024>.
- Bardy, M., Fritsch, E., Derenne, S., Allard, T., Do Nascimento, N.R., Bueno, G.T., 2008. Micromorphology and spectroscopic characteristics of organic matter in waterlogged Podzols of the upper Amazon basin. *Geoderma* 145, 222–230. <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.03.008>.
- Bardy, M., Derenne, S., Allard, T., Benedetti, M.F., Fritsch, E., 2011. Podzolisation and exportation of organic matter in black waters of the Rio Negro (upper Amazon basin, Brazil). *Biogeochemistry* 106, 71–88. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9564-9>.
- Bertraux, J., Fröhlich, F., Ildefonse, P., 1998. Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments. *J. Sediment. Res.* 68, 440–447. <https://dx.doi.org/10.2110/jsr.68.440>.
- Bird, S.M., Fram, M.S., Crepeau, K.L., 2003. Method of analysis by the U.S. Geological Survey California District Sacramento Laboratory — Determination of dissolved organic carbon in water by high temperature catalytic oxidation, Method Validation, and Quality-Control Practices. U.S. Geological Survey Open-File Report 03–366, <https://pubs.usgs.gov/of/2003/ofr03366/ofr03366.pdf>.

Bolan, N.S., Adriano, D.C., Kunhikrishnan, A., James, A. T, McDowell, R., Senesi, N., 2011. Dissolved organic matter: biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils, in: Sparks, D.L. (ed). *Advances in Agronomy* 110. Academic Press, Burlington, pp. 1–75. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-385531-2.00001-3>.

Bosh Reig, F., Gimeno Adelantado, J.V., Moya Moreno, M.C.M., 2002. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. *Talanta* 58, 811–821. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00372-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00372-7).

Bravard, S., Righi, D., 1990. Podzols in Amazonia. *Catena* 17, 461–475. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(90\)90046-G](https://doi.org/10.1016/0341-8162(90)90046-G).

Brown, A., McKnight, D.M., Chin, Y., Roberts, E.C., Uhle, M., 2004. Chemical characterization of dissolved organic material in Pony Lake, a saline coastal pond in Antarctica. *Mar. Chem.* 89, 327–337. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.016>.

Buurman, P., Van Bergen, P.F., Jongmans, A.G., Meijer, E.L., Duran, B., Van Lagen, B., 2005. Spatial and temporal variation in podzol organic matter studied by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and micromorphology. *Eur. J. Soil Sci.* 56, 253–270. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2004.00662.x>.

Buurman, P., Jongmans, A.G. 2005. Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma* 125, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.07.006>.

Buurman, P., Jongmans, A. G., Nierop, K. G. J., 2008. Comparison of Michigan and Dutch podzolized soils: organic matter characterization by micromorphology and pyrolysis-gc/ms. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72, 1344–1356. <https://doi.org/10.2136/sssaj2007.0352>.

Buurman, P., Vidal-Torrado, P., Millani Lopes, J., 2012. The podzol sequence of Itaguaré (São Paulo, Brazil). 2. Soil organic matter chemistry by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 77, 1307–1318 <https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0047>.

Buurman, P., Vidal-Torrado, P., Martins, V.M., 2013. The podzol hydrosequence of Itaguaré (São Paulo, Brazil). 1. Geomorphology and interpretation of profile morphology. *Soil Sci Soc Am J.* 77, 1294–1306. <https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0080>.

Capriel, P., Beck, T., Borchert, H., Gronholz, J., Zachmann, G., 1995. Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.* 27, 1453–1458. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(95\)00068-P](https://doi.org/10.1016/0038-0717(95)00068-P).

Celi, L., Schnitzer, M., Ne`gre, M., 1997. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier transform infrared spectrometry and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. *Soil Sci.* 162, 189–197. <https://dx.doi.org/10.1097/00010694-199703000-00004>.

Chen, L., Wang, X., Yang, H., Lu, Q., Li, D., Yang, Q., Chen, H. 2015. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 113, 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.018>.

Chin, Y., Aiken, G.R., Danielsen, K.M., 1997. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1630–1635. <https://doi.org/10.1021/es960404k>.

Christl, I., Kretzschmar, R., 2001. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 1. Proton binding. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 2505–2511. <https://doi.org/10.1021/es0002518>.

Christl, I., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Kretzschmar, R., 2001. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 2. Metal binding. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2512–2517. <https://doi.org/10.1021/es0002520>.

Coelho, M.R., Martins, V.M., Vidal-Torrado, P., Souza, C.R.G., Perez, X.L.O., Vázquez, F.M., 2010. Relationship between soil, landscape and geological substrate of the sandy coastal plain of São Paulo State. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 34, 833–846. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832010000300025>.

Coelho, M.R., Martins, V.M., Otero Pérez, X.L., Macías Vázquez, F., Gomes, F.H., Cooper, M., Vidal-Torrado, P., 2012. Micromorfologia de horizontes espódicos nas restingas do Estado de São Paulo. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 36, 1380–1394. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832012000500002>.

