

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

**Matéria orgânica de Latossolos com horizonte A húmico**

**Flávio Adriano Marques**

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

**Piracicaba  
2009**

**Flávio Adriano Marques  
Engenheiro Agrônomo**

**Matéria orgânica de Latossolos com horizonte A húmico**

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

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

**Piracicaba  
2009**

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

Marques, Flávio Adriano

Matéria orgânica de Latossolos com horizonte A húmico / Flávio Adriano Marques. - -  
Piracicaba, 2009.  
143 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2009.  
Bibliografia.

1. Carbono 2. Horizontes do solo 3. Húmus 4. Latossolos 5. Matéria orgânica do solo  
6. Pirólise 7. Ressonância magnética nuclear I. Título

CDD 631.417  
M357m

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

À **Jullyana R. F. Marques.**

Com quem tive o privilégio de compartilhar parte de minha vida.

Aos meus pais **João Marques Neto** e **Euristéa Lucinda Marques**

Que são as pessoas mais equilibradas, íntegras e humildes que conheci.

E meus exemplos de vida.

**DEDICO**



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente a Deus, por ter me dado força, saúde e perseverança para executar esse trabalho.

À Jullyana R. F. Marques, minha querida esposa, que me apoiou no curso de doutorado, por sua paciência e compreensão.

Ao Prof. Dr. Pablo Vidal Torrado, meu orientador e amigo, pela confiança, valiosas discussões científicas, conselhos e pela oportunidade de ingresso na Pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Peter Buurman, meu co-orientador em Wageningen (Holanda), pelo apoio no exterior, colaboração e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP e a Wageningen University and Research Centre.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa no país e durante o estágio no exterior (Doutorado Sanduíche).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento ao projeto “Latosolos com horizonte A húmico: caracterização, distribuição, gênese e significado paleoambiental no território brasileiro” (Projeto 06/58068-6).

À Prof. Dra. Márcia R. Calegari, ex-colega de pós-graduação, pela parceria na execução do projeto de pesquisa financiado pela FAPESP, inúmeras discussões sobre a gênese dos Latossolos e pela amizade.

Quero agradecer também aos professores do PPG em Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP pelos ensinamentos e apoio, especialmente aos doutores Miguel Cooper; Antonio Carlos Azevedo, Adolpho José Melfi, Carlos Eduardo Pellegrini Cerri e Álvaro Pires da Silva.

À Dra. Martha González-Pérez pelos valiosos ensinamentos sobre as potencialidades e limitações das técnicas espectroscópicas e conselhos.

Ao Prof. Dr. Luis Carlos R. Pessenda do Centro de Energia Nuclear da Agricultura (CENA/USP) pela colaboração e apoio nas análises de datação por C-14; e ao Prof. Dr. Xosé Luiz Otero Pérez, professor da Universidade de Santiago de Compostela – Espanha (USC) pelos ensinamentos em geoquímica ambiental.

Aos colegas de pós-graduação Vanda Martins, Fernando Ferreira, Maurício Coelho, Josiane Millani, Ingrid Horák, Gabriel Andrade, Raphael Beirigo, Alexandre Nascimento, Sheila Furquim, Pablo Ghilberto (Pablito), Fabiano De Bona, Brivaldo Almeida, Ralini de Melo, Gean Carlos, Rodrigo Coqui, Fernando Garbuio, Gabriel Barth, Leônidas Melo, Raúl Shiso; pela colaboração, companheirismo, risadas, “puxões de orelha” e incentivos.

Sou grato também a Luiz Silva, Marta Campos, Isabel Cristina, Célia Regina, Denise Mescolotti, Luis Fernando, Wladimir Rosignolo, João Granja, Leandro Goia, Dorival Grisotto, Jair Silva (Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP); Sérgio Jesus (Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera – NUPEGEL/USP); José Fernando (Zeca) (Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE), Eef J. Velthorst (Wageningen University), Otto Spaargaren (ISRIC – World Soil Information) pela ajuda nos trabalhos de campo, laboratório e colaboração.

Agradeço ainda aos meus amigos em Wageningen Derblai Cassaroli, Maria Marta, Carol Silva & Dennis e Alba Santos pelo companheirismo, horas de descontração e palavras de incentivo.

Às famílias Marques, Ferreira e Correia pelo apoio emocional, financeiro, fraternidade e presença mesmo nas longúcuas distâncias.

E, finalmente, a todos que contribuíram para execução deste trabalho, de forma direta ou indireta, ainda que aqui não estejam nominados.

MUITO OBRIGADO!

“A vida é como andar de bicicleta. Para manter o equilíbrio,  
é preciso se manter em movimento”.

**Albert Einstein**





## SUMÁRIO

RESUMO.....	13
ABSTRACT .....	15
1 INTRODUÇÃO .....	17
1.1 Latossolos .....	17
1.2 Latossolos com horizonte A húmico .....	19
1.3 Matéria orgânica do solo .....	21
1.4 Estrutura da tese .....	25
Referências .....	26
2 ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DE LATOSSOLOS COM HORIZONTE A HÚMICO E SUAS RELAÇÕES COM O CARBONO OXIDÁVEL .....	31
Resumo .....	31
Abstract .....	32
2.1 Introdução .....	32
2.2 Material e métodos .....	35
2.2.1 Seleção dos pedons .....	35
2.2.2 Áreas de estudo e amostragem .....	37
2.2.3 Análises de caracterização dos solos .....	39
2.2.4 Carbono e nitrogênio .....	41
2.2.5 Quantidade e datação de carvões .....	41
2.2.6 Análise estatística .....	42
2.3 Resultados e discussão .....	42
2.3.1 Posição dos solos na paisagem .....	42
2.3.2 Morfologia dos solos .....	43
2.3.3 Atributos físicos .....	46
2.3.4 Atributos químicos .....	49
2.3.5 Carbono e nitrogênio .....	51
2.3.6 Mineralogia e extração seletiva .....	54
2.3.7 Análises de correlação .....	58
2.4 Conclusões .....	60
Referências .....	60

3 RMN <sup>13</sup> C CP/MAS DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE HORIZONTES A HÚMICOS HIPERESPESOS DE LATOSSOLOS .....	67
Resumo .....	67
Abstract.....	67
3.1 Introdução.....	68
3.2 Material e métodos .....	71
3.2.1 Seleção dos pedons e amostragem.....	71
3.2.2 Extração e purificação de ácidos húmicos.....	73
3.2.3 Análise elementar .....	74
3.2.4 RMN de <sup>13</sup> C CP/MAS.....	74
3.3 Resultados e discussão.....	75
3.3.1 Composição elementar .....	75
3.3.2 RMN de <sup>13</sup> C CP/MAS.....	76
3.4 Conclusões .....	84
Referências.....	85
4 PIRÓLISE-CG/EM DA MATÉRIA ORGÂNICA DO HORIZONTE A HÚMICO DE LATOSSOLOS.....	91
Resumo .....	91
Abstract.....	91
4.1 Introdução.....	92
4.2 Material e métodos .....	95
4.2.1 Seleção dos pedons e amostragem.....	95
4.2.2 Fracionamento da MOS.....	96
4.2.3 Extrato e humina.....	97
4.2.4 Pirólise CG/EM .....	98
4.2.5 Análise fatorial .....	99
4.2.6 Análise elementar .....	100
4.3 Resultados e discussão .....	100
4.3.1 Rendimento das frações .....	100
4.3.2 Composição química das amostras.....	101
4.3.2.1 Carboidratos .....	102

4.3.2.2 n-Alcanos, n-Alquenos e outros alifáticos.....	103
4.3.2.3 Aromáticos .....	103
4.3.2.4 Ácidos graxos.....	105
4.3.2.5 Metil cetonas .....	106
4.3.2.6 Ligninas .....	106
4.3.2.7 Compostos nitrogenados.....	106
4.3.2.8 Poliaromáticos.....	107
4.3.2.9 Fenóis.....	107
4.3.2.10 Outros compostos .....	108
4.3.3 Análise fatorial.....	108
4.3.3.1 Conjunto total de dados.....	109
4.3.3.2 Fração leve livre .....	115
4.3.3.3 Fração leve oclusa .....	117
4.3.3.4 Extratos da MOS .....	118
4.4 Conclusões.....	119
Referências .....	121
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	127
Referências .....	130
APÊNDICES.....	133



## RESUMO

### Matéria orgânica de Latossolos com horizonte A húmico

Latossolos com horizonte A húmico (LH) são solos com importantes reservas de carbono orgânico (CO) em profundidade. Esses solos são comuns nas regiões Sudeste e Sul do Brasil, com menor ocorrência no Nordeste. Aspectos da gênese e preservação da matéria orgânica (MO) desses solos não foram completamente entendidos ainda. Particularmente interessantes são os processos responsáveis pelo espessamento (hiperdesenvolvimento) e estabilidade do CO do horizonte húmico. A hipótese de que a MO do horizonte húmico tenha importante contribuição de carbono (C) de origem pirogênica é testada. O objetivo deste trabalho foi, portanto, caracterizar quimicamente a MO do horizonte húmico e relacionar os resultados com a gênese e preservação do CO. Oito pedons de diferentes localidades do país (São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina e Pernambuco) sob vegetação nativa foram empregados no estudo. Descrições morfológicas e análises de caracterização de rotina dos solos foram realizadas. Além disso, ácidos húmicos (AH) foram extraídos do horizonte húmico e analisados por ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , enquanto que as frações leves (livre e oclusa), huminas e extratos alcalinos da MO dos mesmos pedons foram analisados através da pirólise. Os pedons possuem feições morfológicas conspícuas, como horizonte A hiperdesenvolvido, variando de 120 cm a 220 cm de espessura, e cores escuras em profundidade. Os horizontes húmicos são argilosos a muitos argilosos, fortemente ácidos e álicos. As formas de CO oxidável com dicromato respondem por 2/3 da reserva de carbono total (CT) do solo. Caulinita foi o principal mineral identificado por difratometria de raios X na fração argila desses indivíduos, seguido por gibbsita e, em alguns pedons, vermiculita com hidroxientrecamadas. Correlações entre atributos do solo e diferentes formas de C oxidável revelaram-se significativas apenas para alumínio pobremente cristalino extraído com oxalato de amônio ácido ( $r^2 = 0,69$ ), que se apresenta como um dos mecanismos de estabilização do C. Os AH apresentam estrutura química distinta entre os pedons e também variam com a profundidade, indicando, sobretudo o efeito do tipo de vegetação. Nos pedons estudados há maior concentração relativa de C alquila em superfície e C O-alquilas e C aromático em subsuperfície. A abundância de C O-alquilas sugere que boa parte da MO do horizonte húmico tem um grau de humificação pouco avançado. Os principais produtos da pirólise das frações leves, extratos alcalinos e huminas são carboidratos, compostos alifáticos e aromáticos, mas em proporções diferentes. As amostras da fração leve livre são mais ricas em resíduos frescos derivados de plantas, com presença de ligninas, enquanto que na fração leve oclusa (FLO) preponderam compostos aromáticos e alifáticos. Os extratos são enriquecidos em compostos de nitrogênio e carboidratos. A hipótese de uma MO altamente recalcitrante, formada predominantemente por produtos da decomposição de carvão foi rejeitada, já que produtos similares a esses foram encontrados apenas na FLO, que tem pouca importância no conteúdo de CT do solo. A estabilização da MO desses LH depende de

uma combinação de abundante entrada de biomassa e da atuação de mecanismos que retardam a mineralização da MO, como associações organominerais.

Palavras-chave: Solos tropicais; Carbono orgânico; RMN de  $^{13}\text{C}$ ; Pirólise

## ABSTRACT

### Organic matter of the Ferralsols with umbric epipedon

Ferralsols with umbric epipedons are soils with important organic carbon (OC) reserves in depth. These soils are common in the Southeast and South regions of Brazil, with fewer occurrences in the Northeast region. Both genesis and organic matter (OM) accumulation aspects of these soils were not completely understood yet. Particularly interesting are the soil processes responsible for thickening (over development) and for OC stability of the umbric horizon. The hypothesis that the OM from umbric epipedon has important pyrogenic carbon (C) contribution is tested. The aim of this work, therefore, was to characterize the chemistry of OM from umbric epipedon and to relate the results with soil genesis and OC preservation. Eight pedons from different states of Brazil (São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina and Pernambuco) under native vegetation were used in the study. Morphological descriptions and routine soil characterization analysis were carried out. Furthermore, humic acids (HA) were extracted from umbric horizon and analyzed by solid state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance, whereas light fractions (free and occluded), humin and alkaline extracts of the OM of the same pedons were analyzed by pyrolysis. The pedons have conspicuous morphological features, such as a developed umbric epipedon, ranging from 120 cm to 220 cm of thickness, and dark colors in depth. The umbric horizons are clayey to heavy clayey, strongly acidic and allic. Dichromate oxidable OC contents account for 2/3 of the total carbon (TC) soil reserve. Kaolinite is the main mineral identified by X ray diffractometry in the clay fraction, followed by gibbsite and vermiculite. Correlations between soil attributes and different forms of oxidable C were significant only for poorly crystalline aluminum forms extracted with oxalate ammonium acid ( $r^2 = 0,69$ ), which could be one of the C stabilization mechanisms. HA shown distinct chemical structures between pedons and also in depth, indicating the effect of the vegetation type. In the studied pedons there are higher relative concentration of alkyl C in surface and O-alkyl C and aromatic C in subsurface. Light fractions, alkaline extracts and humins main pyrolysis products are carbohydrates, aliphatic, and aromatic compounds, but in different proportions. In free light fraction (FLF) fresh residues derived from plants are common, with presence of lignin, whereas in the occluded light fraction (OLF), aromatic and aliphatic compounds predominate. Extracts are enriched in carbohydrates and N compounds. The hypothesis of a highly recalcitrant MO, produced by the fragments of charcoal in partial decomposition has been rejected, since they were found only into OLF, which has little importance in the TC content of soil. The stabilization of organic matter in these Ferralsols depends on a combination of abundant biomass input and the action of mechanisms to retard the mineralization of OM, such as a strong association with clay minerals.

Keywords: Tropical soils; Organic carbon,  $^{13}\text{C}$  NMR; Pyrolysis





# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Latossolos

Latossolos são solos típicos de países de clima tropical. No Brasil essa classe de solo abrange cerca de 40% do território nacional (ANDRADE et al., 2004), desenvolvendo-se a partir de diversos materiais de origem (exceto aqueles essencialmente quartzosos) e sob diferentes condições climáticas, relevo e vegetação. Ocupam cerca de 70% da área da Amazônia Legal brasileira (RODRIGUES, 1996), 46% da área dos Cerrados e 21% do Domínio Semi-árido (JACOMINE, 1996), onde são testemunhos na paisagem semi-árida de um clima mais úmido que o atual (SCHAEFER, 2001). Expressiva ainda é sua ocorrência no domínio dos Mares de Morros e Planalto das Araucárias (ALMEIDA, 1996).

Eles são formados através do longo e/ou intenso intemperismo de rochas e sedimentos (processo de ferralitização ou alitização), com concomitante concentração residual de minerais resistentes em todas as frações granulométricas. A fração argila é dominada por caulinitas, óxidos<sup>1</sup> de Fe (goethita e hematita) e óxidos de Al (gibbsita). Enquanto na fração areia destacam-se: quartzo, muscovita e determinados óxidos (magnetita, maghemita, ilmenita) (KÄMPF; RESENDE; CURI, 1988; KER, 1997; SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008).

São muito profundos, homogêneos e bem drenados com transições entre horizontes usualmente difusas ou graduais. Na maioria dos casos, o horizonte diagnóstico (B latossólico - Bw) tem cores vivas e estrutura granular forte, muito pequena a pequena, além de consistência friável (EMBRAPA, 2006). Latossolos, apesar de derivarem de uma ampla variedade de materiais de origem, possuem essencialmente uma estrutura granular típica. Isto ocorre devido ao prevaecimento dos processos de ferralitização ou alitização e à intensa pedoturbação (SCHAEFER, 2001).

Solos similares aos Latossolos como definidos pelo Sistema Brasileiro de Classificação de solos – SiBCS (EMBRAPA, 2006) são via de regra classificados como *Ferralsols* e *Oxisols* pela *World Reference Base for Soil Resource* (WRB) (FAO, 2006) e *Soil Taxonomy* (ESTADOS UNIDOS, 1999), respectivamente.

---

<sup>1</sup> O termo óxidos utilizado neste documento compreende óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos.

Em geral, Latossolos ocorrem em paisagens estáveis e antigas que podem datar do período Terciário (KER, 1997; SCHAEFER, 2001). Tais paisagens têm experimentado diferentes episódios climáticos, cada qual, com seus específicos ciclos de pedogênese e erosão. Portanto, muitos Latossolos são policíclicos (KÄMPF; RESENDE; CURI, 1988; MUGGLER; BUURMAN; VAN DOESBURG, 2007). Recente registro de sua história é a presença frequente de fragmentos macroscópicos de carvão no *solum*, que representam vestígios de paleoincêndios no Holoceno (SANFORD et al., 1985; PESSENDA et al., 1996; 2004).

Devido ao intenso grau de intemperismo, os Latossolos comumente têm baixas reservas de nutrientes, são ácidos, distróficos e, frequentemente, saturados por  $Al^{3+}$  trocável. O conteúdo de carbono total (CT) varia amplamente entre os indivíduos desta classe de solo e pode depender do ambiente onde se encontram no presente e do manejo adotado (ANDRADE et al., 2004).

Em virtude de seus espessos *sofa* e ampla ocorrência no planeta (cerca de 175 milhões de hectares), os estoques de carbono (C) em Latossolos representam uma significativa porção da reserva deste elemento no ambiente terrestre. Eswaran; van de Berger e Reich (1993) estimaram em cerca de 120 Pg (1 pentagrama =  $10^{15}$  g) o estoque de CT em Oxisols do planeta, até a profundidade de 1 metro. O real valor é com certeza bem maior, porque na estimativa não foram incluídas:

- 1) Profundidade de enraizamento total, que pode atingir vários metros;
- 2) Serapilheira e
- 3) Formas de carbono refratárias (carvões vegetais, por exemplo), que não são determinadas através de métodos clássicos de oxidação por via úmida.

Para se ter uma estimativa da quantidade de C armazenada em Latossolos brasileiros, Andrade et al. (2004) calcularam seu estoque nos horizontes A e B de diferentes classes e distintas regiões fisiográficas e concluíram que: (i) as reservas de CT nos horizontes A e B variam entre 6 e 30  $kg\ m^{-2}$  e 9 e 16  $kg\ m^{-2}$ , respectivamente, e que (ii) os estoques de C foram marcadamente influenciados pelo clima regional, tipo de vegetação e manejo.

## 1.2 Latossolos com horizonte A húmico

É bem conhecido que a combinação de altas temperaturas e favorável umidade do solo nos trópicos úmidos leva ao aumento nas taxas de decomposição da matéria orgânica (SOMBROEK; NACHTERGAELE; HEBEL, 1993; TIESSEN; CUEVAS; CHACON, 1994). Entretanto, solos tropicais e subtropicais bem drenados e bastante intemperizados com elevados teores de C orgânico (CO) em profundidade têm sido reportados nas regiões Sudeste e Sul do Brasil, com algumas ocorrências na região Nordeste (QUEIROZ NETO; CASTRO, 1974; VOLKOFF et al., 1978; LEPSCH; BUOL, 1988; FONTES; WEED; BOWEN, 1992; SILVA; VIDAL TORRADO, 1999).

Esses solos, denominados Latossolos com horizonte A húmico (LH) pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (EMBRAPA, 2006) (ou de Umbric Ferralsols, conforme o WRB) cobrem cerca de 144.000 km<sup>2</sup> de remanescentes de paisagem no território brasileiro e 258.400 km<sup>2</sup> no mundo (FAO, 1971-1981). Apresentam características morfológicas singulares, tais como: horizonte A espesso, escuro e rico em CO em profundidade; textura na maioria dos casos argilosa a muito argilosa e, comumente, quantidades significativas de fragmentos de carvão visíveis a olho nú distribuídos ao longo do solo (SILVA; VIDAL TORRADO, 1999).

O horizonte A húmico é definido pelo SiBCS (EMBRAPA, 2006) como um horizonte mineral superficial com valor e croma  $\leq 4$ , saturação por bases (Valor V) inferior a 65% e apresentando espessura e teor de CO dentro de limites específicos, como:

- 1) Espessura mínima de 18 cm, ou mais que 1/3 da espessura do *solum* (A+B) se este tiver menos que 75 cm; ou mais de 25 cm se o *solum* tiver mais de 75 cm. Em caso de presença de contato lítico, horizonte petrocálcico ou duripã, imediatamente abaixo do horizonte A, este deve ter pelo menos 10 cm de espessura;
- 2) Teor de CO inferior ao limite mínimo para caracteriza o horizonte hístico (< 80 g kg<sup>-1</sup> de CO na terra fina) e
- 3) Teor total de CO igual ou superior ao obtido pela seguinte eq. (1.1):

$$\sum (CO \cdot L) \geq 60 + (0,1 \cdot X\text{-argila}) \quad (1.1)$$

Onde o CO expressa o teor de C orgânico determinado por via úmida com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) de subhorizontes A em  $g\ kg^{-1}$ , L corresponde à espessura de subhorizontes A, em dm; e X-argila à média ponderada de argila em  $g\ kg^{-1}$ , do horizonte A, incluindo subhorizontes. Além dos Latossolos, o horizonte A húmico pode encontra-se associado aos Cambissolos, Gleissolos, Neossolos e Nitossolos, em diferentes níveis categóricos (subordem a subgrupo) (EMBRAPA, 2006).

O primeiro registro histórico dos LH no Brasil foi realizado em 1958, durante a execução dos Levantamentos de Solos do Estado do Rio de Janeiro e do Distrito Federal, aonde foram inicialmente chamados Latosols Preto Amarelos (BRASIL, 1958). Posteriormente, solos bastante semelhantes a esses Latossolos foram reconhecidos nos Levantamentos pedológicos dos Estados de São Paulo (BRASIL, 1960), Minas Gerais (BRASIL, 1962; 1970) e Bahia (BRASIL, 1973); e demais Levantamentos de outros estados brasileiros, incluindo áreas subúmidas. Na primeira edição do SiBCS (EMBRAPA, 1999), aqueles Latossolos com escuro e espesso horizonte A, com elevados teores de CO em profundidade, foram adjetivados de húmicos, no quarto nível categórico (subgrupos), classificação que persiste até a atual edição do SiBCS (EMBRAPA, 2006).

Semelhantes à Terra Preta de Índio (*Terra Preta Anthrosols*), os LH têm horizontes superficiais escuros e espessos, com importantes reservas de CO e presença de fragmentos de carvão. Seus processos de formação, propriedades químicas e ambientes de ocorrência, entretanto, são bastante diferentes. Enquanto a Terra Preta de Índio tem sido formada essencialmente sob influência humana com distribuição vertical e horizontal irregular no conteúdo de CO, altos conteúdos de fósforo (P) ( $200\text{-}400\ mg\ kg^{-1}$ ) e capacidade de troca de cátions dominada por  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  (NOVOTNY et al., 2009); os LH são um fenômeno natural (fragmentos de carvão não estão associadas com artefatos líticos ou pedaços de cerâmica), frequentemente ocorrem na posição de topo de vertentes, têm diminuição gradual no conteúdo de C em profundidade e em direção aos solos circundoadjacentes, baixas concentrações de P e complexo de troca via de regra dominado por  $Al^{3+}$  (KER, 1997).

Alguns aspectos da gênese do horizonte espesso e rico em CO (A húmico) em Latossolos brasileiros não estão completamente entendidos ainda. A maioria dos autores sugere que ele pode ser resultado da acumulação de matéria orgânica sob diferentes circunstâncias no passado, dos quais seriam remanescentes ainda preservados em paisagens estáveis, combinado com a proteção da matéria orgânica por minerais da fração argila, elevada acidez, alta saturação por alumínio no complexo sortivo e um clima relativamente mais frio (QUEIROZ NETO; CASTRO, 1974; LEPSCH; BUOL, 1988; KER 1997; BUOL; ESWARAN, 2000).

Adicionalmente, Silva e Vidal Torrado (1999) sugerem que o horizonte rico em húmus poderia ser resultado também da adição em superfície de materiais carbonizados, que foram posteriormente alterados com o passar do tempo e redistribuídos no solo através da atividade biológica.

De longe, os Latossolos com horizonte A húmico têm sido pouco investigados, e os escassos estudos existentes são restritos à usual caracterização e classificação dos perfis de solos e ao cálculo de estoques de C. É esperado que estudos de atributos morfológicos, físicos, químicos e mineralógicos, combinados com investigações detalhadas da matéria orgânica do solo, poderão elucidar aspectos de sua gênese e de sua preservação no ambiente.

Diante do desafio de estudar em detalhe a fração orgânica do horizonte A húmico de Latossolos e também para deixar o leitor familiarizado com alguns termos que são empregados neste documento, segue uma breve explanação sobre a matéria orgânica do solo (MOS). Revisões mais completas sobre a MOS são apresentada por Stevenson (1994), Piccolo (2002), Canellas e Santos (2005) e Santos et al. (2008).

### **1.3 Matéria orgânica do solo**

A matéria orgânica do solo (MOS) consiste do arranjo de compostos orgânicos (formados principalmente por C, H, O, N, P e S) em estádios diferentes de decomposição e grau de associação com a matriz mineral (CHRISTENSEN, 1996). Ela abrange detritos de plantas frescos e seus produtos de decomposição (fontes primárias), resíduos de animais e microrganismos dos solos (fontes secundárias), matéria orgânica dissolvida, exudatos de raízes, substâncias húmicas, black carbon,

etc. (ZECH et al., 1997). Esses componentes não são estáveis e possuem uma dinâmica própria no solo, o que aumenta ainda mais a complexidade da MOS. Raízes e animais vivos que podem ser separados através de peneiramento e catação não são considerados partes da MOS, da mesma forma que a vegetação sobrejacente que o solo pode sustentar.

Substâncias húmicas (SH) são compostos heterogêneos de relativo pequeno peso molecular, que se organizam numa conformação supramolecular através de ligações fracas, tais como interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio (PICCOLO, 2002). São formadas através de reações bioquímicas durante a decomposição e transformação de plantas e resíduos de microrganismos (processo denominado de humificação). Ligninas e seus subprodutos de transformação, tão bem quanto carboidratos, cutinas, proteínas, lipídios e partículas de carvão são importantes componentes que tomam parte neste processo (IHSS, acessado em maio de 2009). As SH são largamente encontradas em corpos d'água, sedimentos e solos, onde podem compor a maior parte da matéria orgânica (PICCOLO, 2002). Podem ser divididas, operacionalmente, de acordo com a solubilidade em meio alcalino ou ácido em:

- 1) Ácidos húmicos (AH),
- 2) Ácidos fúlvicos (AF) e
- 3) Humina.

Os AH e AF são extraídos do solo com uso de solução alcalina diluída (NaOH, por exemplo). Ácidos húmicos são insolúveis em condições de pH baixo (1,0 - 2,0) e precipitam-se quando acrescentado um ácido forte à solução alcalina. Os ácidos fúlvicos são solúveis em todas as faixas de pH (ou a fração que permanece solúvel quando o extrato alcalino é ajustado para pH baixo). A humina, finalmente, corresponde a fração das SH que não é solúvel em água em qualquer valor de pH (PICCOLO, 2002).

*Black carbon* (BC), outro componente da MOS, corresponde aos produtos da queima incompleta da biomassa e combustíveis fósseis (HAMMES et al., 2007). Constitui um *continuum*, variando de componentes altamente aromáticos até materiais de plantas fracamente carbonizados (KNICKER, 2007). Seus compostos condensados estão entre os materiais mais recalcitrantes largamente distribuídos nos ambientes terrestres e aquáticos e, portanto, são importantes componentes do ciclo global de C.

Vale destacar que, a cada ano de 2 a 4 milhões de km<sup>2</sup> de terras são queimadas no mundo, produzindo cerca de 50-270 Tg de *black carbon* (1 Teragrama = 10<sup>12</sup> g) (KUHNBUSCH; CRUTZEN, 1996). A maior parte do BC produzido permanece no local de formação, sendo enterrado no solo com o passar de muitos anos. Seu conteúdo no solo varia de 2 a 8% do C orgânico, mas pode atingir 35% na Terra Preta de Índio (GLASER et al., 1998) ou ainda 45% em alguns solos chernozêmicos da Alemanha (SCHMIDT et al., 1999). Estimativas do conteúdo de BC no solo são bastante problemáticas (HAMMES et al., 2007; KNICKER, 2007), pois seu teor numa mesma amostra analisada por diferentes métodos varia enormemente (fator de 500) (SCHMIDT et al., 2001). Essas discrepâncias são em virtude de:

- 1) Ausência de uma definição comum ao chamado BC,
- 2) Ao fato que diferentes métodos de quantificação cobrem intervalos diferentes dos componentes do BC (KNICKER, 2007), e
- 3) A maioria dos métodos não distinguir BC em avançado estado de decomposição do material orgânico humificado.

A MOS desempenha relevante papel no equilíbrio de vários reservatórios de C terrestre, haja vista que os solos acumulam cerca de 1.580 Pg de C, quantidade três vezes superior àquela armazenada na vegetação e, aproximadamente, o dobro da contida na atmosfera (ESWARAN; VAN DE BERGER; REICH, 1993).

Em solos fortemente intemperizados dos trópicos, dominados por argilas de atividade baixa, a MOS desempenha função chave na produtividade agrícola, pois representa uma grande reserva e fonte de nutrientes para os vegetais (notoriamente N, P e S); e também influencia pH e agregação do solo (GOLCHIN; BALDOCK; OADES, 1997; ZECH et al., 1997). Além disso, a MOS pode complexar elementos tóxicos e pesticidas, reduzindo o potencial de danos destes no ambiente.

A estabilização da matéria orgânica no solo, que diminui sua perda por oxidação, lixiviação e erosão, é influenciada por processos físicos, químicos e biológicos (SOLLINS; HOMANN; CALDWELL, 1996). Particularmente nos Latossolos, a combinação de relevo plano a ligeiramente ondulado (onde ocorrem frequentemente) com a estrutura granular típica muito estável; reduzem as perdas de C orgânico por erosão e lixiviação.



Os conteúdos da matéria orgânica no solo são, em geral, influenciados por três mecanismos de preservação (SKJEMSTAD et al., 1996; SOLLINS; HOMANN; CALDWELL, 1996; ZECH et al., 1997):

- 1) Recalcitrância química de compostos derivados ou formados,
- 2) Sorção da matéria orgânica a superfícies de minerais de argilas e
- 3) Oclusão de compostos orgânicos no interior de agregados e microporos.

A recalcitrância compreende as características moleculares dos materiais orgânicos, incluindo composição elementar (relação C/N), presença de grupos funcionais e conformação (SOLLINS; HOMANN; CALDWELL, 1996). Compostos orgânicos recalcitrantes podem se acumular no solo basicamente por dois modos:

- 1) Seleção microbiológica através da biodecomposição de compostos mais facilmente degradáveis, tais como carboidratos e proteínas, com relativa acumulação dos mais resistentes e
- 2) Reações de condensação abióticas que aumentam a complexidade das estruturas orgânicas, como, por exemplo, a formação de BC durante incêndios (OADES, 1988; KRULL; BALDOCK; SKJEMSTAD, 2003).

A sorção de compostos orgânicos por minerais de argilas é outro modo de estabilizar a matéria orgânica, desde que filossilicatos e óxidos providenciam vasta área para ligações físico-químicas. A quantidade de MOS ligada às argilas e o tempo de ciclagem desta aumentam com a superfície de exposição dos minerais (WATTEL-KOEKKOEK et al., 2001). Principais ligações entre a MOS e óxidos de Fe e Al são: (i) atrações eletrostáticas, (ii) pontes de hidrogênio e (iii) troca de ligantes (OADES; GILMAN; UEHARA, 1989). Ainda com relação à sorção da MOS, Fontes; Weed e Bowen (1992) observaram forte interação entre extratos orgânicos (ácidos húmicos) e goethitas microcristalinas em LH do nordeste do Brasil, sugerindo mecanismo de ligação entre grupamentos carboxílicos desses ácidos com hidroxilas do mineral. Em solos fortemente ácidos, outros mecanismos de sorção incluem cátions polivalentes, como o  $Al^{3+}$ , que se ligam a compostos de cargas negativas (OADES, 1988). Segundo Buurman (1984), tais ligações podem ter um forte efeito estabilizante em complexos Al-orgânicos.

Quando localizada no interior de microporos ou oclusa em agregados, a MOS pode ser fisicamente isolada dos microrganismos e enzimas extracelulares (MAYER, 1994). Alguns microporos (ultramicroporos com diâmetro  $< 0,01 \mu\text{m}$ ) são tão pequenos que excluem a maioria dos microrganismos em razão do tamanho. Em camadas profundas do solo, a difusão de oxigênio é também restrita nos microporos ou estes podem estar desconectados, o que restringe ainda mais a ação de microrganismos aeróbios. Esse mecanismo parece ser particularmente importante em Latossolos, que têm profundos *sofa* e possuem estrutura granular típica no horizonte B. De acordo com Kilbertus (1980), as bactérias dos solos são exclusivamente encontradas em poros com diâmetro de no mínimo três vezes o seu tamanho.

#### 1.4 Estrutura da tese

Esta tese está organizada em cinco capítulos. Após a introdução geral ao tema (capítulo 1), os procedimentos de seleção dos perfis de solos, sua caracterização morfológica, física, química e mineralógica, além de classificação conforme o SiBCS (EMBRAPA, 2006) são abordados no capítulo 2, com a finalidade de providenciar uma visão ampla (background) dos principais atributos dos solos estudados.