Davidson, E.A., Janssens, I.A., 2006. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature* 440, 165–173. <https://doi.org/10.1038/nature04514>.

De Coninck, F., 1980. Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma* 24, 101–128. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(80\)90038-5](https://doi.org/10.1016/0016-7061(80)90038-5).

De Coninck, F., McKeague, J.A. 1985. Micromorphology of Spodosols, in: Douglas, L.A., Thompson, L.M. (Ed.) *Soil Micromorphology and soil classification*. Soil Sci. Soc. Am. Special Publ. 15, Madison, Wisconsin, pp. 121–144.

Denis, M., Jenneau, L., Pierson-Wickman, A., Humbert, G., Petitjean, P., Jaffrezic, A., Gruau, G., 2017. A comparative study on the pore-size and filter type effect on the molecular composition of soil and stream dissolved organic matter. *Org. geochem.* 110, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.05.002>.

Derenne, S., Nguyen Tu, T.T., 2014. Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environments: An analytical challenge. *C. R. Geosci.* 346, 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2014.02.005>.

Derenne, S., Quénéa, K., 2015. Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 111, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.001>.

Dick, D.P., Santos, J.H.Z., Ferranti, E.M., 2003. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two Southern Brazilian soils. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 27, 29–29. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832003000100004>.

Do Nascimento, N., Bueno, G., Fritsch, E., Herbillon, A., Allard, T., Melfi, A., Astolfo, R., Boucher, H., Li, Y., 2004. Podzolization as a deferralitization process: a study of an Acrisol–Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. *Eur. J. Soil Sci.* 55, 523–538. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2004.00616.x>.

Do Nascimento, N., Fritsch, E., Bueno, G., Bardy, M., Grimaldi, C., Melfi, A., 2008. Podzolization as a deferralitization process: dynamics and chemistry of ground and surface waters in an Acrisol – Podzol sequence of the upper Amazon Basin. *Eur. J. Soil Sci.* 59, 911–924. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01049.x>.

Dubroeuq, D., Volkoff, B., 1998. From Oxisols to Spodosols and Histosols: evolution of the soil mantles in the Rio Negro basin (Amazonia). *Catena* 32, 245–280. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(98\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(98)00045-9).

Eckmeier, E., Egli, M. Schmidt, M.W.I., Schlumpf, N., Nötzli, M., Minikus-Stary, N., Hagedorn, F., 2010. Preservation of fire-derived carbon compounds and sorptive stabilisation promote the accumulation of organic matter in black soils of the Southern Alps. *Geoderma* 159, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.07.006>.

Ellerbrock, R.H., Kaiser, M., 2005. Stability and composition of different soluble soil organic matter fractions-evidence from $\delta^{13}\text{C}$ and FTIR signatures. *Geoderma* 128, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.025>.

Farmer, V.C., Russell, J.D., Berrow, M.L., 1980. Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation. *J. Soil Sci.*, 31, 673–684. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1980.tb02113.x>.

Fernandes, F.A., Cerri, C.C., Fernandes, A.H.B.M., 1999. Alterações na matéria orgânica de um podzol hidromórfico pelo uso com pastagens cultivadas no pantanal mato-grossense. *Pesq. Agropec. Bras.* 34, 1943–1951. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X1999001000022>.

Filizola, H.F., Lamotte, M., Fritsch, E., Boulet, R., Araújo Filho, J.C., Silva, F.B.R., Leprun, J.C., 2001. Os fragipãs e duripãs das depressões dos Tabuleiros Costeiros do nordeste brasileiros: Uma proposta de evolução. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 25, 947–964. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832001000400018>.

Gomes, F.H., Vidal-Torrado, P., Vázquez, F.M., Gherardi, B., Perez, X.L.O., 2007. Soils under restinga vegetation on the Cardoso Island (SP): I - characterization and classification. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 31, 1563–1580. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000600033>.

Gomes, J.B.V., Araújo Filho, J.C., Vidal-Torrado, P., Cooper, M., Silva, E.A., Curi, N., 2017. Cemented horizons and hardpans in the Coastal Tablelands of Northeastern Brazil. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 41. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20150453>.

Greenland, D.J., 1971. Interactions between humic and fulvic acids and the clays. *Soil Sci.* 111, 34–41.

Gressel, N., McColl, J.G., Powers, R.F., McGrath, A.E., 1995. Spectroscopy of aqueous extracts of forest litter: II. Effects of management practices. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1723–1731. <https://doi.org/10.2136/sssaj1995.03615995005900060031x>.

Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J. F., 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* 28, 38–46. <https://doi.org/10.1021/es00050a007>

Guan, X.-H., C. Shang, and G.-H. Chen. 2006. ATR-FTIR investigation of the role of phenolic groups in the interaction of some NOM model compounds with aluminum hydroxide. *Chemosphere* 65, 2074–2081. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.048>.

Guggenberger, G., Kaiser, K., 2003. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma* 113, 293–310. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00366-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00366-X).