O terceiro e quarto capítulos tratam sobre o cerne do presente estudo, pois detalham a natureza química da matéria orgânica do solo (MOS) através de técnicas analíticas complementares (RMN de  $^{13}\text{C}$  e Pirólise CG/EM). No terceiro capítulo, a ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) foi empregada para revelar a proporção relativa dos grupos funcionais de carbono de amostras de ácidos húmicos extraídas do horizonte húmico conforme protocolo tradicional da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS – *International Humic Substance Society*).

No quarto capítulo, a pirólise associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM) foi utilizada para fornecer informação mais detalhada sobre a composição e estrutura da MOS (frações leves, extrato alcalino e humina).

No quinto capítulo, finalmente, todos os dados são integrados para explicar aspectos da gênese e natural preservação da MOS do horizonte A húmico de Latossolos no ambiente tropical e subtropical.

## Referências

- ALMEIDA, J.A. Solos dos pampas. In: ALVAREZ, V.H.V.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. (Ed.). **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: SBCS; UFV, 1996. p. 298-306.
- ANDRADE, F.V.; SCHAEFER, C.E.G.R.; CORREA, M.L.T.; MENDONÇA, E.S. Carbon stocks in Brazilian Latosols (Oxisols) from different morphoclimatic regions and management systems **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n. 15/16, p. 2125-2136, 2004.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Serviço Nacional de Levantamento de Pesquisas Agronômicas. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio de Janeiro e Distrito Federal**. Rio de Janeiro, 1958. 350 p. (Boletim, 11).
- \_\_\_\_\_. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo**. Rio de Janeiro: Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, Comissão de Solos, 1960. 634 p. (SNPA, Boletim 12).
- \_\_\_\_\_. Comissão de Solos. **Levantamento de reconhecimento de solos da região sob influência do reservatório de Furnas**. Rio de Janeiro: Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, 1962. 462 p. (SNPA. Boletim, 13).
- \_\_\_\_\_. Escritório de Pesquisas e Experimentação. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. **Levantamento exploratório dos solos da região de influência da Companhia Vale do Rio Doce**. Rio de Janeiro, 1970. 148 p. (Boletim Técnico, 13).
- \_\_\_\_\_. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. **Estudo expedito de solos nas partes central e sul do Estado da Bahia, para fins de classificação, correlação e legenda preliminar**. Recife, 1973. 110 p. (DNPEA. Boletim SUDENE. Série Pedológica, 17).
- BUOL, S.W.; ESWARAN, H. Oxisols. **Advances in Agronomy**, New York, v. 68, p. 151-195, 2000.
- BUURMAN, P. **Podzols**. Stroudsburg: Benchmark, 1984. 175 p. (Papers in Soil Science, 3)
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campo dos Goytacazes, 2005. 309p. Disponível em: <<http://www.uenf.br/Uenf/Pages/CCTA/Lsol/>>. Acesso em: 20 maio 2009.
- CHRISTENSEN, B.T. Carbon in primary and secondary organomineral complexes. In: CARTER, M. R.; STEWART, B.A. (Ed.). **Structure and organic matter storage in agricultural soils**. Boca Raton: Lewis Publ., 1996. p. 97-165.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

\_\_\_\_\_. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

ESWARAN, H.; VAN DE BERG, E.; REICH, P. Organic carbon in soils of the world. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 57, p. 192-194, 1993.

ESTADOS UNIDOS, Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil taxonomy**: a basic system of soil classification for making and interpreting soil survey. 2<sup>nd</sup> ed. Washington, 1999. 869 p. (USDA, Agriculture Handbook, 436).

FAO. **Soil map of the world**. Escala 1:5.000.000. Paris: UNESCO, 1971-1981. 10 v.

\_\_\_\_\_. **World reference base for soil resources**. Rome: FAO, 2006. 2<sup>nd</sup> ed. 145 p. (World Soil Resources Reports, 103).

FONTES, M.R.; WEED, S. B.; BOWEN, L.H. Association of microcrystalline goethite and humic acid in some oxisols from Brazil **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 982-990, 1992.

GLASER, B.W.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 29, p. 811-819, 1998.

GOLCHIN, A.; BALDOCK, J.A.; OADES, J.M. A model linking organic matter decomposition, chemistry and aggregate dynamics. In: LAL, R.; KIMBLE, J.M.; FOLLETT, R.F.; STEWART, B.A. (Ed.). **Soil processes and the carbon cycle**. Boca Raton: CRC Press, 1997. p. 245-266.

HAMMES, K.; SCHMIDT, M. W.I.; SMERNIK, R.J.; CURRIE, L.A.; BALL, W.P.; NGUYEN, T.H.; LOUCHOUARN, P.; HOUEL, S.; GUSTAFSSON, O.; ELMQUIST, M.; CORNELISSEN, G.; SKJEMSTAD, J.O.; MASIELLO, C.A.; SONG, J.; PENG, P.; MITRA, S.; DUNN, J.C.; HATCHER, P.G.; HOCKADAY, W.C.; SMITH, D.M.; HARTKOPF-FRODER, C.; BÖHMER, A.; LÜER, B.; HUEBERT, B. J.; AMELUNG, W.; BRODOWSKI, S.; HUANG, L.; ZHANG, W.; GSCHWEND, P.M.; FLORES CERVANTES, D.X.; LARGEAU, C.; ROUZAUD, J.N.; RUMPEL, C.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; RODIONOV, A.; GONZALEZ VILA, F.J.; GONZALEZ PEREZ, J.A.; LA ROSA, J.M.; MANNING, D.A.C.; LÓPEZ CAPÉL, E.; DING, L. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere, **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 21, p. 1-8, 2007.

INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. **What are humic substances?**

Disponível em: <<http://ihss.gatech.edu/ihss2/whatarehs.html>>. Acesso em: 20 maio 2009.

JACOMINE, P.K.T. Solos sob caatingas: características e uso agrícola. In: ALVAREZ, V.H.V.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. (Ed.). **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: SBCS; UFV, 1996. p. 95-112.

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

KER, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 5, p. 17-40, 1997.

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

KNICKER, H. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 85, p. 91-118, 2007.

KRULL, E.S.; BALDOCK, J.A.; SKJEMSTAD, J.O. Importance of mechanisms and processes of the stabilization of soil organic matter for modeling carbon turnover Functional **Plant Biology**, Stuttgart, v.30, p. 207-222, 2003.

KUHLBUSCH, T.A.; CRUTZEN, P.J. Black carbon, the global carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. In: LEVINE, J.S. (Ed.). **Biomass burning and global change**. Cambridge: The MITT Press, 1996. chap. 16, p. 160-169.

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

MAYER, L.M. Relations between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 114, p. 347-363, 1994

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

NOVOTNY, E.H.; BONAGAMBA, T.J.; AZEVEDO, E.R.; HAYES, M.H.B. Solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance characterization of humic acids extracted from Amazonian dark earths (Terra Preta de Índio) In: WOODS, W. I.; TEIXEIRA, W.G.; LEHMANN, J.; STEINER, C.; WINKLERPRINS, A.; REBELLATO, L. (Ed.). **Amazonian dark earths: wim sombroek's vision**. Amsterdam: Springer, 2009. p. 373-391.

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

OADES, J.M.; GILMAN, G.P.; UEHARA, G. Interactions of soil organic matter and variable-charge clays In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. (Ed.). **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: NIFTAL Project, 1989. p. 69-95.

PESSENDA, L.C.R.; ARAVENA, R.; MELFI, A.J.; BOULET, R. The use of carbon isotopes ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in Central Brazil. **Radiocarbon** New Haven, v. 38, n. 2, p. 1991-201, 1996.

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

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

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

RODRIGUES, T.E. Solos da Amazônia. In: ALVAREZ, V.H.V.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. (Ed.). **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: SBCS; UFV, 1996. p. 16-60.

SANFORD, R.L.; SALDARRIAGA, J.; CLARK, E.K.; UHL, C.; HERRERA, R. Amazon rain-forest fires. **Science**, Washington, v. 227, p. 53-55, 1985.

SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. 654 p.

SCHAEFER, C.E.R. Brazilian Latosols and their B horizon microstructure as long-term biotic constructs **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 39, p. 909-926, 2001.

SCHAEFER, C.E.R.; FABRIS, J.C.; KER, J.C. Minerals in the clay fraction of the brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, London, v. 43, p. 1-18, 2008.

SCHMIDT, M.W.I.; SKJEMSTAD, J.O.; GHERT, E.; KÖGEL KNABNER, I. Charred organic carbon in German chernozemic soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 50, p. 351-365, 1999.

SCHMIDT, M.W.I.; SKJEMSTAD, J.O.; CZIMCZIK, C.I.; GLASER, G.; PRENTICE, K.M.; GELINAS, Y.; KULHBUSCH, T.A.J. Comparative analysis of black carbon in soils. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 15, n. 1, p. 163-167, 2001.

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

SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; MUCCLURE, S.G. The chemistry and nature of protected carbon in soil **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 34, p. 251-271, 1996.

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

SOMBROEK, W.G.; NACHTERGAELE, F.O.; HEBEL, A. Amounts, dynamics and sequestering of carbon in tropical and subtropical soils. **Ambio**, Stockholm, v. 22, p. 417-426, 1993.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley, 1994. 496 p.

TIESSEN, H.; CUEVAS, E.; CHACON, P. The role of soil organic matter stability in soil fertility and agricultural potential **Nature**, London, v. 371, p. 783-785, 1994.

VOLKOFF, B.; FLEXOR, J.M.; SANTA ISABEL, L.; SANTA ISABEL, M. Natureza do húmus nos Latossolos distróficos da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 2, p. 59-63, 1978.

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

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

## 2 ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DE LATOSSOLOS COM HORIZONTE A HÚMICO E SUAS RELAÇÕES COM O CARBONO OXIDÁVEL

### Resumo

A ocorrência de Latossolos com horizonte superficial escuro, espesso e rico em carbono orgânico (CO) nos Trópicos Úmidos é um paradoxo, desde que os processos de decomposição da matéria orgânica são bastante eficientes nesse ambiente. Apesar disso, essa classe de solos denominada de Latossolos com horizonte A húmico (LH), tem sido largamente registrada no Brasil. Aspectos da gênese e do significado paleoambiental desses LH aguardam ainda por um melhor entendimento. Neste capítulo, oito pedons foram selecionados sob diferentes tipos de vegetação (Floresta subtropical, Floresta Tropical de altitude, Cerrado e Floresta subcaducifólia) e os seus atributos macromorfológicos, físicos, químicos e mineralógicos estudados com a finalidade de encontrar atributos do solo que ajudem a explicar a preservação de C. Os LH estudados variam de argilosos a muito argilosos e a maioria deles possuem fragmentos de carvão dispersos na matriz do solo. Caulinita é o principal mineral da fração argila nos horizontes A e B, seguido por gibbsita e pequena ocorrência de vermiculita com hidroxientrecamada, identificada no Latossolo Vermelho Distroférrico de Xanxerê-SC e no Latossolo Bruno Ácrico de Guarapuava-PR. Independente do material de origem, esses solos são fortemente ácidos, distróficos e têm uma elevada saturação por alumínio. Os teores de carbono total (CT) no horizonte A húmico variam de 5,4 a 100,7 g kg<sup>-1</sup>. Carbono oxidado por dicromato de potássio perfaz em média 75% do CT nos espessos horizontes A, enquanto que o carbono não oxidável com dicromato, que inclui formas de C recalcitrantes (carvões), contribui para os restantes 25% do CT. Os conteúdos de C foram independentes da maioria das variáveis do solo empregadas, exceto pelo alumínio extraído com oxalato de amônio ácido, que individualmente explica 70% (P<0,001) da variabilidade de CT no horizonte A húmico. O teor de argila não foi um bom estimador do conteúdo de CT e de outras formas de C estudadas, como também não foram: densidade do solo, Al<sup>3+</sup> trocável, saturação por Al, capacidade de troca de cátions efetiva e outros parâmetros obtidos por extrações seletivas. Os fragmentos de carvão dispersos na matriz do solo sugerem que, ao lado de outros fatores de formação, os incêndios podem ter desempenhado um importante papel na pedogênese de alguns desses LH brasileiros. Interações entre materiais orgânicos e minerais pobremente cristalinos, como indicado pelo Al extraído com oxalato de amônio ácido, apresentam-se como um dos mecanismos de proteção de carbono.

Palavras-chave: Solos tropicais; Caracterização de solos; Carbono orgânico; Carvão vegetal



## Abstract

Occurrence of Ferralsols with dark, thick epipedons rich in organic carbon (OC) in humid Tropical areas is a paradox since the processes of decomposition of organic matter are very efficient in these environments. Although, a soil class with these characteristics, termed Umbric Ferralsols have been widely reported in Brazil. Both the genesis and the paleoenvironmental significance of these Ferralsols are still waiting for a better understanding. In this chapter, eight pedons were selected under different types of vegetation (Subtropical forest, Tropical forest, Cerrado, and Subcaducifolia forest) and their macromorphological, physical, chemical, and mineralogical attributes were studied in order to find soil characteristics which should explain the preservation of C. The Umbric Ferralsols studied range from clayey to heavy clayey and most profiles have macroscopic charcoal fragments scattered in the soil matrix. Kaolinites are the main clay minerals identified in A and B horizons of all soils, with minor occurrence of gibbsite in the most of pedons and of vermiculite in the profiles derived from basalt (Xanxerê-SC and Guarapuava-PR). Regardless of parent material, these soils are strongly acidic, dystrophic and have a high  $Al^{3+}$  saturation. Total carbon (TC) ranges from  $5,4 \text{ g kg}^{-1}$  to  $100,7 \text{ g kg}^{-1}$  in the umbric epipedon. Dichromate-oxidable organic carbon amounts to nearly 75% of TC in the thick A horizons, while non-oxidable C, which includes recalcitrant C (e.g., charcoal), contributes to the remaining 25% of TC. Carbon contents were independent of most of the soil variables employed, except for oxalate-extractable Al, which individually explained 69% ( $P < 0,001$ ) of the variability of TC in the umbric horizon. Clay content was not a good predictor for TC and for other C forms studied, and neither were bulk density, exchangeable  $Al^{3+}$ , Al saturation, ECEC, and other parameters obtained by selective extraction. Macroscopic charcoal scattered in the soil matrix suggests that, besides other soil formation factors, fire has played an important role in the pedogenesis of some Brazilian Umbric Ferralsols. Interactions between organic matter and poorly crystalline minerals, as indicated by oxalate-extractable Al, appear to be one of the protection mechanisms of carbon.

Keywords: Tropical soils; Soil characterization; Organic carbon; Charcoals

## 2.1 Introdução

A entrada de carbono (C) nos solos é realizada, sobretudo, através da deposição da biomassa de vegetais e animais, enquanto que sua perda advém principalmente da emissão de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e metano ( $CH_4$ ) devido à decomposição natural. As emissões de  $CO_2$  no campo podem ser aumentadas substancialmente em curto período de tempo pela intervenção humana através do desmatamento e de mudança do uso da terra. Além disso, os processos de erosão e de lixiviação de compostos orgânicos dissolvidos, que também resultam na perda de carbono no solo, podem ser maximizados pela ação humana.

Nos trópicos úmidos, enormes quantidades de biomassa são produzidas anualmente pela vegetação, entretanto em virtude de altas temperaturas, precipitações pluviais abundantes e erosão, há concomitantemente nesses ecossistemas, grandes perdas de C (SOMBROEK; NACHTERGAELE; HEBEL, 1993). Portanto, os conteúdos de C em solos de mesma ordem e não cultivados (sem interferência antrópica) dos trópicos tendem a ser semelhantes àqueles de zonas de clima temperado (GREENLAND; WILD; ADAMS, 1992). De acordo com Sollins, Homann e Caldwell (1996) o carbono orgânico (CO) do solo pode ser estabilizado, como já visto, através de três mecanismos gerais:

- (i) Recalcitrância herdada;
- (ii) Adsorção por minerais e
- (iii) Proteção física.

A recalcitrância está relacionada à estrutura química dos compostos orgânicos e, na maioria das vezes, está associada com a proporção de compostos aromáticos ou alifáticos da matéria orgânica do solo (MOS). Ela pode ser aumentada (temporariamente) pela elevação da relação C/N ou outros obstáculos químicos à plena atividade microbiana. Interações de compostos orgânicos com cátions ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Ca^{2+}$ ) ou com minerais da fração argila podem promover também proteção contra a decomposição microbiana. Proteção física ocorre no interior de microporos e agregados, onde a difusão de oxigênio e a acessibilidade de microrganismos e, ou, exoenzimas podem ser restritas. Um alto conteúdo de C em solos pode ser o resultado da sinergia entre esses fatores estabilizantes.