Gustafsson, J.P., Battacharya, P., Bain, D.C., Fraser, A.R., McHardy, W.J., 1995. Podzolisation mechanisms and the synthesis of imogolite in northern Scandinavia. *Geoderma* 66, 167–184. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(95\)00005-9](https://doi.org/10.1016/0016-7061(95)00005-9).

Hagedorn, F., Bruderhofer, N., Ferrari, A., Niklaus P. A., 2015. Tracking litter-derived dissolved organic matter along a soil chronosequence using ¹⁴C imaging: Biodegradation,

physico-chemical retention or preferential flow? *Soil Biol. Biochem.* 88, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.06.014>.

Harris, W.G., Rischer, C.A., 2012. Factors related to Bh-horizon depth for artificial and natural E–Bh sequences. *Geoderma* 189–190, 502–507. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.06.020>.

Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *J Hazard Mater.* 169, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>.

Hatcher, P.G., Maciel, G.E., Dennis, L.W., 1981. Aliphatic structure of humic acids. a clue to their origin. *Org. Geochem.* 3, 43–48. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(81\)90012-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(81)90012-7).

He, Z., Honeycutt, C.W., Zhang, H., 2011. Elemental and Fourier transform-infrared spectroscopic analysis of water- and pyrophosphate-extracted soil organic matter. *Soil Sci.* 176, 183–189. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e318212865c>.

Hockaday, W.C., Grannas, A.M., Kim, S., Hatcher, P.G., 2007. The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3432–3445. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.02.023>.

IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. In: *World Soil Resources Reports No. 106*. FAO, Rome.

Jaffé, R., Ding, Y., Niggeman, J., Vähätalo, A.V., Stubbins, A., Spencer, R.M., Campbell, J., Dittmar, T., 2013. Global charcoal mobilization from soils via dissolution and riverine transport to oceans. *Sci.* 340, 345–347. <https://doi.org/10.1126/science.1231476>.

Jansen, B., Nierop, K.G.J., Verstraten, J.M., 2003. Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: Influence of solution pH and metal/organic carbon ratios. *Geoderma* 113, 323–340. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00368-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00368-3).

Jansen, B., Nierop, K.G.J., Verstraten, M.J., 2005. Mechanisms controlling the mobility of dissolved organic matter, aluminium and iron in podzol B horizons. *Eur. J. Soil Sci.* 56, 537–550. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2004.00686.x>.

Jardine, P.M., Weber, N.L., McCarthy, J.F., 1989. Mechanisms of dissolved organic adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1378–1385. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300050013x>.

Kaal, J., Wagner, S., Jaffé, R., 2016. Molecular properties of ultrafiltered dissolved organic matter and dissolved black carbon in headwater streams as determined by pyrolysis-GC-MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 118, 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.003>.

Kaiser, K., Guggenberger, G., Zech, W., 1996. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma* 74, 281–303. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00071-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00071-7).

Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., Zech, W., 1997. Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 301–310. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1997.tb00550.x>.

Kaiser, K., Guggenberger, G., 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.* 31, 711–725. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00046-2).

Kaiser, K., Zech, W., 2000. Dissolved organic matter sorption by mineral constituents of subsoil clay fractions. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 163, 531–535. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200010\)163:5%3C531::AID-JPLN531%3E3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200010)163:5%3C531::AID-JPLN531%3E3.0.CO;2-N).

Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., 2004. Changes in dissolved lignin-derived phenols, neutral sugars, uronic acids, and amino sugars with depth in forested Haplic Arenosols and Rendzic Leptosols. *Biogeochemistry* 70, 135–151. <https://doi.org/10.1023/B:BIOG.0000049340.77963.18>.

Kaiser, K., Guggenberger, G., 2005. Storm flow flushing in a structured soil changes the composition of dissolved organic matter leached into the subsoil. *Geoderma* 127, 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.009>.

Kaiser, K., Kalbitz, K., 2012. Cycling downwards – dissolved organic matter in soils. *Soil Biol. Biochem.* 52, 29–32. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.04.002>.

Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B., Matzner, E. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Sci.* 165, 728–736. <https://doi.org/10.1097/00010694-200004000-00001>.

Kalbitz, K., Schwesig, D., Rethemeyer, J., Matzner, E., 2005. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. *Soil Biol. Biochem.* 37, 1319–1331. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2004.11.028>.

Kalbitz, K., Kaiser, K., 2008. Contribution of dissolved organic matter to carbon storage in forest mineral soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 171, 52–60. <https://doi.org/10.1002/jpln.200700043>

Kim, S., Kaplan, L.A., Benner, R., Hatcher, P.G., 2004. Hydrogen deficient molecules in natural riverine water samples - evidence for the existence of black carbon in DOM. *Mar. Chem.* 92, 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.042>.

Klinge, H., 1965. Podzol soils in the Amazon basin. *J. Soil Sci.*, v. 16, p. 95–103, 1965. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1965.tb01423.x>.