Latossolos com horizonte A húmico, doravante denominados Latossolos húmicos (LH), contêm expressivo conteúdo de matéria orgânica, mesmo sobre condições predominantemente adversas dos trópicos e subtropicais úmidos, e ocupam uma área de 144.000 km<sup>2</sup> no território brasileiro (FAO, 1971-1981), equivalente ao tamanho do Estado do Ceará. São identificados pelo horizonte mineral superficial espesso (A húmico), de cores escuras (valor e croma  $\leq 4$ ), com significativo conteúdo de CO, associado ao horizonte B latossólico (Bw) em posição diagnóstica para a ordem dos Latossolos (EMBRAPA, 2006).

O horizonte A húmico pode também ser encontrado em outras classes de solos, além dos Latossolos, contudo se destaca quando associado a este último pela grande espessura, comumente superior a 60 cm (KER, 1997), podendo alcançar 300 cm (OLIVEIRA; MENK, 1999).

A gênese e o significado paleoambiental dessa classe de Latossolos não são ainda completamente entendidos. A maioria dos autores sugere que são relictos na paisagem de um clima favorável à acumulação de MOS no passado, com preservação de compostos orgânicos relacionada a diversos fatores intrínsecos ao solo e ambientais (QUEIROZ NETO; CASTRO, 1974; LEPSCH; BUOL, 1988; KER 1997; BUOL; ESWARAN, 2000; CALEGARI, 2008) como:

- (i) Elevada acidez;
- (ii) Baixa saturação por bases;
- (iii) Clima relativamente frio de altitude;
- (iv) Estabilidade de superfícies geomórficas e
- (v) Formação de complexos organominerais.

Por outro lado, Silva e Vidal Torrado (1999) sugerem que o horizonte rico em húmus poderia ser resultado também da deposição em superfície de material carbonizado (carvão), que foi subdividido em micropartículas e com o passar do tempo, redistribuído no solo por meio da atividade biológica. Carvões são materiais considerados resistentes à decomposição biológica e alteração química, e podem, portanto, residir nos solos por centenas ou milhares de anos (HAMMES et al., 2007). É atualmente aceito, entretanto, que na presença de oxigênio e favorável umidade parte dele sofre alguma degradação no solo (BIRD et al., 1999; KNICKER et al., 2008).

A abundância de fragmentos de carvão vegetal dispersos na matriz de alguns LH brasileiros sugere que ao lado de outros fatores de formação, a frequência de incêndios naturais tem transformado a matéria orgânica e, possivelmente, desempenhado papel importante na sua pedogênese, similar a solos chernozêmicos na Alemanha (SCHMIDT et al., 1999) e solos ricos em cinzas vulcânicas no Japão (SHINDO et al., 2004).

O estudo de Latossolos húmicos desperta interesse devido à significativa quantidade de CO acumulado (300 t/ha no primeiro 1 m), valor cinco vezes superior ao de outras classes de Latossolos (ANDRADE et al., 2004); ao potencial para estudos de reconstrução paleoambiental, já que muitos desses Latossolos são policíclicos (LEPSCH; BUOL, 1988; CALEGARI, 2008), registraram mudanças de clima no passado e têm carbono fóssil (carvão); e à escassez de informações a respeito da natureza química e dinâmica da matéria orgânica, supostamente estabilizada, e que contribui para manutenção do horizonte A húmico espesso no ambiente tropical.

O objetivo deste capítulo foi, portanto, caracterizar atributos gerais de oito pedons de Latossolos húmicos com a finalidade de encontrar aqueles (atributos) que possam se relacionar com a preservação de carbono.

## **2.2 Material e métodos**

### **2.2.1 Seleção dos pedons**

Os pedons estudados são representativos de três grupos de LH do Brasil definidos por Calegari (2008) (Figura 2.1). Esses agrupamentos foram estabelecidos a partir de uma análise estatística multivariada de um conjunto de 39 (trinta e nove) pedons. Os atributos considerados na análise estatística foram: clima, altitude, relevo, material de origem, conteúdo de argila, espessura do horizonte A, concentração de  $Al^{3+}$  trocável, concentração de  $Fe_2O_3$  no extrato sulfúrico, C orgânico, pH ( $H_2O$ ) e a relação molar  $SiO_2/Al_2O_3$ . Os grupos definidos foram os seguintes:

Grupo 1 – Latossolos Brunos (LB) e Latossolos Vermelhos (LV) em superfícies de cimeira da região Sul do Brasil, com os mais altos teores de C orgânico e de  $Fe_2O_3$ , A húmico menos espesso e mineralogia mais oxídica que os demais;

Grupo 2 – Latossolos Vermelho Amarelos (LVA) e Latossolos Amarelos (LA) em antigas superfícies geomórficas da região Sudeste, associados à vegetação e clima de altitude, com valores intermediários de C orgânico; e

Grupo 3 – LVA e LA com horizonte húmico mais espesso, encontrados nos níveis mais elevados de superfícies intermediárias (Depressão periférica paulista e Zona de tabuleiros costeiros no Nordeste), com os menores teores de C orgânico e mineralogia essencialmente caulinítica.

Baseados nesses agrupamentos, que representam os LH do Brasil, foram selecionados oito pedons sob diferentes tipos de vegetação nativa: floresta subtropical, floresta tropical de altitude, cerrado e floresta subcaducifolia.

De modo sucinto, as florestas subtropicais cobrem vastas áreas da região sul do Brasil, entre as latitudes 24° e 30° S, localizadas entre 1.000 e 1.400 m acima do nível do mar (DÜMIG et al., 2008). A vegetação é composta de árvores decíduas e coníferas, onde se destaca pelo porte arbóreo a espécie *Araucária angustifolia* (Bertol.) Kuntze (Pinheiro do Paraná), atualmente ameaçada de extinção. O clima preponderante é o subtropical (Cw) caracterizado por temperaturas inferiores a 18°C no inverno e elevada precipitação pluvial regularmente distribuída ao longo do ano. Sob a floresta subproprical, dois Latossolos húmicos típicos derivados de rochas basálticas da Formação Serra Geral (Cretáceo) (representantes do grupo 1) foram selecionados, um no município de Xanxerê-SC (LV) e outro em Guarapuava-PR (LB) (Tabela 2.1).



Figura 2.1 - Análise de agrupamento hierárquico de atributos físicos químicos e ambientais de 39 perfis de LH. 1 = Grupo 1, 2 = Grupo 2 e 3 = Grupo 3. LVA = Latossolo Vermelho-Amarelo; LA = Latossolo Amarelo; LB = Latossolo Bruno e LV = Latossolo Vermelho (modificado de Calegari, 2008). Retângulos na base demarcam os solos selecionados para estudo

A floresta tropical de altitude caracteriza-se pelas temperaturas amenas e elevada precipitação anual (>1.200 mm). Esta vegetação fora quase completamente destruída pelo avanço da ocupação humana (desmatamento e agricultura) no último século e apenas pequenas áreas remanescentes na paisagem ocorrem nas regiões NE e SE. Áreas ainda preservadas sob vegetação nativa foram escolhidas para estudo e três pedons (todos integrantes do grupo 2), derivados de rochas metamórficas (gnaisses ou charnokitos) fortemente intemperizadas pertencentes ao Pré-cambriano ou mais antigo período foram descritos e coletados. Um pedon em Machado-MG (LVA), outro em Nova Friburgo-RJ (LA) e um último em Manhuaçu-MG (LA).

O Cerrado, finalmente, cobre cerca de 2 milhões de km<sup>2</sup> do território nacional e é caracterizado por estações úmidas e secas bem definidas. A vegetação, menos densa quando comparada às coberturas vegetais anteriores, é composta em sua maioria por gramíneas, arbustos e árvores de relativo baixo porte (5 a 15 m) com troncos retorcidos e raízes profundas. Ocorrência de incêndios naturais nesse ambiente é comum, particularmente entre abril e setembro (estação seca) (ROSCOE et al., 2001). Além da grande área contínua do Centro-Oeste brasileiro, inúmeros refúgios (encraves) deste tipo de vegetação ocorrem em áreas de floresta no Sudeste do Brasil e também em regiões de caatinga no Nordeste (FAO, 1971-1981). Dois pedons foram escolhidos sob este tipo de vegetação, um LA em Campinas-SP (pertencente ao grupo 3) e um LV em Salinas-MG (membro do grupo 2).

Outro pedon (integrante do grupo 3) foi selecionado sob Floresta Subcaducifólia na região Nordeste (NE) (LA em Paudalho-PE). Este tipo de vegetação ocupa uma estreita área no NE entre a zona da mata úmida e a caatinga (sertão nordestino). Rochas sedimentares e sedimentos que datam do período Terciário (Formação Barreiras) compõem os principais materiais de origem dos solos desta área.

### **2.2.2 Áreas de estudo e amostragem**

A localização dos pedons, tipo de vegetação, altitude e clima dos sítios estudados, além de material de origem e classificação dos solos até o terceiro nível categórico conforme o SiBCS (EMBRAPA, 2006) encontram-se resumidos na Tabela 2.1. Os pedons selecionados localizam-se entre 7º e 27º de latitude sul.

Tabela 2.1 – Vegetação, localização, classificação dos solos, altitude (m), clima e material de origem das áreas onde os pedons foram amostrados

Vegetação	Local	Coordenadas	Solo <sup>1</sup>	Altitude	Clima <sup>2</sup>	Material de origem
Floresta Subtropical	Xanxerê (SC)	26°52'44" S 52°26'26" O	LVdf	810	Cfa	Basaltos
	Guarapuava (PR)	25°21'09" S 51°28'01" O	LBw	1080	Cfb	
Floresta Tropical de Altitude	Machado (MG)	21°38'07" S 45°56'16" O	LVAAd	1155	Cwb	Gnaisse-Migmatitos
	Nova Friburgo (RJ)	22°13'19" S 42°30'23" O	LAd	850	Cwb	Gnaisses
	Manhuaçu (MG)	20°15'04" S 42°10'36" O	LAd	895	Cwa	Charnokitos
Cerrado	Campinas (SP)	23°00'58" S 45°56'15" O	LAd	660	Cwa	Sedimentos <sup>3</sup>
	Salinas (MG)	16°16'16" S 42°58'50" O	LVd	910	Aw	Filito-Xistos
Floresta Subcaducifólia	Paudalho (PE)	07°51'41" S 35°12'21" O	LAd	180	As´	Sedimentos <sup>3</sup>

<sup>1</sup> LVAAd = Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico; LAd = Latossolo Amarelo distrófico; LBw = Latossolo Bruno ácrico, LVdf = Latossolo Vermelho distroférico e LVd = Latossolo Vermelho distrófico.

<sup>2</sup> Classificação climática de Köppen.

<sup>3</sup> Sedimentos Argiloarenosos.

Temperaturas e precipitações médias anuais dos locais selecionados, por seu turno, são apresentadas na Figura 2.2.

Trincheiras foram escavadas até 200 cm de profundidade em posições de topo ou terço superior de vertente, e os perfis foram morfologicamente descritos de acordo com Santos et al. (2005). Amostras adicionais foram coletadas com trado até 300 cm, nos casos em que o horizonte A húmico ultrapassou 150 cm de espessura (EMBRAPA, 2006). As amostras deformadas foram coletadas de todos os horizontes, desde aquele diagnóstico (Bw) até o horizonte superficial (A húmico).

As amostras de solos, coletadas por horizonte, foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas (malha de 2 mm) para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Fragmentos de rochas (cascalhos e calhaus), de carvão vegetal centimétricos e de raízes foram removidos. A TFSA representa 96 a 100% da massa dos solos.

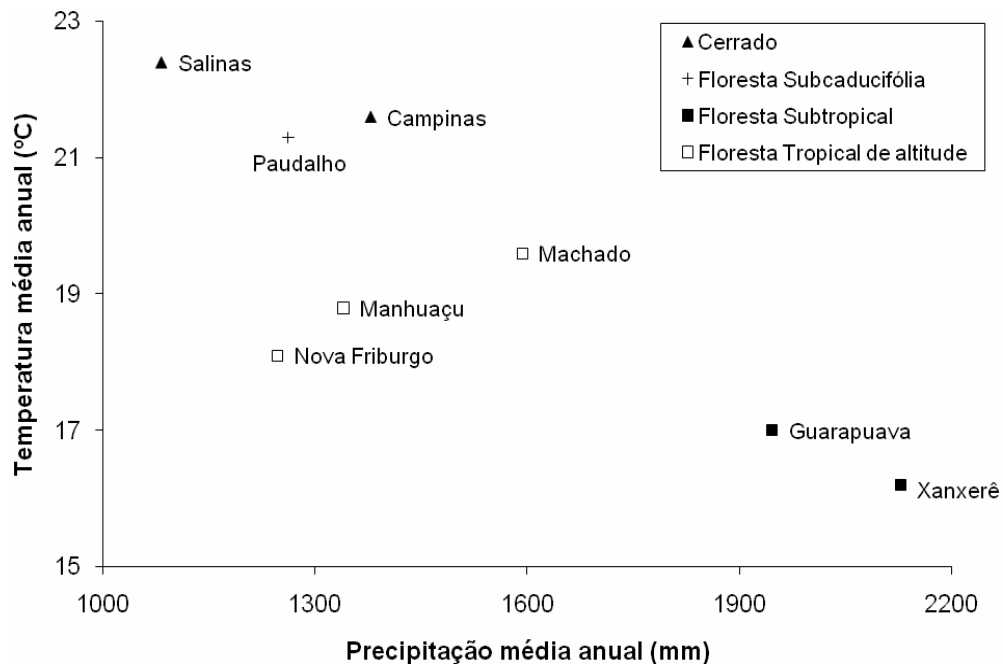


Figura 2.2 - Precipitações e temperaturas médias anuais dos locais selecionados para estudo

Fonte: <<http://www.bdclima.cnpm.embrapa.br/resultados/index.php>>. Acesso em: 20 maio 2009.

### 2.2.3 Análises de caracterização dos solos

As análises mineralógicas da fração argila foram realizadas por meio de difratometria de raios X (DRX), com emprego de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  em amostras do horizonte A húmico e do horizonte diagnóstico Bw de todos os pedons, com exceção daquele de Guarapuava-PR, cuja a mineralogia da fração argila já fora estudada em detalhe por Ghidin et al. (2006a). As amostras foram previamente tratadas com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), para remover matéria orgânica e formas de ferro, respectivamente (JACKSON, 1956), e orientadas em lâminas de vidro. As lâminas saturadas com potássio foram irradiadas a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) e após aquecimento a  $350^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , enquanto que aquelas saturadas com Mg-glicerol foram irradiadas apenas a temperatura ambiente. Os difratogramas foram obtidos num difratômetro Phillips modelo PW 3710 do Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera (NUPEGEL/USP), com amplitude de 3 a  $65^\circ 2\theta$ , e interpretados de acordo com Brindley e Brown (1980). A análise



semiquantitativa de minerais da fração argila foi realizada através da diferença de intensidade relativa de seus picos nos difratogramas.

A análise granulométrica da TFSA foi realizada após dispersão desta com solução de NaOH 0,01 Mol L<sup>-1</sup>. As frações areia grossa (0,2 – 2,0 mm) e areia fina (0,053 – 0,2 mm) foram medidas gravimetricamente, enquanto a fração argila (<0,002 mm) foi medida utilizando densímetro. A fração silte (0,002-0,053 mm) foi obtida por diferença (EMBRAPA, 1997). A densidade do solo (Ds) foi determinada pela massa de solo seco (em gramas) contida em cilindros de 100 cm<sup>3</sup> coletados no campo em triplicata.

O pH do solo foi medido em H<sub>2</sub>O e KCl 1 Mol L<sup>-1</sup> (razão solo : solução de 1:2,5). A capacidade de troca de cátions (CTC) (em cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) foi calculada através da soma de cátions trocáveis Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> extraídos com solução de KCl 1 Mol L<sup>-1</sup>, de K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> extraídos com solução de HCl 0,05 Mol L<sup>-1</sup>, e de H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>, extraídos com solução tampão de acetato de cálcio pH 7,0. A partir desses valores também foram calculados: a CTC efetiva (em cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>), a saturação por bases (Valor V, %) e a saturação por alumínio (Valor m, %).

Para fins de classificação dos solos segundo o SiBCS (EMBRAPA, 2006), 1 g de TFSA foi digerido com 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) e os conteúdos de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> no extrato de ácido sulfúrico determinados (EMBRAPA, 1997). A partir dessas concentrações, foram calculadas as razões moleculares Ki e Kr (RESENDE; SANTANA, 1988), que são empregadas também como índices de intemperismo.

As formas de alumínio e ferro mal cristalizadas (Al<sub>o</sub> e Fe<sub>o</sub>, respectivamente), a exemplo de ferridrita, foram extraídas com solução de oxalato de amônio ácido (OAA) 0,2 Mol L<sup>-1</sup> no escuro, em duplicata (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Enquanto alumínio e ferro livres (Al<sub>d</sub> e Fe<sub>d</sub>) foram extraídos com solução de DCB (COFFIN, 1963), também em duplicata. Os conteúdos de Al e Fe nos respectivos extratos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

Todas as análises físicas e químicas (incluindo as extrações seletivas) foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP, em Piracicaba-SP.