Kögel, I., 1986. Estimation and decomposition pattern of the lignin component in forest humus layers. *Soil Biol. Biochem.* 18, 589–594. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(86\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0038-0717(86)90080-5).

Kögel-Knabner, I., 2000. Analytical approaches for characterizing soil organic matter. *Org. Geochem.* 31, 609–625. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00042-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00042-5).

Kögel-Knabner, 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 34, 139–162. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00158-4).

Kothawala, D.N., Roehm, C., Blodau, C., Moore, T.R., 2012. Selective adsorption of dissolved organic matter to mineral soils. *Geoderma* 189–190, 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.07.001>.

Leão, Z.M.A.N., Dominguez, J.M.L., 2000. Tropical Coast of Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 41, 112–122. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00105-3).

Leenheer, J. A. 1980. Origin and nature of the humic substances in the waters of the Amazon River basin. *Acta Amaz.* 10, 513–526. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-43921980103513>.

Lehmann, J., Kleber, M., 2015. The contentious nature of soil organic matter. *Nature* 528, 60–68. <https://doi.org/10.1038/nature16069>.

Lehmann, J., Kleber, M., 2019. Humic substances extracted by alkali are invalid proxies for the dynamics and functions of organic matter in terrestrial and aquatic ecosystems. *J. Environ. Qual.* 48, 207–2016. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036>.

Lofts, S., Woof, C., Tipping, E., Clarke, N., Mulder, J., 2001. Modelling pH buffering and aluminium solubility in European forest soils. *Eur. J. Soil Sci.* 52, 189–204. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00358.x>.

Lopes-Mazzetto, J.M., Schellekens, J., Vidal-Torrado, P., Buurman, P., 2018a. Impact of drainage and soil hydrology on sources and degradation of organic matter in tropical coastal Podzols. *Geoderma* 330, 79–90. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.05.015>.

Lopes-Mazzetto, J.M., Buurman, P., Schellekens, J., Martinez, P.H.R.M., Vidal-Torrado, P., 2018b. Soil morphology related to hydrology and degradation in tropical coastal Podzols (SE Brazil). *Catena* 162, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.11.007>.

Lucas, Y., Chauvel, A., Boulet, R., Ranzani, G., Scatolini, F., 1984. Transição latossolos-podzols sobre a formação Barreiras na região de Manaus, Amazônia. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 8, 325–335.

Lucas, Y., Boulet, R., Chauvel, A. & Veillon, L. 1987. Systèmes sols ferrallitiques-Podzols en région amazonienne, in: Righi, D., Chauvel, A. (Eds.), *Podzols et Podzolisation*. AFES et INRA, Plaisir et Paris, pp. 53–65.

Lucas, Y., Boulet R., Chauvel, A., 1988. Intervention simultanée des phénomènes d'enfoncement vertical et de transformation latérale dans la mise en place de systèmes de sols de la zone tropicale humide: cas des systèmes sols ferrallitiques-Podzols de l'Amazonie brésilienne. *C. R. Acad. Sci. Paris* 306, 1395–1400.

Lucas, Y., Nahon, D., Cornu, S., Eyrolle, F. 1996. Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial, *CR. Acad. Sci. II A* 322, 1–16. <http://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:010004553>.

Lucas, Y., Montes, C. R., Mounier, S., Loustau Cazalet, M., Ishida, D. Achard, R., Garnier, C., Coulomb, B., Melfi, A. J., 2012. Biogeochemistry of an Amazonian podzol-ferralsol soil system with white kaolin. *Biogeosciences* 9, 3705–3720. <https://doi.org/10.5194/bg-9-3705-2012>.

Lundström, U.S., 1993. The role of organic acids in soil solution chemistry in a podzolized soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 44, 121–133. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1993.tb00439.x>.

Lundström, U.S., van Breemen, N., Jongmans, A.G., 1995. Evidence for microbial decomposition of organic acids during podzolization. *Eur. J. Soil Sci.* 46, 486–489. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01345.x>.

Lundström, U.S., van Breemen, N., Bain, D., 2000. The podzolization process. A review. *Geoderma* 94, 91–107. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(99\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00036-1).

Ma, H., Allen, H. E., Yin, Y., 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Wat. Res.* 35, 985–996. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00350-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00350-X).

Mafrá, A. L., Miklós, A. A. W., Volkoff, B. Melfi, A. J., 2002. Pedogênese em uma sequência Latossolo-Espodossolo na região do alto Rio Negro, Amazonas. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 26, 381–394. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832002000200012>.

Martinez, P., Buurman, P., Lopes-Mazzetto, J.M., César, P., Giannini, F., Schellekens, J., Vidal-torrado, P., 2018. Geomorphology Geomorphological control on podzolisation – An example from a tropical barrier island. *Geomorphology* 309, 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2018.02.030>.

Martin, A.E., Reeve, R., 1961. Chemical studies of podzolic illuvial horizons. IV the flocculation of humus by aluminium. *J. Soil Sci.* 11, 369–381. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1960.tb01091.x>.