#### 2.2.4 Carbono e nitrogênio

Os teores de carbono total (CT) e de nitrogênio total (NT) foram determinados em duplicata por combustão seca (950°C) num analisador elementar (NCS Soil Analyzer Flash EA 1112), enquanto que os conteúdos de carbono orgânico (CO) foram analisados por via úmida com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,4 Mol L<sup>-1</sup> (EMBRAPA, 1997) em triplicata, ambos no Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP.

O carbono lábil (C-lábil), que contém compostos orgânicos mais facilmente decomponíveis, a exemplo do material microbiano, foi determinado, em triplicata, por meio de oxidação com solução de permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) 0,2 Mol L<sup>-1</sup> (BLAIR; LEFROY; LISLE, 1995). Amostras da TFSA moídas e passadas em peneira de malha de 0,2 mm foram utilizadas para análise dessas frações de carbono.

A diferença entre os valores de CT e de CO foi denominada de carbono resistente à oxidação (C-res). Esta fração presumivelmente inclui o C pirogênico (*black carbon*), que tem elevada resistência à decomposição química e biológica em virtude de sua formação/transformação pelo fogo, outras espécies de C naturalmente resistentes, além de formas de C fortemente associadas às argilas (KNICKER; MÜLLER; HILSCHER, 2007).

#### 2.2.5 Quantidade e datação de carvões

Cerca de 5 kg de solo foram coletados em diferentes profundidades em três pedons (LAd em Campinas-SP e em Manhuaçu-MG, e LVd em Salinas-MG) para determinação da quantidade de carvões. As amostras de solo foram pesadas e depois peneiradas (malha de 1 mm). Os fragmentos de carvão retidos na peneira foram coletados com pinça, lavados com água, secos e pesados.

Os fragmentos de carvão dispostos em duas linhas distintas (60-75 cm e 200-210 cm) do LVd de Salinas-MG foram datados por <sup>14</sup>C. Essas datações foram realizadas através de espectrometria de massa acoplada a um acelerador de partículas no *Center for Applied Isotope Studies*, na Universidade da Georgia, EUA. A idade <sup>14</sup>C é expressa em anos AP (antes do presente), normalizada a -25‰ (PDB), sendo o presente o ano de 1950.

## **2.2.6 Análise estatística**

Análises de correlação linear entre os conteúdos de C do solo (CT, CO, C-res e C-lábil) e, entre estes e alguns atributos dos LH (propriedades químicas, físicas e extrações seletivas) foram realizadas com o software STATISTICA 5.0 (1997), com o objetivo de se verificar a relação desses atributos com a preservação de carbono.

## **2.3 Resultados e discussão**

### **2.3.1 Posição dos solos na paisagem**

Como sugerido pela posição que ocupam na paisagem (topo ou terço superior de vertente) e morfologia, o coluvionamento não foi o principal processo responsável pelo desenvolvimento da espessura do horizonte A húmico nos pedons estudados. Exceções podem ser os solos descritos em Nova Friburgo-RJ e Machado-MG, ambos situados no terço superior de vertentes, em regiões montanhosas com declividade superior a 25%. No primeiro, os horizontes A2 e A3 têm cores um pouco mais escuras que o horizonte A sobrejacente, o que sugere coluvionamento, enquanto que em Machado-MG, um depósito recente de material retrabalhado (colúvio) de 10 cm de espessura foi claramente identificado na porção superior do horizonte A húmico.

A interpretação da relação Ti/Zr desses e de outros Latossolos húmicos hiperdesenvolvidos realizada por Calegari (2008), supõe que os perfis de Nova Friburgo-RJ, Manhuaçu-MG e Xanxerê-SC poderiam ter sido formados a partir de depósitos coluviais antigos. Esta autora reporta, no entanto, que a formação e o desenvolvimento (espessamento) do horizonte A desses perfis, ocorreram numa fase posterior ao coluvionamento.

A situação desses pedons na paisagem é bem diferente daqueles Latossolos encontrados em média e baixa vertentes, onde o espessamento do horizonte A húmico é claramente devido ao acúmulo de materiais retrabalhados provenientes de porções do relevo à montante (SILVA et al., 2007; CALEGARI, 2008).

### 2.3.2 Morfologia dos solos

Os Latossolos estudados são muito profundos, bem acentuadamente drenados e apresentam horizontes A escuros e ricos em C orgânico em profundidade, todos enquadrados no SiBCS como húmicos (EMBRAPA, 2006). A espessura do horizonte A húmico entre os pedons selecionados varia de 100 a 220 cm, que é indicativo de enorme reserva de CO e de seu hiperdesenvolvimento (CALEGARI, 2008). O LAd descrito em Campinas-SP tem o mais espesso horizonte A (220 cm) dentre os pedons estudados.

Alguns dos horizontes A húmicos hiperdesenvolvidos têm conspícuas feições morfológicas, tais como: (i) manchas brunadas distribuídas aleatoriamente (Campinas-SP) e; (ii) nítidos canais verticais (pedotúbulos) com pelo menos 2 cm de diâmetro e variáveis comprimentos (Machado-MG, Salinas-MG, Xanxerê-SC e Guarapuava-PR), similares aos *aggrotubules* descritos por Brewer (1964). Esses pedotúbulos encontram-se preenchidos sejam com agregados granulares pequenos a muito pequenos, bem arredondados e avermelhados, sejam com materiais escuros originários de horizontes subjacentes.

Não foi possível identificar os organismos responsáveis por tais feições, entretanto, elas parecem resultar da intensa atividade de artrópodes (cupins e formigas, principalmente). A ocorrência de canais de origem biológica em Latossolos brasileiros, particularmente naqueles com elevado teor de argila que parecem preservar essas feições por longo período, é amplamente documentada na literatura (SILVA; VIDAL TORRADO, 1999; SCHAEFER, 2001; ZINN et al., 2007).

Linhas nítidas de fragmentos de carvão macroscópicos foram identificadas nos perfis localizados em Campinas-SP (entre 65-80 e 95-110 cm) e em Salinas-MG (entre 60-75 e 200-210 cm), ambos sob vegetação mais aberta do Cerrado.

As linhas de carvão do LVd de Salinas-MG foram datadas por  $^{14}\text{C}$  e apresentam idades de  $1.760 \pm 25$  (60-75 cm) e de  $7.060 \pm 30$  (200-210 cm) anos AP. Essas idades estão de acordo com aquelas encontradas por Gouveia et al., (1999) e Silva e Vidal Torrado (1999) em solos da região sudeste, e assinalam um período de ocorrência de incêndios associados a períodos climáticos mais secos no Holoceno médio (PESSENDA et al., 1996; 2004).

Desde que a maior parte do material carbonizado é depositado na superfície, a ocorrência de linhas de carvão em profundidade indica que, similar a formação de algumas linhas de pedras ou “*stone lines*”, o transporte vertical seletivo pela fauna do solo de materiais de horizontes mais profundos para os superficiais (remonte biológico), tem ocorrido durante um considerável período de tempo (GOUVEIA et al., 1999). A ocorrência de duas ou mais linhas distintas em profundidade indica translocações diferentes de carvão no solo, cuja aquela disposta próxima à superfície (mais recente) é a menos revolvida.

Com base nas idades de  $^{14}\text{C}$  das linhas de carvão do LVd de Salinas-MG foram calculadas suas taxas de mobilização no pedon. Essas foram de 0,38 e 0,29  $\text{mm ano}^{-1}$ , para as linhas de 60-75 cm e de 200-210 cm, respectivamente. Essas taxas de mobilização de carvão estão de acordo com aquelas encontradas para outras classes de Latossolos por Miklós (1992) e por Gouveia et al. (1999) no Estado de São Paulo.

A massa de carvão dos solos em profundidades distintas é apresentada na Tabela 2.2. Ela varia de 7,0 a 35,3 g nos pedons sob Cerrado (Campinas-SP e Salinas-MG) e de 1,3 a 1,6 g no LAd de Machuaçu-MG, que situa-se, diferentemente, sob floresta tropical de altitude. A maior concentração de carvão nos solos sob Cerrado deve-se, supostamente, à maior frequência de incêndios neste tipo de ambiente, com estação seca pronunciada, em comparação aos demais (CZIMCZIK; MASIELLO, 2007). Entretanto, esses valores de carvão são baixos em comparação com aqueles documentados por Silva e Vidal Torrado (1999) (0,5 a 125,7 g) e Gouveia et al. (1999) (até 121,9 g) para LH e outras classes de Latossolos, respectivamente.

Não foram observados fragmentos de carvão nos Latossolos com horizonte A húmico descritos na região Sul (Xanxerê-SC e Guarapuava-PR), situados em áreas sob regimes de precipitação mais elevados. Isto pode ser devido à: (i) ausência de incêndios intensos e regulares, (ii) vegetação dominada por gramíneas no passado e/ou (iii) erosão. Nos demais pedons, com exceção do LVAd de Machado-MG, os fragmentos de carvão ocorrem apenas pontualmente na matriz do solo.

Tabela 2.2 - Massa de carvão de LH em g 10 kg<sup>-1</sup> de solo, em diferentes profundidades

Local	Solo	Prof. (cm)	Carvão (g 10 kg <sup>-1</sup> de solo)
Manhuaçu-MG	LAd	60-80	1,6
		100-120	1,3
Campinas-SP	LAd	80-100	10,0
		160-180	9,4
		200-220	10,3
Salinas-MG	LVd	0-30	12,3
		60-75	35,3
		160-210	7,0

Todos os pedons apresentam cores escuras (valor e croma  $\leq 4$ ) próximas à superfície que gradualmente tornam-se pálidas com o aumento da profundidade, e transitam para horizontes subsuperficiais amarelos, vermelhos, vermelho-amarelos ou brunos.

O Latossolo Bruno Ácrico (LBw) húmico descrito em Guarapuava-PR, entretanto, merece comentário a parte pela policromia distinta. Este Latossolo apresenta cores escuras no A húmico, tonalidade brunada em posição intermediária (120-140 cm) e matiz vermelho (2,5YR 3/6) na base da trincheira (180-200 cm). A camada brunada sobrejacente à vermelha é indício da formação de goethitas (processo de xantização) e registro de mudanças bioclimáticas (SCHWERTMANN, 1971). Supostamente a transição de um clima seco e quente para outro mais frio e úmido, já que temperaturas mais amenas, maior precipitação pluvial e acúmulo de matéria orgânica favorecem a formação de goethita em detrimento à hematita (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983). A preponderância de goethita (Gt) sobre hematita (Hm) no horizonte transicional AB (90 a 120 cm) deste pedon foi documentada por Ghidin et al. (2006a) (Tabela 2.6). Enquanto que a assinatura isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$ ) da matéria orgânica do solo deste pedon realizada por Calegari (2008) corrobora a mudança de vegetação do ciclo fotossintético C4 para C3 (de -17‰ para -24‰) no Holoceno. Ademais, o presente pedoambiente com clima ameno, precipitação elevada e regularmente distribuída ao longo do ano, e rico em matéria orgânica, é favorável à formação de goethitas no LBw (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983).

Em comparação com o LBw de Guarapuava-PR, a xantização é bem menos expressiva no LVdf de Xanxerê-SC (distante cerca de 230 km a sudoeste de Guarapuava). Apesar de ambos os solos serem derivados da intemperização de basaltos, o LVdf possui maiores concentrações de ferro como apresentado pela digestão com ácido sulfúrico e extração seletiva com DCB (Tabela 2.6). A menor atuação do processo de xantização em LVdf de Xanxerê-SC pode estar relacionada ao (i) pedon ser mais rico em óxidos de Fe, (ii) a melhor drenagem do solo, que diminui a atividade da água, (iii) ao microclima local desfavorável e/ou (iv) a nenhuma mudança paleoambiental significativa no passado, incluindo o Holoceno. O LVdf descrito em Xanxerê-SC localiza-se numa altitude de cerca de 810 m, enquanto que o LBw de Guarapuava-PR encontra-se a 1.080 m, na parte mais alta do relevo.

### 2.3.3 Atributos físicos

Os Latossolos estudados variam de argilosos a muito argilosos, resultado da profunda alteração do material de origem e intensa desilicatilização (ferralitização e alitização) que de longe precedeu a acumulação de carbono do solo. Os conteúdos de argila variam entre 314 a 704 g kg<sup>-1</sup> no horizonte A húmico e estes valores tendem a aumentar nos horizontes subsuperficiais (Bw). O incremento gradual de argila em profundidade é insuficiente, contudo, para caracterizar um horizonte B textural (Tabela 2.3).

Exceto pelos pedons da região Sul (LVdf e LBw), os conteúdos de silte são pouco expressivos, além de terem irregular distribuição entre horizontes (Tabela 2.3). Os teores de silte no LVdf húmico de Xanxerê-SC e no LBw húmico de Guarapuava-PR variam de 21 a 34% entre horizontes e, são maiores que de outras classes de Latossolos também desenvolvidos a partir de rochas efusivas básicas (basaltos) na região sul (GHIDIN et al., 2006b).

A alta estabilidade dos microagregados, resultado da ação cimentante da MOS e de óxidos de Fe e Al, dificulta a completa dispersão de minerais da fração argila (caulinita, gibbsita, goethita e hematita) pelos métodos tradicionais, particularmente, em solos muito argilosos (DONAGEMMA et al., 2003). Desde que a natureza da fração silte não foi investigada, deve-se suspeitar que haja também nessa fração microagregados

argilosos muito estáveis ainda preservados, que superestimaram o conteúdo dessa fração (silte) nos referidos Latossolos.

Apesar disto a relação silte/argila é baixa, inferior a 0,6, e tende a diminuir com a profundidade, o que corrobora as idéias de intenso intemperismo e sucessivos ciclos de pedogênese sofridos por esses e pelos demais Latossolos húmicos, além de indicar enorme predominância de minerais secundários.

Comparado ao conteúdo de argila, os teores de areia são baixos, particularmente nos LH descritos em Xanxerê-SC e Guarapuava-PR, cujo material de origem (rochas basálticas) tem sofrido significativa alteração e não contém grande quantidade de minerais resistentes ao intemperismo, como quartzo. Na fração areia, os conteúdos da fração areia fina são predominantes sobre aqueles da fração areia grossa na maioria dos Latossolos estudados (Tabela 2.3).

Em geral os valores de densidade do solo ( $D_s$ ) no horizonte A húmico são menores que  $1,0 \text{ t m}^{-3}$ , mantendo-se constante ou ligeiramente aumentando em profundidade (Tabela 2.3), enquanto os teores de matéria orgânica decrescem. Valores irregulares de  $D_s$  entre horizontes podem estar associados com compactação na superfície do solo ou com variações na textura e/ou estrutura do solo em profundidade (descrição morfológica completa dos solos em CALEGARI, 2008). Ghidin et al. (2006b) estudaram a influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas do Latossolo Bruno Ácrico (LBw) de Guarapuava-PR. Esses autores observaram que os conteúdos de caulinita e gibbsita correlacionaram-se muito bem ( $r = 0.92^{**}$  e  $-0.93^{**}$ , respectivamente) com os valores de  $D_s$  de horizontes subsuperficiais (Bw) e que, além disso, foram determinantes para o desenvolvimento da estrutura mais porosa no referido horizonte e, conseqüentemente, pela menor  $D_s$ .



Tabela 2.3 - Atributos físicos da TFSA de perfis de Latossolos com horizonte A húmico estudados

Horizonte	Prof. (cm)	Cor (úmida)	Areia (g kg <sup>-1</sup> )		Silte (g kg <sup>-1</sup> )	Argila (g kg <sup>-1</sup> )	Silte Argila	Ds (t m <sup>-3</sup> )
			Grossa	Fina				
Xanxerê-SC								
A	0-20	5YR 2,5/2	6	50	328	616	0,5	0,7
A2	20-50	5YR 3/2	8	44	295	653	0,4	0,6
A3	50-70	5YR 3/3	7	37	252	704	0,4	0,7
AB	70-100	5YR 3/3	7	44	268	681	0,4	0,7
BA	100-120	2,5YR 3/4	6	33	245	716	0,3	0,8
Bw1	120-160	2,5YR 3/6	6	39	245	710	0,3	0,8
Bw2	160-200	2,5YR 4/6	7	47	207	739	0,3	0,8
Guarapuava-PR								
A	0-35	2,5YR 3/1	15	37	339	609	0,6	0,8
A2	35-60	5YR 2,5/3	14	30	295	661	0,4	0,8
A3	60-90	5YR 3/3	14	29	297	660	0,4	0,8
AB	90-120	5YR 3/3	11	28	313	648	0,5	0,8
BA	120-140	4YR 3/4	13	28	284	675	0,4	0,9
Bw	140-205	2,5YR 3/6	14	33	237	716	0,3	1,2
Machado-MG								
A	0-10	5YR 3/2	264	142	139	455	0,3	0,8
A2	10-60	5YR 2,5/2	153	173	176	498	0,4	0,8
A3	60-85	5YR 2,5/2	162	140	131	567	0,2	0,9
AB	85-120	5YR 2,5/2	164	120	176	540	0,3	1,0
BA	120-140	5YR 4/4	118	137	147	598	0,2	1,1
Bw1	140-170	5YR 4/6	107	134	136	623	0,2	1,1
Bw2	170-200	5YR 5/8	112	150	88	650	0,1	1,0
Nova Friburgo-RJ								
A	0-25	7,5YR 3/1	194	194	246	366	0,7	0,7
A2	25-70	7,5YR 2,5/1	187	433	66	314	0,2	0,7
A3	70-100	7,5YR 2/1	186	247	116	451	0,3	0,8
AB	100-120	7,5YR 3/3	222	235	102	441	0,2	0,9
BA	120-160	7,5YR 4/3	172	252	101	475	0,2	1,0
Bw	160-210	7,5YR 5/6	177	249	108	466	0,2	1,1
Manhuaçu-MG								
A	0-25	7,5YR 2,5/1	183	208	137	472	0,3	1,0
A2	25-60	7,5YR 2,5/1	128	211	128	533	0,2	0,8
A3	60-82	7,5YR 2,5/2	121	177	133	569	0,2	0,8
AB	82-100	7,5YR 2,5/3	124	170	100	606	0,2	0,9
BA	100-130	7,5YR 4/4	132	166	106	596	0,2	0,9
Bw1	130-180	7,5YR 5/6	130	172	61	637	0,1	1,0
Bw2	180-210	7,5YR 5/8	123	171	69	638	0,1	1,0
Campinas-SP								
A	0-15	7,5YR 2/1	275	224	71	430	0,2	1,2
A2	15-40	7,5YR 3/1	247	194	44	515	0,1	1,0
A3	40-70	7,5YR 3/2	244	174	81	501	0,2	1,0
A4	70-100	7,5YR 3/2	238	192	35	535	0,1	1,0
A5	100-150	7,5YR 3/2	232	191	32	545	0,1	1,0
AB	150-220	7,5YR 3/3	238	185	31	546	0,1	1,0
BA	220-260	7,5YR 3/3	224	202	21	553	0,04	1,0
Bw	260-300	7,5YR 4/6	219	192	6	583	0,01	...

Tabela 2.3 - Atributos físicos da TFSA de perfis de Latossolos com horizonte A húmico estudados

Horizonte	Prof. (cm)	Cor (úmida)	Areia ( $\text{g kg}^{-1}$ )		Silte ( $\text{g kg}^{-1}$ )	Argila ( $\text{g kg}^{-1}$ )	Silte Argila	Ds ( $\text{t m}^{-3}$ )
			Grossa	Fina				
Salinas-MG								
A	0-30	5YR 3/3	37	250	133	580	0,2	0,9
A2	30-60	5YR 3/2	32	236	101	631	0,2	0,8
A3	60-75	5YR 3/3	31	234	103	632	0,2	0,8
A4	75-100	5YR 3/4	33	228	82	657	0,1	0,9
AB	100-130	5YR 4/4	29	232	80	659	0,1	0,9
BA	130-160	2,5YR 4/4	30	233	77	660	0,1	1,0
Bw	160-210	2,5YR 4/6	27	222	66	685	0,1	0,9
Paudalho-PE								
A	0-30	10YR 2/1	174	370	111	345	0,3	1,2
A2	30-54	10YR 2/1	186	319	76	419	0,2	1,3
A3	54-90	10YR 3/2	159	329	94	418	0,2	1,4
AB	90-140	10YR 3/3	160	281	78	481	0,2	1,4
BA	140-180	10YR 4/4	144	261	77	518	0,2	1,3
Bw	180-210	10YR 5/6	137	252	71	540	0,1	1,2

... Dado numérico não disponível.

### 2.3.4 Atributos químicos

Independente do tipo de vegetação ou do material de origem, todos os Latossolos estudados são fortemente ácidos, distróficos e possuem elevada saturação por alumínio (valor m). O pH em água varia de 4,1 a 5,6, e excede o pH em KCl em todos os horizontes, exceto no Bw do LBw de Guarapuava-PR, demonstrando que apesar do intenso intemperismo, predominam ainda cargas negativas no complexo de troca.

Como sugerido pela elevada precipitação pluvial anual (> 1.000 mm, Figura 2.2) e posição na paisagem esses solos são pobres em bases. Os conteúdos de  $\text{Na}^+$  trocável são virtualmente inexistentes, enquanto que os cátions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , têm valores um pouco maiores no horizonte A em comparação aos demais horizontes subsuperficiais, o que é típico da ciclagem de nutrientes pela vegetação em solos altamente lixiviados (SIMAS et al., 2005) (Tabela 2.4). No LVd húmico localizado em Salinas-MG, que está situado atualmente numa área de transição entre a vegetação de cerrado e a caatinga (norte do Estado de Minas Gerais), sob clima subúmido (Aw), os conteúdos de sódio são um pouco mais elevados, entre 0,52 e 0,58  $\text{cmolc kg}^{-1}$ .

Tabela 2.4 - Alguns atributos químicos da TFSA dos perfis de LH estudados

(continua)

Horizonte	Prof. (cm)	pH (1:2,5)		K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	CTC	Valor m (%) <sup>(1)</sup>
		H <sub>2</sub> O	KCl								
Xanxerê-SC											
A	0-20	4,1	3,8	0,15	0,02	0,50	0,30	6,68	7,23	14,88	87
A2	20-50	4,2	3,8	0,07	0,03	0,11	0,07	6,14	5,40	11,82	96
A3	50-70	4,3	3,9	0,02	0,02	0,09	0,06	5,16	3,78	9,13	97
AB	70-100	4,4	3,9	0,01	0,00	0,06	0,04	4,76	3,37	8,25	98
BA	100-120	4,5	4,0	0,00	0,00	0,06	0,04	3,88	3,23	7,21	97
Bw1	120-160	4,4	4,1	0,00	0,00	0,06	0,03	2,38	2,77	5,24	96
Bw2	160-200	4,4	4,2	0,00	0,00	0,10	0,09	1,32	2,15	3,66	87
Guarapuava-PR											
A	0-35	4,6	4,1	0,11	0,00	0,41	0,56	2,03	6,53	9,65	65
A2	35-60	4,9	4,2	0,02	0,02	0,06	0,79	1,17	4,56	6,61	57
A3	60-90	4,9	4,3	0,01	0,02	0,00	0,54	0,63	4,41	5,61	53
AB	90-120	5,0	4,6	0,03	0,02	0,00	0,23	0,20	4,03	4,51	42
BA	120-140	5,4	5,1	0,34	0,03	0,00	0,02	0,06	2,80	3,26	13
Bw	140-205	5,4	5,4	0,21	0,02	0,01	0,03	0,07	1,87	2,21	21
Machado-MG											
A	0-10	4,2	4,1	0,14	0,03	0,12	0,09	2,88	4,93	8,19	88
A2	10-60	4,7	4,3	0,03	0,03	0,04	0,03	2,43	5,49	8,05	95
A3	60-85	5,0	4,3	0,02	0,01	0,03	0,01	2,48	4,93	7,47	97
AB	85-120	5,0	4,3	0,01	0,01	0,03	0,01	2,19	4,64	6,89	97
BA	120-140	4,9	4,3	0,01	0,01	0,03	0,01	1,74	2,73	4,53	97
Bw1	140-170	5,5	4,3	0,01	0,01	0,03	0,01	1,17	1,83	3,06	95
Bw2	170-200	4,2	4,1	0,02	0,01	0,03	0,01	0,48	1,67	2,22	88
Nova Friburgo-RJ											
A	0-25	4,9	4,3	0,03	0,03	0,25	0,15	1,91	7,80	10,16	81
A2	25-70	5,4	4,5	0,01	0,02	0,02	0,02	1,18	7,97	9,22	94
A3	70-100	5,6	4,5	0,12	0,01	0,01	0,01	0,99	3,69	4,83	87
AB	100-120	5,4	4,5	0,04	0,01	0,01	0,01	0,82	2,40	3,29	93
BA	120-160	5,5	4,5	0,06	0,00	0,02	0,01	0,59	1,73	2,40	88
Bw	160-210	5,5	4,6	0,12	0,01	0,01	0,01	0,45	1,54	2,14	76
Manhuaçu-MG											
A	0-25	4,3	4,0	0,12	0,02	0,50	0,40	2,69	6,41	10,13	72
A2	25-60	4,3	4,1	0,03	0,01	0,16	0,11	2,85	5,18	8,35	90
A3	60-82	4,7	4,2	0,03	0,01	0,08	0,07	1,69	4,68	6,55	90
AB	82-100	4,9	4,2	0,11	0,01	0,06	0,06	1,54	4,05	5,83	87
BA	100-130	5,0	4,3	0,03	0,01	0,05	0,02	1,49	3,35	4,95	93
Bw1	130-180	5,3	4,6	0,02	0,01	0,05	0,01	0,30	1,68	2,07	77
Bw2	180-210	5,6	5,3	0,10	0,05	0,04	0,03	0,03	1,30	1,55	12
Campinas-SP											
A	0-15	4,9	4,2	0,10	0,02	0,29	0,15	1,94	4,14	6,64	78
A2	15-40	4,8	4,2	0,03	0,01	0,06	0,03	1,84	3,17	5,13	94
A3	40-70	4,8	4,2	0,02	0,01	0,04	0,02	2,42	3,07	5,57	97
A4	70-100	4,9	4,2	0,05	0,01	0,05	0,01	1,98	2,94	5,04	94
A5	100-150	5,1	2,2	0,02	0,01	0,08	0,01	1,66	3,19	4,97	93
AB	150-220	5,3	4,2	0,01	0,02	0,02	0,01	1,41	2,44	3,91	96
BA	220-260	5,2	4,2	0,03	0,01	0,02	0,01	1,23	2,53	3,83	94
Bw	260-300	5,6	4,6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,28	1,19	1,51	87

Tabela 2.4 - Alguns atributos químicos da TFSA dos perfis de LH estudados

Horizonte	Prof. (cm)	pH (1:2,5)		K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	CTC	(conclusão)
		H <sub>2</sub> O	KCl								Valor m (%) <sup>(1)</sup>
(cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )											
Salinas-MG											
A	0-30	5,0	4,0	0,11	0,53	0,24	0,18	3,35	5,25	9,66	76
A2	30-60	4,5	4,3	0,06	0,56	0,05	0,02	2,28	4,02	6,99	77
A3	60-75	4,7	4,4	0,06	0,52	0,04	0,02	1,86	3,52	6,01	75
A4	75-100	4,8	4,4	0,05	0,58	0,03	0,01	1,61	3,17	5,45	71
AB	100-130	5,0	4,5	0,04	0,56	0,03	0,00	1,29	3,11	5,04	67
BA	130-160	5,1	4,5	0,04	0,56	0,03	0,00	1,06	2,60	4,29	63
Bw	160-210	5,0	4,6	0,03	0,54	0,04	0,00	0,56	2,11	3,28	48
Paudalho-PE											
A	0-30	4,5	4,0	0,21	0,04	2,68	0,99	0,95	3,60	8,46	20
A2	30-54	4,4	3,9	0,15	0,04	0,93	0,30	1,87	2,90	6,18	57
A3	54-90	4,6	3,9	0,04	0,04	0,94	0,27	1,53	2,39	5,21	54
AB	90-140	4,5	3,9	0,00	0,03	1,01	0,30	1,12	1,34	3,80	45
BA	140-180	4,4	3,9	0,00	0,03	0,82	0,27	1,07	0,91	3,09	49
Bw	180-210	4,5	4,0	0,00	0,04	0,91	0,36	0,58	0,94	2,84	31

<sup>(1)</sup> Valor m (%) =  $(Al^{3+} / Na^{+} + K^{+} + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Al^{3+}) \cdot 100$ .

A capacidade de troca de cátions (CTC) decresce nitidamente com a profundidade em todos os solos, junto com os teores de carbono. Saturação por alumínio (valor m) é elevada em todos os pedons, principalmente no horizonte A húmico. Isto pode ser efeito da decomposição parcial de argilominerais com liberação de íons de Al<sup>3+</sup> pela ação acidificante do meio pela matéria orgânica (VOLKOFF; CERRI; MELFI, 1984). Similar comportamento geoquímico foi reportado por Simas et al. (2005), Schaefer et al. (2002) e Volkoff, Cerri e Melfi (1984) para Latossolos e outros solos brasileiros situados em áreas de elevada altitudes.

### 2.3.5 Carbono e nitrogênio

Como inferido pelos baixos valores de pH do solo e elevada precipitação dos locais estudados, carbonatos são ausentes nesses solos e todo carbono total (CT) determinado é orgânico. Os valores de CT determinados por combustão seca variam de 5,4 a 100,7 g kg<sup>-1</sup> entre horizontes, e decrescem paulatinamente em profundidade em todos os perfis (Tabela 2.5). Essa tendência é seguida pelos valores de NT e também pelas frações de C oxidável (CO e C-lábil) (Tabela 2.5).

Os teores de CT a 1 m de profundidade nos pedons estudados são superiores a  $15 \text{ g kg}^{-1}$ , o que indicam um grande armazenamento de carbono em subsuperfície. A quantidade significativa de C armazenada nos horizontes subsuperficiais de outras classes de Latossolos brasileiros, nem tão ricas em carbono quanto esses LH, fora considerada importante também por outros autores (ANDRADE et al., 2004; DICK et al., 2005; DALMOLIN et al., 2006).

Dentre os solos estudados, os mais baixos valores de CT e NT no horizonte A húmico foram registrados no LAd de Paudalho-PE sob floresta subcaducifólia. Esse pedon situa-se sob clima Tropical com estação seca de verão (As'), que favorece uma rápida decomposição da MOS.

Uma relação C/N entre 12 e 16 do horizonte A reflete dominância de matéria orgânica humificada (STEVENSON, 1994). A relação C/N calculada para o horizonte A húmico dos solos estudados foi mais larga que isso (13 a 25), aumentando com a profundidade. Esses valores, entretanto, reduzem em direção ao horizonte Bw, que evidencia o maior aporte de material vegetal próximo à superfície. Ademais, nos pedons de Campinas-SP e Salinas-MG que estão localizados em regiões com menores precipitações pluviais e apresentam claras linhas de fragmentos de carvão na matriz do solo, foram observados os maiores valores da relação C/N dentre solos.

O CO oxidado com dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) representa, em média, 75% do CT do horizonte A húmico desses Latossolos. Portanto, 3/4 da reserva de C presente no horizonte húmico não é tão recalcitrante e outros mecanismos de estabilização de C devem contribuir para a manutenção em profundidade de altos conteúdos deste elemento nos ambientes tropicais e subtropicais. Por outro lado, compostos de C resistentes a oxidação com dicromato (C-res) perfazem os restantes 25% do CT do referido horizonte húmico. Essa fração (C-res) supostamente inclui: (i) formas de C altamente recalcitrantes, incluindo BC, e/ou (ii) compostos orgânicos fortemente associados a fração argila (caulinitas e óxidos de Fe e de Al).

Vale ressaltar que métodos padrões uniformemente seguidos para determinação acurada do conteúdo de BC em ambientes terrestres ainda não existem (HAMMES et al., 2007). Ademais, medidas da concentração de BC no solo por diferentes metodologias variam em até 500 vezes (SCHMIDT et al., 2001).