McDowell, W.H., Likens, G.E., 1988. Origin, composition and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley. *Ecol. Monogr.* 58, 177–195. <https://doi.org/10.2307/2937024>.

McKnight, D.M., R. Harnish, R.L. Wershaw, J.S. Baron, and S. Schiff. 1997. Chemical characteristics of particulate, colloidal, and dissolved organic material in Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park. *Biogeochemistry* 36, 99–124. <https://doi.org/10.1023/A:1005783812730>.

Mendonça, B.A.F., Simas, F.N.B., Schaefer, C.E.G.R., Fernandes Filho, E. I., Vale Júnior, J.F. Mendonça, J.G.F., 2014. Podzolized soils and paleoenvironmental implications of white-sand vegetation (Campinarana) in the Viruá National Park, Brazil. *Geoderma Reg.* 2–3, 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2014.09.004>.

Meyer, S., Cartellieri, S., Steinhart, H., 1999. Simultaneous determination of PAHs, hetero-PAHs (N, S, O), and their degradation products in creosote-contaminated soils: Method development, validation, and application to hazardous waste sites. *Anal. Chem.* 71, 4023–4029. <https://doi.org/10.1021/ac990136j>.

Mikutta, R., Mikutta, C., Kalbitz, K., Scheel, T. Kaiser, K., Jahn, R., 2007. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2569–2590. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.002>.

Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., Tipping, E., 2001. Generic NICA- Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Eur. J. Soil Sci.* 35, 2049–2059. <https://doi.org/10.1021/es000123j>.

Moreau, A.M.S.S., Ker, J.C., Costa, L.M., Gomes, F.H., 2006. Caracterização de solos de duas toposequências em tabuleiros costeiros do sul da Bahia. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 30, 1007–1019. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832006000600010>.

Mortensen, J.L., 1962. Complexing of metals by soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 27, 179–186. <https://doi.org/10.2136/sssaj1963.03615995002700020027x>.

Narbutt, 2020. Chapter 4 - Fundamentals of solvent extraction of metal ions. Colin F. Poole (ed), In: *Handbooks in Separation Science, Liquid-Phase Extraction*, Elsevier, 2020, 121–155. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00004-9>.

Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter, in: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 2*. ASA, SSSA, Madison, WI, Madison, pp. 961–1010.

Nierop, K.G.J., Buurman, P., 1998. Composition of soil organic matter and its water-soluble fraction and young vegetation on drift sand, central Netherlands. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 605–615. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1998.4940605.x>

Ogner, G., Schnitzer, M., 1971. Chemistry of fulvic acid, a soil humic fraction, and its relation to lignin. *Can. J. Chem.* 49, 1053–1063. <https://doi.org/10.1139/v71-175>.

Oliveira, A.P., Ker, J.C., Silva, I. R., Fontes, M.P.F., Oliveira, A.P., Neves, A.T.G., 2010. Spodosols pedogenesis under barreiras formation and sandbank environments in the south of Bahia. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 34, 847–860. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300026>.

Olk, D.C., Bloom, P.R., Perdue, E.M., McKnight, D.M., Chen, Y., Fahrenhorst, A., Senesi, N., Chin, Y.-P., Schmitt-Kopplin, P., Hertkorn, N., Harir, M., 2019. Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters. *J. Environ. Qual.* 48, 217–232. <https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041>.

Oren, A., Chefetz, B., 2012. Sorptive and desorptive fractionation of dissolved organic matter by mineral soil matrices. *J. Environ. Qual.* 41, 526–533. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0362>.

Petersen, L., 1976. *Podzols and podzolization*. DSR Forlag, Copenhagen.

Pérez, M.A.P., Moreira-Turcq, P., Gallard, H., Allard, H., Benedetti, M. F., 2011. Dissolved organic matter dynamic in the Amazon basin: Sorption by mineral surfaces. *Chem. Geol.* 286, 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.004>.

Phinichka, N., Kaenthong, S., 2017. Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse. *J. of Materials Research Technol.* 7, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.04.003>.

Poirier, N., S.P. Sohi, J.L. Gaunt, N. Mahieu, E.W. Randall, D.S. Powlson, R.P. Evershed. 2005. The chemical composition of measurable soil organic matter pools. *Org. Geochem.* 36:1174–1189. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.03.005>.

Providenti, M.A., Lee, H., Trevors, J.T. 1993. Selected factors limiting the microbial degradation of recalcitrant. *J. Ind. Microbiol.* 12, 379–395. <https://doi.org/10.1007/BF01569669>.

Refaey, Y., Jansen, B., Parsons, J.R., Voogt, P., Bagnis, S., Markus, A., El-Shater, A., El-Haddad, A., Kalbitz, K. 2017a. Effects of clay minerals, hydroxides, and timing of dissolved organic matter addition on the competitive sorption of copper, nickel, and zinc: A column experiment. *J. Environ. Manage.* 187, 273–285. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.056>.