Tabela 2.5 – Teores de carbono (CT, CO, C-res e C-lábil) e de NT, e relação C/N dos LH estudados. Destaques em negrito referem-se às linhas de fragmentos de carvão descritas

Horizonte	Prof. cm	CT NT		C/N	C-lábil CO		C-lábil <sup>(1)</sup>	CO <sup>(1)</sup> (%)	C-res <sup>(1)</sup>
		(g kg <sup>-1</sup> )			(g kg <sup>-1</sup> )				
Xanxerê-SC									
A	0-20	55,7	3,9	14	15,3	42,5	28	76	24
A2	20-50	35,0	1,8	19	9,7	31,0	27	88	12
A3	50-70	23,7	1,3	18	6,3	17,1	26	69	31
AB	70-100	20,8	1,5	14	5,1	15,5	24	74	26
BA	100-120	18,7	1,1	17	4,3	16,4	23	88	12
Bw1	120-160	12,9	0,9	14	2,7	10,2	21	79	21
Bw2	160-200	5,4	0,6	10	1,2	4,1	8	76	23
Guarapuava-PR									
A	0-35	41,4	2,2	19	10,4	30,2	25	73	27
A2	35-60	24,9	1,3	20	4,8	16,6	19	63	33
A3	60-90	21,1	0,9	23	4,2	13,4	20	64	36
AB	90-120	17,8	0,9	20	3,1	13,0	17	73	27
BA	120-140	12,2	0,6	20	5,4	9,1	44	74	26
Bw	140-205	4,9	0,3	16	2,1	4,7	43	96	4
Machado-MG									
A	0-10	46,9	3,5	13	4,6	43,9	10	94	6
A2	10-60	45,6	2,8	17	11,9	35,2	26	77	23
A3	60-85	33,4	1,7	20	8,4	33,6	25	100	0
AB	85-120	29,0	1,4	20	6,8	22,7	24	78	22
BA	120-140	18,7	1,0	18	4,3	16,7	23	89	11
Bw1	140-170	12,5	0,8	16	2,8	9,7	22	77	23
Bw2	170-200	9,3	0,7	13	2,0	7,0	22	75	24
Nova Friburgo-RJ									
A	0-25	100,7	7,5	13	33,6	62,8	33	62	38
A2	25-70	98,9	6,9	14	16,3	64,0	16	65	35
A3	70-100	28,2	1,8	16	5,2	23,0	18	85	15
AB	100-120	18,2	1,3	14	3,4	13,0	18	76	24
BA	120-160	12,3	1,0	12	2,1	9,9	17	81	19
Bw	160-210	10,0	0,9	11	1,5	8,0	15	80	20
Manhuaçu-MG									
A	0-25	57,5	4,6	13	27,7	41,2	48	72	28
A2	25-60	44,8	3,5	13	10,4	33,9	23	76	24
A3	60-82	32,0	2,4	13	6,4	26,6	20	83	17
AB	82-100	27,6	2,0	14	4,9	19,4	18	70	30
BA	100-130	22,3	1,6	14	4,7	15,4	21	69	31
Bw1	130-180	9,7	0,9	11	1,8	8,6	18	88	12
Bw2	180-210	6,5	0,7	10	1,2	6,5	18	100	0
Campinas-SP									
A	0-15	41,1	2,6	16	10,0	28,8	24	70	30
A2	15-40	27,8	1,5	18	6,4	26,0	23	94	6
<b>A3</b>	<b>40-70</b>	<b>24,8</b>	<b>1,3</b>	<b>19</b>	<b>5,0</b>	<b>21,0</b>	<b>20</b>	<b>85</b>	<b>16</b>
<b>A4</b>	<b>70-100</b>	<b>25,0</b>	<b>1,0</b>	<b>25</b>	<b>5,2</b>	<b>19,0</b>	<b>21</b>	<b>76</b>	<b>24</b>
<b>A5</b>	<b>100-150</b>	<b>21,3</b>	<b>0,9</b>	<b>23</b>	<b>4,7</b>	<b>16,8</b>	<b>22</b>	<b>79</b>	<b>21</b>
AB	150-220	16,2	0,7	24	7,0	14,3	43	88	12
BA	220-260	16,2	0,7	23	3,4	12,4	21	77	23
Bw	260-300	7,1	0,4	17	1,5	5,8	21	81	19

Tabela 2.5 – Teores de carbono (CT, CO, C-res e C-lábil) e de NT, e relação C/N dos LH estudados. Destaques em negrito referem-se às linhas de fragmentos de carvão descritas

Horizonte	Prof. (cm)	(conclusão)							
		CT (g kg <sup>-1</sup> )	NT	C/N	C-lábil (g kg <sup>-1</sup> )	CO	C-lábil <sup>(1)</sup>	CO <sup>(1)</sup> (%)	C-res <sup>(1)</sup>
Salinas-MG									
A	0-30	43,9	2,0	22	...	26,5	...	60	40
A2	30-60	27,4	1,2	23	...	20,0	...	73	27
<b>A3</b>	<b>60-75</b>	<b>22,3</b>	<b>1,1</b>	<b>20</b>	...	<b>16,0</b>	...	<b>72</b>	<b>28</b>
A4	75-100	19,3	0,8	24	...	14,5	...	75	25
AB	100-130	17,7	0,7	25	...	14,2	...	80	20
BA	130-160	13,9	0,6	23	...	11,8	...	85	15
<b>Bw</b>	<b>160-210</b>	<b>9,7</b>	<b>0,5</b>	<b>19</b>	...	<b>8,6</b>	...	<b>88</b>	<b>12</b>
Paudalho-PE									
A	0-30	28,6	2,0	14	5,5	15,6	19	55	45
A2	30-54	19,1	1,1	18	3,5	13,6	18	71	29
A3	54-90	14,8	0,9	17	2,6	10,3	18	69	31
AB	90-140	8,6	0,6	14	1,3	5,9	15	68	32
BA	140-180	6,4	0,5	12	0,9	5,1	14	80	20
Bw	180-210	5,4	0,5	11	0,8	5,0	15	93	7

(1) Percentagem em relação ao C-total

... Dado numérico não disponível.

Na maioria dos horizontes, a fração C-lábil contribui com cerca de 20% do CT. Os horizontes superficiais dos LAd de Nova Friburgo-RJ e Manhuaçu-MG, que se situam sob um clima ameno de altitude e têm um aporte constante de materiais frescos pela floresta tropical de altitude, possuem maiores reservas de C-lábil.

Estudo mais pormenorizado da fração orgânica desses LH é necessário para elucidar sua estrutura química e permitir, portanto, maiores detalhamentos sobre sua dinâmica. Nos capítulos seguintes as técnicas de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C no estado sólido (capítulo 3) e pirólise CG/EM (capítulo 4) são utilizadas com essa finalidade.

### 2.3.6 Mineralogia e extração seletiva

Os teores de Fe e Al pobremente cristalinos (amorfo) variam de 0,8 a 5,9 g kg<sup>-1</sup>; e de 1,3 a 14,0 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente, no horizonte A húmico. Os maiores teores de Fe<sub>d</sub> foram obtidos para amostras do LVdf de Xanxerê-SC e o LBw de Guarapuava-PR, evidenciando a natureza dos materiais de origem (rochas basálticas), ricos em minerais ferromagnesianos anteriormente ao intemperismo e a pedogênese.

Os valores da relação  $Fe_o/Fe_d$  são baixos (inferiores ou iguais a 8%) em razão do amplo predomínio de formas cristalinas nesses Latossolos (Tabela 2.6). Esses valores decrescem em profundidade como esperado, indicando um maior grau de cristalinidade dos óxidos de Fe nos horizontes subsuperficiais. Isto está de acordo com a distribuição e influência de carbono nos referidos perfis, o qual é um importante agente inibidor da cristalização de óxidos, principalmente próximo à superfície (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Os menores valores da relação  $Fe_o/Fe_d$  foram registrados no LAd de Paudalho-PE, que é derivado de sedimentos argiloarenosos e também possui o menor conteúdo de C orgânico entre os solos estudados.

A relação  $K_i$  nos horizontes B latossólicos estudados varia de 0,6 a 1,7 e a relação  $K_r$  de 0,5 a 1,5 (Tabela 2.6). Os pedons foram classificados como caulínítico-não-sesquióxido ( $K_i > 0,75$  e  $K_r > 0,75$ ), exceto pelo LAd de Nova Friburgo-RJ, que foi enquadrado como gibbsítico-sesquioxídico ( $K_i \leq 0,75$  e  $K_r \leq 0,75$ ).

Caulinita (Ct) foi o principal mineral da fração argila identificado por DRX nesses Latossolos, seguido de gibbsita (Gb), que está ausente apenas em dois dos pedons analisados (LVd de Montes Claros-MG e LAd de Paudalho-PE). Menor ocorrência tem os minerais secundários do tipo 2:1 (vermiculita com hidroxientrecamada – VHE) que foram identificados apenas nas lâminas irradiadas do LVdf húmico de Xanxerê-SC e no LBw húmico de Guarapuava-PR (GHIDIN et al., 2006a). A identificação de VHE nesses Latossolos está de acordo com outros registros desses minerais silicatados em Latossolos da região Sul do país (KER, 1988; GHIDIN et al., 2006a).

Os difratogramas obtidos são semelhantes, sendo os picos de Ct sempre mais intensos que aqueles de Gb, exceto pelo LAd de Nova Friburgo-RJ, onde os picos de Gb foram os mais intensos, o que está de acordo com os valores baixos da relação  $K_i$  (0,4 e 0,6 para os horizontes A3 e Bw, respectivamente) desse pedon.



Tabela 2.6 - Teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, relações moleculares, mineralogia da fração argila e teores de Fe e Al extraídos com DCB ou OAA dos solos estudados

Horizonte	Digestão com ácido sulfúrico (g kg <sup>-1</sup> )				Ki	Kr	Mineralogia da fração argila <sup>(1)</sup>	OAA <sup>(2)</sup>		DCB <sup>(3)</sup>		Fe <sub>ox</sub> /Fe <sub>d</sub> (%)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>				Fe	Al	Fe	Al	
	(g kg <sup>-1</sup> )											
<b>Xanxerê-SC</b>												
A	...	...	...	...	...	...	...	5,9	5,7	70,5	16,1	8,4
A2	...	...	...	...	...	...	Ct>Gb>VHE	5,5	6,1	71,1	16,3	7,7
A3	...	...	...	...	...	...	...	4,5	5,2	72,2	16,0	6,2
AB	199	229,2	174,1	25,7	1,5	1,0	...	...	...	...	...	...
BA	...	...	...	...	...	...	Ct>Gb>VHE	...	...	...	...	...
Bw2	185	243,9	186,3	26,1	1,3	0,9	...	...	...	...	...	...
<b>Guarapuava-PR</b>												
A	...	...	...	...	...	...	...	3,6	6,5	63,9	27,9	5,6
A2	...	...	...	...	...	...	...	2,8	5,8	66,8	23,1	4,2
A3	...	...	...	...	...	...	...	2,7	5,6	67,9	22,3	4,0
AB	172 <sup>(4)</sup>	182 <sup>(4)</sup>	138 <sup>(4)</sup>	21,2	1,6 <sup>(4)</sup>	1,1 <sup>(4)</sup>	Ct>Gb>>Gt>Hm <sup>(4)</sup>	...	...	...	...	...
Bw	219 <sup>(4)</sup>	371 <sup>(4)</sup>	128 <sup>(4)</sup>	20,2	1,0 <sup>(4)</sup>	0,8 <sup>(4)</sup>	Ct>Gb>>Hm>Gt <sup>(4)</sup>	...	...	...	...	...
<b>Machado-MG</b>												
A2	...	...	...	...	...	...	Ct>Gb	3,4	5,9	51,9	15,0	6,6
A3	...	...	...	...	...	...	...	3,9	5,9	46,7	13,1	8,3
AB	174	247,1	86,7	7,7	1,2	1,0	...	2,8	5,2	51,6	13,3	5,4
BA	...	...	...	...	...	...	Ct>Gb	...	...	...	...	...
Bw2	185	261,8	87,8	7,9	1,2	1,0	...	...	...	...	...	...
<b>Nova Friburgo-RJ</b>												
A	...	...	...	...	...	...	...	2,5	12,6	44,8	25,5	5,6
A2	...	...	...	...	...	...	...	3,0	14,0	45,1	31,3	6,6
A3	61	231,3	76,1	7,0	0,4	0,4	Gb>Ct	1,3	5,4	48,2	18,9	2,7
Bw	87	245,0	87,6	7,1	0,6	0,5	Gb>Ct	...	...	...	...	...
<b>Manhuaçu-MG</b>												
A	...	...	...	...	...	...	...	2,7	3,2	50,5	19,2	5,3
A2	...	...	...	...	...	...	...	3,0	3,8	52,9	17,3	5,6
A3	...	...	...	...	...	...	Ct>Gb	2,8	4,5	55,0	18,0	5,0
AB	121	239,7	91,5	11,5	0,9	0,7	...	...	...	...	...	...
Bw1	...	...	...	...	...	...	Ct>Gb	...	...	...	...	...
Bw2	131	244,4	102,1	11,9	0,9	0,7	...	...	...	...	...	...

Tabela 2.6 - Teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, relações moleculares, mineralogia da fração argila e teores de Fe e Al extraídos com DCB ou OAA dos solos estudados

Horizonte	Digestão com ácido sulfúrico (g kg <sup>-1</sup> )				Ki	Kr	Mineralogia da fração argila <sup>(1)</sup>	OAA <sup>(2)</sup>		DCB <sup>(3)</sup>		Fe <sub>ox</sub> /Fe <sub>d</sub> (conclusão)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>				Fe	Al	Fe	Al	
								(g kg <sup>-1</sup> )				
<b>Campinas-SP</b>												
A2	...	...	...	...	...	...	Ct>Gb	1,9	4,0	44,1	8,7	4,3
A4	...	...	...	...	...	...	...	1,6	3,3	44,8	9,0	3,6
A5	102	193,5	53,1	5,7	0,9	0,8	...	1,4	4,0	44,0	12,3	3,2
Bw	112	211,3	57,4	5,8	0,9	0,8	Ct>Gb	...	...	...	...	...
<b>Salinas-MG</b>												
A	...	...	...	...	...	...	...	2,0	4,2	44,3	8,1	4,5
A2	...	...	...	...	...	...	...	2,0	4,4	45,5	8,4	4,4
A3	195	243,9	59,9	11,0	1,4	1,2	Ct	2,0	4,5	44,5	7,6	4,5
A4	...	...	...	...	...	...	...	1,7	4,3	44,4	7,6	3,8
Bw	219	241,8	69,9	11,2	1,5	1,3	Ct	...	...	...	...	...
<b>Paudalho-PE</b>												
A	...	...	...	...	...	...	...	1,0	1,3	35,7	3,3	2,8
A2	...	...	...	...	...	...	...	1,0	1,4	39,1	4,0	2,6
A3	148	148,8	32,2	5,6	1,7	1,5	Ct	0,8	1,3	37,4	4,2	2,1
Bw	188	185,0	41,1	6,3	1,7	1,5	Ct	...	...	...	...	...

Nota: ... Dado numérico não disponível.

<sup>1</sup> Excluído para óxidos de Fe, exceto pelo pedon de Guarapuava-PR. Caulinita = Ct; Gibbsita = Gb; VHE = Vermiculita com hidroxientrecamada Goethita = Gt; Hematita = Hm.

<sup>2</sup> OAA = Oxalato de amônio ácido;

<sup>3</sup> DCB = Ditionito-citrato-bicarbonato;

<sup>4</sup> Extraído de Ghidin et al., (2006a).

A formação de gibbsita é favorecida em pedons sob intensa lixiviação e alitização, com destruição parcial de minerais do tipo 1:1, especialmente caulinitas. Formação direta a partir de aluminossilicatos primários (feldspatos potássicos e plagioclásios) também pode ocorrer sob condições de lixiviação intensas (SCHAEFER et al., 2002). Entretanto, deve ser levado em consideração que a cristalização de gibbsita pode ser completamente inibida pelo baixo pH do solo e elevados teores de matéria orgânica (HSU, 1989). Por esta razão, para o LAd húmico de Nova Friburgo-RJ é bastante difícil conceber a nucleação de gibbsita próximo à superfície nas condições ambientais atuais, onde um horizonte rico em matéria orgânica fora formado. A gibbsita encontrada no horizonte A húmico deste pedon deve ter sido, portanto, formada em condições passadas, num cenário possivelmente mais quente e com maior sazonalidade, anterior à acumulação da matéria orgânica. Isto está em linha com Simas et al. (2005) e Modenesi Gauttieri; Toledo (1996), que postularam o referido modelo para o desenvolvimento de Latossolos estudados na Serras da Mantiqueira (MG) e Itatiaia (RJ), respectivamente.

### **2.3.7 Análises de correlação**

Com poucas exceções, os teores de CT foram independentes da maioria das variáveis testadas (Tabela 2.7). Esta variável correlacionou-se positiva e significativamente com CO ( $r = 0,97$ ,  $P < 0,001$ ), C não-oxidado com dicromato (C-res) ( $r = 0,90$ ,  $P < 0,001$ ) e a fração C-lábil ( $r = 0,88$ ,  $P < 0,001$ ). Boas correlações entre CT e CO foram encontradas também em outros solos tropicais, como em Latossolos (*Ferralsols*) da Amazônia colombiana (BUURMAN; MOSQUERA, 2008).

Essas correlações sugerem que, na maioria dos horizontes, o conteúdo errático em profundidade de carvões não interfere no conteúdo CT, e que parte desta fração deve estar fortemente associada à fração mineral do solo. Se compostos orgânicos derivados de carvões desempenhassem algum papel, este seria como uma fração largamente humificada e imobilizada do CT. Uma vez que os fragmentos macroscópicos de carvão foram removidos na etapa de preparação das amostras, pois ficaram retidos na peneira de malha de 2 mm, não influenciaram o conteúdo de CT da TFSA. Tendo em vista que a fração não oxidável com dicromato (C-res) é obtida por

subtração, esta suspostamente contém um erro maior, que pode ser a causa para uma correlação menor com o CT.

Dos parâmetros inorgânicos, apenas alumínio pobremente cristalino extraído com OAA ( $Al_o$ ) apresenta uma significativa relação com CT. Ele individualmente explica 69% ( $r^2 = 0,69$ ) da variabilidade de CT nos horizontes A húmico, e 66% e 58% do CO e C-res, respectivamente. O menor valor para C-res novamente deve ser explicado pelo seu maior erro. Em solos ricos em sesquióxidos,  $Al_d$  contém parte da fração amorfa extraída com solução de OAA e Al substituído em minerais de ferro, como goethita. Como não caracteriza uma fração homogênea, as correlações com os conteúdos de CT não são tão boas como aquelas obtidas para  $Al_o$ . Conteúdo de argila explica 24% da variação no conteúdo de CT e a densidade do solo (Ds) 20%. Demais parâmetros não foram bons estimadores das diferentes frações de carbono.