Refaey, Y., Jansen, B., Voogt, P., Parsons, J. R., El-Shater, A., El-Haddad, A., Kalbitz, K., 2017b. Influence of organo-metal interactions on regeneration of exhausted clay mineral sorbents in soil columns loaded with heavy metals. *Pedosphere* 27, 579–587. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60353-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60353-9).

Righi, D., Brayard, S., Chauvel, A., Ranger, J., Robert, M., 1990. In situ study of soil processes in an oxisol-spodosol sequence of Amazonia (Brazil). *Soil Sci.* 150, 438–445. <https://doi.org/10.1097/00010694-199007000-00006>.

Rothstein, D. E., Toosi, E. R., Schaetzl, R. J., Grandy, A. S., 2018. Translocation of carbon from surface organic horizons to the subsoil in coarse-textured Spodosols: implications for deep soil C dynamics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 82, 969–982. <https://doi.org/10.2136/sssaj2018.01.0033>.

Sanderson, R.T., 1966. Chemical periodicity, fifth ed. Reinhold Publishing Corporation, New York.

Santos, H.G., Jacomine, P.K.T., Anjos, L.H.C., Oliveira, V.A., Lumberras, J.F., Coelho, M.R., Almeida, J. A., Araujo Filho, J.C., Oliveira, J.B., Cunha, T.J.F., 2018. Sistema brasileiro de classificação de solos, fifth ed. Embrapa, Rio De Janeiro.

Sauer, D., Sponagel, H., Sommer, M., Giani, L., Jahn, R., Stahr, R., 2007. Podzol: soil of the year 2007. A review on its genesis, occurrence, and functions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 170, 581–597. <https://doi.org/10.1002/jpln.200700135>.

Scheel, T., Dörfler, C., Kalbitz, K., 2007. Precipitation of dissolved organic matter by Al stabilizes C in acidic forest soils. *Soil Sci Soc Am J.* 71, 64–74. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0111>.

Scheel, T., Haumaier, L., Ellerbrock, R.H., Rühlmann, J., Kalbitz, K., 2008a. Properties of organic matter precipitated from acidic forest soil solutions. *Org. Geochem.* 39, 1439–1453. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.06.007>.

Scheel, T., Jansen, B. Van Wijk, A.J., Verstraten, J.M., Kalbitz, K., 2008b. Stabilization of dissolved organic matter by aluminium: a toxic effect or stabilization through precipitation? *Eur. J. Soil Sci.* 59, 1122–1132. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01074.x>.

Schellekens, J., Buurman, P., Kuyper, T.W., 2012. Source and transformations of lignin in *Carex*-dominated peat. *Soil Biol. Biochem.* 53, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.04.030>.

Schellekens, J., Buurman, P., Kuyper, T.W., Abbott, G.D., Pontevedra-Pombal, X., Martínez-Cortizas, A. 2015. Influence of source vegetation and redox conditions on lignin-based decomposition proxies in graminoid-dominated ombrotrophic peat (Penido Vello, NW Spain). *Geoderma* 237–238, 270–282. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.09.012>.

Schellekens, J., Buurman, P., Kalbitz, K., Van Zomeren, A., Vidal-Torrado, P., Cerli, C., Comans, R.N.J., 2017. Molecular Features of humic acids and fulvic acids from contrasting environments. *Environ. Sci. Technol.* 51, 1330–1339. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03925>.

Schiavo, J.A., Dias Neto, A.H., Pereira, M.G., Rosset, J.S., Secretti, M.L., Pessenda, L.C.R., 2012. Caracterização e classificação de solos da bacia do rio Taquari no Pantanal Sul-Mato-Grossense. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 36, 697–708. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832012000300002>.

Schulten, H. R., Schnitzer, M., 1997. The chemistry of soil organic nitrogen: a review. *Biol. Fertil. Soils* 26, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s003740050335>.

Schwartz, D., 1988. Histoire d'un paysage: Le Lousséké – paléoenvironnements Quaternaires et podzolisation sur sables Batéké. *Etudes et Thèses, ORSTOM, Paris*.

Schwesig, D., Kalbitz, K., Matzner, E., 2003. Effects of aluminium on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 311–322. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00523.x>.

Silva, E.A., Gomes, J.B.V., Araújo Filho J.C., Vidal-Torrado, P., Cooper M, Curi N., 2012. Morphology, mineralogy and micromorphology of soils associated to summit depressions of the Northeastern Brazilian coastal plains. *Cienc. Agrotec.* 36, 507–517. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542012000500003>.

Silva, K.J., Vidal-Torrado, P., Lambais, M.R., 2015. Bacterial and Archaeal communities in bleached mottles of tropical podzols. *Microb Ecol* 69, 372–382. <https://doi.org/10.1007/s00248-014-0493-3>

Socrates, G., 1994. Infrared characteristic group frequencies, second ed. Wiley, West Sussex.

Soil Survey Staff. 2014. Keys to Soil Taxonomy, 12th ed. USDA-Natural Resources Conservation Service. Washington, DC.

Sollins, P., Homann, P., Caldwell, B.A., 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma* 74, 65–105. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00036-5).

Soong, J.L., Calderón, F.J., Betzen, J., Cotrufo, M.F., 2014. Quantification and FTIR characterization of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen leached from litter: a comparison of methods across litter types. *Plant Soil* 385, 125–137. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2232-4>.

Sparks, D. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego.

Sposito, G. (Ed.), 2004. The Surface Chemistry of Natural Particles. Oxford University Press, New York.

Southall, N.T., Dill, K.A., Haymet, A.D. J., 2002. A view of the hydrophobic effect. *J. Phys Chem. B.*, 106, 521–533. <https://doi.org/10.1021/jp015514e>.

Souza Cruz, A.B., 2019. Relações pedogênese, material de origem e mudanças climáticas do Quaternário em área de transição floresta-savana em Roraima. PhD thesis. ESALQ/USP, Piracicaba.

Steelink, C., 2002. Peer Reviewed: Investigating humic acids in soils. *Anal. Chem.* 74, 326–333. <https://doi.org/10.1021/ac022040m>.

Stevenson, F.J., Goh, K.M., 1971. Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 471–483. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90044-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90044-5).

Stevenson, F.J. 1982. Humus chemistry, genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons, New York.

Stevenson, F.J., 1994. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. Wiley, New York.

Stumm, W., 1992. The chemistry of the solid-water interface. John Wiley & Sons, New York.

Stewart, D. 1996. Fourier-transform infrared microspectroscopy of plant tissues. *Appl. Spectrosc.* 50, 357–365. <https://doi.org/10.1366/0003702963906384>.

Tadini, A.M., Nicolodelli, G., Senesi, G.S., Ishida, D.A., Montes, C.R., Lucas, Y., Mounier, S., Guimarães, F.E.G., Milori, D. M.B.P., 2018. Soil organic matter in podzol horizons of the Amazon region: Humification, recalcitrance, and dating. *Sci. Total Environ.*, 613–614, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.068>.

Tan, K.H. (Ed.), 2003. *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. Marcel Dekker, Inc., New York.

Thurman, E.M., Malcohm, L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 463–466. <https://doi.org/10.1021/es00086a012>.

Tiessen, H., Cuevas, E., Chacon, P., 1994. The role of soil organic matter in sustaining soil fertility. *Nature* 371, 783–785. <https://doi.org/10.1038/371783a0>.

Tipping, E., Hurley, M.A., 1988. A model of solid solution interactions in acid organic soils, based on the complexation properties of humic substances. *J. Soil Sci.* 39, 505–519. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1988.tb01235.x>.

Tipping, E., Berggren, D., Mulder, J., Woof C., 1995. Modelling the solid-solution distributions of protons, aluminium, base cations and humic substances in acid soils. *Eur. J. Soil Sci.* 46, 77–94. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01814.x>.

Ussiri, D.A.N., Johnson, C.E., 2004. Sorption of organic carbon fractions by Spodosol mineral horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 253–262. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.2530>.

Vaculíková, L., Plevová, E., Vallová, S. and Koutník, I., 2011. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodyn. Geomater.* 8, 59–67.

van Breemen, N., Buurman, P., 2002. Podzolisation, in: van Breemen, N., Buurman, P. *Soil Formation*, second ed. Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht. pp. 257–284.

van der Marel, H.W., Beutelspacher, H., 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Elsevier, Amsterdam.

van Zomeren, A., Comans, R.N.J. 2007. Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6755–6761. <https://doi.org/10.1021/es0709223>.

van Zomeren, A., Costa, A., Pinheiro, J.P., Comans, R.N.J., 2009. Proton binding properties of humic substances originating from natural and contaminated materials. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1393–1399. <https://doi.org/10.1021/es801924x>.

Vidal-Torrado, P., Ferreira, T.O., 2017. XI - Solos de Restingas e áreas úmidas costeiras, in: Curi, N.C., Ker, J.C., Novais, R.F., Vidal-Torrado, P., Schaefer, C.E.G.R. (Eds.). *Pedologia - Solos dos Biomas Brasileiros*. SBCS, Viçosa. pp. 493–544.

Wang, T., Tian, Z., Bengtson, P. Tunlid, A., Persson, P., 2017. Mineral surface-reactive metabolites secreted during fungal decomposition contribute to the formation of soil organic matter. *Environ. Microbiol.* 19, 5117–5129. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13990>

Wright, J.R., Schnitzer, M., 1963. Metallo-Organic interactions associated with Podzolization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 27, 171–176. <https://doi.org/10.2136/sssaj1963.03615995002700020025x>.

Zolovkina, D.F., Karavanova, E. I., Stepanova, A.A., 2018. Sorption of water-soluble organic substances by mineral horizons of Podzol. *Eurasian J. Soil Sci.* 51, 1215–1225. <https://doi.org/10.1134/S1064229318100162>.

Zsolnay, A., 1996. Dissolved humus in soil waters, in: Piccolo, A. (Ed.), *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 171–222.

Zsolnay, A. 2003. Dissolved organic matter: Artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113, 187–209. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00361-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00361-0).

Zysset, M., Berggren, D. 2001. Retention and release of dissolved organic matter in Podzol B horizons. *Eur. J. Soil Sci.* 52, 409–421. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00399.x>.

APÊNDICES

APÊNDICE A. Propriedades físico-químicas do perfil do solo (extraída de Lopes-Mazzeto et al., 2018b). Material coletados para o experimento com colunas foram dos horizontes E e Bhm2 a-Bhm4

Horizonte	Profundidade cm	pH ¹	Ca ²	Mg ²	Na ³	K ³	Al ²	H+ Al ⁴	OM	Corg ⁶	Fe ⁵	Al ⁵
			cmole kg ⁻¹						g kg ⁻¹			
A	0-40	5,3	0,2	0,1	0,6	0,3	0,2	2,0	10,5	6,1	0,0	0,0
E	40-110	5,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0
EB	110-130	4,6	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	1,5	1,1	0,6	0,0	0,1
BE	130-140	4,7	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	1,5	1,4	0,8	0,0	0,1
Bhm ₁	140-155	4,8	0,2	0,2	0,2	0,3	1,1	5,6	20,2	11,8	0,0	0,4
Bhm ₂	155-250	4,3	0,2	0,2	0,2	1,3	1,0	5,6	18,8	10,9	0,0	0,7
Bhm ₃	250-262	4,2	0,4	1,3	1,2	1,3	1,0	6,6	23,5	13,6	0,1	1,1
Bhm ₄	262-360	6,6	0,9	1,9	1,0	2,6	0,0	0,8	13,4	7,8	0,0	0,4
Bhm ₅	360-460+	6,6	1,4	2,6	1,7	3,8	0,0	0,8	162	94,5	0,1	0,5

¹ pH (H₂O).

² Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ extraível por KCl 0,1 M (McLean et al., 1958).

³ K⁺ e Na⁺ extraído por Mehlich (1953).

⁴ H⁺ Al por acetato de cálcio.

⁵ Extração com 0,1 M pirofosfato de sódio foi feita a pH 10 de acordo com USDA (1996) e reflete o Fe e Al complexados a MOS (Fep e Alp).

⁶ Carbono orgânico (C_{org}) determinado pela oxidação via úmida com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,4 M (Walkley Black).

APÊNDICE B. Produtos da Pi-CG/EM da MOD_in que foram quantificados:

Grupo	Produtos da pirólise	<i>m/z</i>	RT
B1	Benzeno	78	2,105
B2	Tolueno	91, 92	2,792
B3	Estireno	78, 104	4,400
B4–6	C ₂ Benzenos	91, 106	3,942–4,425
B7–10	C ₃ Benzenos	105, 120	5,617–6,775
Bf1	Benzofurano	89, 118	6,308
Bf2	C ₁ Benzofurano	131, 132	8,558
Bf3	C ₂ Benzofurano	145, 146	10,792
Bf4	Dibenzofurano	139, 168	16,550
C1–10	C ₂₂ –C ₃₁ <i>n</i> -alcanos	57, 71	26,417–36,033
FA1	Insaturado C ₁₆ <i>n</i> -ácido graxo	55, 69	23,067
FA2	Insaturado C ₁₈ <i>n</i> -ácido graxo	55, 69	25,767
FA3	C ₁₆ <i>n</i> -ácido graxo	60, 73	23,371
Lg1	Guaiacol	109, 124	8,142
Lg2	4-Vinilfenol	91, 120	11,025
N1	Piridina	52, 79	2,650
N2	Pirrol	67	2,658
N3	Benzonitrila	76, 103	6,200
N4	Ácido aminocapróico	56, 84	11,975
N5	Dicetodipirrol	93, 186	19,858
N6	Alquilnitrila	122, 136	24,958
PA1	Indene	115, 116	7,233
PA2	Naftaleno	128	10,142
PA3–4	C ₁ Naftaleno	141, 142	12,408–12,700
PA5	Bifenil	154	13,950
PA6–8	C ₂ Naftaleno	141, 156	14,450–14,767
PA9–11	C ₃ Naftaleno	155, 170	17,250–17,692
PA12	Fluoreno	165, 166	17,658
PA13–14	C ₁ Naftalenóis	129, 158	18,633–18,899
PA15–16	Fenantrenos	178	20,333–20,566
Ph1	Fenol	66, 94	6,217
Ph2-3	C ₁ Fenol	107, 108	7,742–8,376
Ph4	Catecol	110	10,875
Ps1	Carboidrato	53, 82	3,617
Ps2	Ciclopentenona	53, 67	4,683
Ps3	5-Metil-2-furaldeído	109, 110	5,667
Pt1–3	Ftalatos	149	21,992–30,575
Ttp1	Triterpenóides	191, 147	34,458
Ttp2	Triterpenóides	135, 161	36,175
Unk1	Composto não identificado	58, 86	10,867

RT: retention time. *m/z*: massa/carga