Os resultados sugerem que para o horizonte A húmico de Latossolos brasileiros, os compostos orgânicos estão preferencialmente associados com minerais pobremente cristalinos representados principalmente por  $Al_o$ , já que  $Fe_o$  ocorre em menores quantidades (Tabela 2.6).

Tabela 2.7 - Coeficientes de correlação linear (r) entre as formas de C do solo e entre esses e outras variáveis dos horizontes A e B

Parâmetros	CT	CO	C-res	C-lábil
CT (n=47)	1			
CO (n=47)	0,97 <sup>***</sup>	1		
C-res (n=47)	0,90 <sup>***</sup>	0,78 <sup>***</sup>	1	
C-lábil (n=47)	0,88 <sup>***</sup>	0,85 <sup>***</sup>	0,83 <sup>***</sup>	1
Argila (n=47)	-0,49 <sup>***</sup>	-0,47 <sup>***</sup>	-0,46 <sup>***</sup>	-0,36 <sup>*</sup>
Areia(n=47)	0,20	0,20	0,17	0,10
Ds(n=46)	-0,45 <sup>**</sup>	-0,47 <sup>**</sup>	-0,34 <sup>*</sup>	-0,37 <sup>*</sup>
pH (n=47)	-0,21	-0,24	-0,12	-0,23
CTC efetiva (n=47)	0,03	-0,04	0,16	0,06
$Al^{3+}$ trocável (n=47)	0,37 <sup>*</sup>	0,44 <sup>**</sup>	0,17	0,36 <sup>*</sup>
Valor m (n=47)	0,27	0,35 <sup>*</sup>	0,08	0,19
$Fe_o$ (n=21) <sup>(1)</sup>	0,36	0,40	0,12	0,29
$Al_o$ (n=21) <sup>(1)</sup>	0,83 <sup>***</sup>	0,81 <sup>***</sup>	0,76 <sup>***</sup>	0,58 <sup>*</sup>
$Fe_d$ (n=21) <sup>(1)</sup>	-0,04	0,00 <sup>(2)</sup>	-0,11	-0,01
$Al_d$ (n=21) <sup>(1)</sup>	0,63 <sup>**</sup>	0,63 <sup>**</sup>	0,58 <sup>**</sup>	0,49 <sup>**</sup>

Notas: \*, \*\*, \*\*\* Significante a  $P < 0,05$ ,  $P < 0,01$ , e  $P < 0,001$ , respectivamente.

<sup>(1)</sup> Apenas para os horizontes A.

<sup>(2)</sup> Dado numérico igual a zero resultante de arredondamento de dado numérico originalmente positivo.

## 2.4 Conclusões

Os pedons possuem atributos físicos e químicos que tendem a retardar o processo de decomposição da matéria orgânica do solo, como: textura argilosa a muito argilosa, reação fortemente ácidos, distrofia e elevada saturação por alumínio.

Compostos orgânicos com elevada recalcitrância ou firmemente associados com minerais da fração argila (C-res), que não puderam ser completamente consumidos pelo método clássico de oxidação com dicromato, contribuem com 6 a 25% do CT do horizonte A húmico. Enquanto que a fração oxidável (CO) representa a maior parte (75 a 94%) da reserva de CT desses Latossolos. Isto indica que a MO dos LH é não constituída essencialmente por C pirogênico.

Independente da vegetação onde se encontra, a relação C/N do horizonte A húmico aumenta com a profundidade, apontando para um menor grau de humificação em subsuperfície, o que sugere uma maior ação da atividade biológica próxima a superfície e/ou maior aporte de material vegetal pelas raízes.

Para Latossolos com espesso horizonte A húmico, o conteúdo de argila não foi um bom estimador de carbono (CT, CO, C-res e C-lábil) do solo. Por outro lado, interações entre as diferentes formas de carbono e alumínio pobremente cristalino ( $Al_0$ ) são relevantes para essa classe de Latossolos, e apresentam-se como um dos mecanismos de proteção de carbono.

## Referências

ANDRADE, F.V.; SCHAEFER, C.E.G.R.; CORREA, M.L.T.; MENDONÇA, E.S. Carbon stocks in Brazilian Latosols (Oxisols) from different morphoclimatic regions and management systems **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.35, n. 15/16, p. 2125-2136, 2004.

BIRD, M.I.; MOYO, C.; VEENENDALL, E.M.; LLOYD, J.; FROST, P. Stability of elemental carbon in a savanna soil. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 13, p. 923-932, 1999.

BLAIR, G.J.; LEFROY, R.D. B.; LISLE, L. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems. **Australian Journal of Agricultural Research**, Melbourne, v. 46, p. 1459-1466, 1995.

BREWER, R. **Fabric and mineral analysis of soils**. New York: John Wiley, 1964. 470 p.

- BROWN, G.; BRINDLEY, G.W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. in: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. (Ed.). **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical society, 1980. p. 305-360.
- BUOL, S.W.; ESWARAN, H. Oxisols. **Advances in Agronomy**, New York, v. 68, p. 151-195, 2000.
- BUURMAN, P.; MOSQUERA, O. Analysis of soil variability and data consistency. In: MANNETJE, I.'t.; AMEZQUITA, M.C.; BUURMAN, P.; IBRAHIM, M. (Ed.). **Carbon sequestration in tropical grassland systems**, Wageningen: Academic Publ., 2008. p. 69-90.
- CALEGARI, M.R. **Ocorrência e significado paleoambiental do horizonte a húmico em Latossolos**. 2008. 259 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- COFFIN, D.E. A method for determination of free iron in soils and clays. **Canadian Journal Soil Science**, Ottawa, v. 43, p. 7-17, 1963.
- CORNELL, P.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. Weinheim: VCH 1996. 573 p.
- CZIMCZIK, C.I.; MASIELLO, C.A. Controls on black carbon storage in soils. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 21, p. 1-8, 2007.
- DALMOLIN, R.S.D.; GONÇALVES, C.N.; DICK, D.P.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL KNABNER, I. Organic matter characteristics and distribution in Ferralsol profiles of a climosequence in southern Brazil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, p. 644-654, 2006.
- DICK, D.P.; GONCALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL KNABNER, I.; SIMÕES, M.L.; MARTIN NETO, L. Characteristics soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, Amsterdam, v. 124, p. 319-333, 2005.
- DONAGEMMA, G.K.; RUIZ, H.A.; FONTES, M.P.F.; KER, J.C.; SCHAEFER, C.H.G.R. Dispersão de Latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 765-772, 2003.
- DÜMIG, A.; SCHAD, P.; RUMPEL, C.; DIGNAC, M.F. KNABNER KÖGEL, I. Araucária forest expansion on grassland in the southern Brazilian highlands as revealed by  $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  studies. **Geoderma**, Amsterdam, v. 145, p. 143-157, 2008.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 1997. 212 p. (EMBRAPA. CNC. Documentos, 1)

\_\_\_\_\_. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

EMBRAPA MONITORAMENTO POR SATÉLITE. **Banco de dados climáticos do Brasil**., Disponível em: <<http://www.bdclima.cnpm.embrapa.br/resultados/index.php>>. Acesso em: 20 maio 2009.

FAO. **Soil map of the world**. Escala: 1:5.000.000. Paris: UNESCO, 1971-1981. 10 v.

GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C.; LIMA, J.M.J.C. Toposseqüências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I. Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 293-306, 2006a.

\_\_\_\_\_. Toposseqüências de LATOSSOLOS originados de rochas basálticas no Paraná. II. Relação entre mineralogia da fração argila e propriedades físicas dos solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 307-319, 2006b.

GOUVEIA, S.E.M.; PESSENDA, L.C.R.; BOULET, R.; ARAVENA, R.; SCHEEL YBERT, R. Isótopos de carbono dos carvões e da matéria orgânica do solo em estudos de mudança de vegetação e clima no Quaternário e da taxa de formação de solos no Estado de São Paulo **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 71, p. 4-11, 1999.

GREENLAND, D.J.; WILD, A.; ADAMS, D. Organic matter dynamics in soils of the Tropics – from myth to complex reality In: LAL, R.; SANCHEZ (Ed.) **Myths and science of the tropics**. Madison: Soil Science society of America, 1992. p. 17-33. (Special Publication, 29).

HAMMES, K.; SCHMIDT, M.W.I.; SMERNIK, R.J.; CURRIE, L.A.; BALL, W.P.; NGUYEN, T.H.; LOUCHOUARN, P.; HOUEL, S.; GUSTAFSSON, O.; ELMQUIST, M.; CORNELISSEN, G.; SKJEMSTAD, J.O.; MASIELLO, C.A.; SONG, J.; PENG, P.; MITRA, S.; DUNN, J.C.; HATCHER, P.G.; HOCKADAY, W.C.; SMITH, D.M.; HARTKOPF-FRODER, C.; BÖHMER, A.; LÜER, B.; HUEBERT, B.J.; AMELUNG, W.; BRODOWSKI, S.; HUANG, L.; ZHANG, W.; GSCHWEND, P.M.; FLORES CERVANTES, D.X.; LARGEAU, C.; ROUZAUD, J.N.; RUMPEL, C.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; RODIONOV, A.; GONZALEZ VILA, F.J.; GONZALEZ PEREZ, J.A.; LA ROSA, J.M.; MANNING, D.A. C.; LÓPEZ CAPÉL, E.; DING, L. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 2, p. 1-18, 2007.

HSU, P.H. Aluminium hydroxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison: SSSA, 1989. p. 1051-1088.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**: advanced course. Madison: University of Wisconsin, Department of Soil Science, 1956. 894 p.

KAMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 29, p. 27-39, 1983.

KER, J.C. **Caracterização química, física, mineralógica e micromorfológica de solos brunos subtropicais**. 1988. 148 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1988.

\_\_\_\_\_. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Revista Geonomos**, Belo Horizonte, v. 5, p. 17-40, 1997.

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

KNICKER, H.; HILSCHER, A.; GONZÁLEZ VILA, F.J.; ALMENDROS, G. A new conceptual model for the structural properties of char produced during vegetation fires. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 39, p. 935-939, 2008.

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

MIKLÓS, A.A.W. **Byodinamique d'une couverture pedologique dans la région de Botucatu, Brésil**. 1992. 438 p. Thèse (Doctorales Sciences de la Terre Spécialité Pédologie) - Université Paris, Paris, 1992.

MODENESI GAUTTIERI, M.C.; TOLEDO, M.C.M. Weathering and the formation of hillslope deposits in the tropical highlands of Itatiaia-southeastern Brazil. **Catena**, Amsterdam, v. 27 p. 81-103, 1996.

OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R.F. **Solos da folha de Moji-Mirim**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1999. 119 p. (IAC. Boletim Científico, 46).

PESSENDA, L.C.R.; ARAVENA, R.; MELFI, A. J.; BOULET, R. The use of carbon isotopes (C-13, C-14) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in central Brazil. **Radiocarbon**, New Haven, v. 38, n. 2, p. 191-201, 1996.

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

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



RESENDE, M.; SANTANA, D.P. Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para classificação dos Latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE COLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, SNLCS; SECS, 1988. p. 225-229. (Documentos, 12).

ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VELTHORST, E.J.; VASCONCELOS, C.A.A. Soil organic matter dynamics in density and particle-size fractions as revealed by the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratio in a Cerrado's Oxisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 104, p. 185-202, 2001.

SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H.G.; KER, J.C.; ANJOS, L.H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5. ed. Viçosa: SBCS, 2005. 100 p.

SCHAEFER, C.E.R. Brazilian latosols and their B horizon microstructure as long-term biotic constructs **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 39, p. 909-926, 2001.

SCHAEFER, C.E.R.; KER, J.C.; GILKES, R.J.; CAMPOS, J.C.; COSTA, L.M.; SAADI, A. Pedogenesis on the uplands of the Diamantina Plateau, Minas Gerais, Brazil: a chemical and micropedological study, **Geoderma**, Amsterdam, v. 107, p. 243-269, 2002.

SCHMIDT, M.W.I.; SKJEMSTAD, J.O.; GEHRT, E.; KÖGEL KNABNER, I. Charred organic carbon in German chernozemic soils **European Journal of soil Science**, Oxford, v. 50, p. 351-365, 1999.

SCHMIDT, M.W.I.; SKJEMSTAD, J.O.; CZIMCZIK, C.I.; GLASER, B.; PRENTICE, K.M.; GELINAS, Y.; KÜHLBUSCH, T.A.J. Comparative analysis of black carbon in soils, **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 15, n. 1, p. 163-167, 2001.

SCHWERTMANN, U. Transformation of hematite to goethite in soils. **Nature**, London, v. 232, p. 625, 1971.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2<sup>nd</sup> ed. Madison: Soil Science society of America, 1989. p. 380-427.

SHINDO, H.; HONNA, T.; YAMAMOTO, S.; HONNA, H. Contribution of charred plant fragments to soil organic carbon in Japanese volcanic ash soils containing black humic acids **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 35, p. 235-241, 2004.

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

SILVA, A.C.; VIDAL TORRADO, P.; GONZÁLEZ PEREZ, M. MARTIN NETO, L.; VASQUES, F.M. Relações entre matéria orgânica do solo e declividade de vertentes em topossequência de Latossolos do sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 1059-1068, 2007.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FERNANDES FILHO, E.I.; CHAGAS, A.C.; BRANDÃO, P.C. Chemistry, mineralogy and micropedology of highland soils on crystalline rocks of Serra da Mantiqueira, southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 125, p. 187-201, 2005.

SOMBROEK, W.G.; NACHTERGAELE, F.O.; HEBEL, A. Amounts, dynamics and sequestering of carbon in tropical and subtropical soils. **Ambio**, Stockholm, v. 22, p. 4117-426, 1993.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

STATISTICA STATSOFT. **Statistical analysis**: v. 5.0 Tulsa, 1997. 1 CD-ROM.

VOLKOFF, B.; CERRI, C.C.; MELFI, A.J. Húmus e mineralogia dos horizontes superficiais de três solos de campos de altitude dos Estados de Minas Gerais, Paraná e Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 8, p. 277-283, 1984.

ZINN, Y.L.; LAL, R.; BIGHAM, J.M.; RESCK, D.V.S. Edaphic controls on soil organic carbon retention in the Brazilian Cerrado: soil structure. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 71, p. 1215-1224, 2007.



### 3 RMN <sup>13</sup>C CP/MAS DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE HORIZONTES A HÚMICOS HIPERESPessos DE LATOSSOLOS

#### Resumo

Os Latossolos com horizonte A húmico (LH) representam a principal classe de Latossolos com respeito à acumulação de matéria orgânica (MO). Apesar da importância da MO para a manutenção da qualidade e classificação desses solos, sua natureza química e o processo de formação do horizonte A húmico, que pode ter mais de 200 cm de espessura, são ainda pouco compreendidos. O objetivo deste trabalho foi caracterizar uma fração da MO (ácidos húmicos) de LH e discutir aspectos relacionados com a gênese e com a estabilidade do horizonte A húmico. Oito pedons de LH sob diferentes tipos de vegetação nativa (floresta tropical de altitude, floresta subtropical, cerrado e floresta subcaducifólia) foram empregados no estudo. Os ácidos húmicos (AH) foram extraídos do horizonte húmico em diferentes profundidades e caracterizados por meio de análise elementar e da RMN <sup>13</sup>C CP/MAS. Foi observado que a estrutura química dos AH difere entre pedons sob ambientes distintos e também varia com a profundidade, refletindo principalmente o efeito da cobertura vegetal. Grupos de C alquilas predominam em superfície, enquanto que C aromáticos e C O-alquilas são os mais abundantes em subsuperfície nas amostras de AH de LH sob floresta tropical de altitude. Os AH do cerrado e da floresta subcaducifólia também apresentaram enriquecimento de compostos aromáticos em profundidade. A abundância de C O-alquilas pressupõe que sejam protegidos da decomposição microbiana por meios da formação de complexos organominerais. Levando em consideração a aromaticidade, as distribuições de C nos espectros dos LH apontam para um maior grau de humificação dos AH em subsuperfície quando comparado com amostras coletadas próxima à superfície. Pressupõe-se que o estado mais humificado dos AH em subsuperfície deva-se a um período mais longo para decomposição da MO.

Palavras-chave: Solos tropicais; Substâncias húmicas; Métodos espectroscópicos

#### Abstract

Umbric Ferralsols with thick epipedon represent the major Ferralsol class with respect to organic matter (OM) accumulation. Despite of OM importance to the maintenance of soil quality and soil classification of these Ferralsols, their chemical nature and the thick epipedon formation process, which can have more than 200 cm of thickness, are still poorly understood. The objective of this work was to characterize an OM fraction (humic acids) extracted from Umbric Ferralsols and to discuss issues related to genesis and stability of the A horizon. Eight Ferralsol profiles under native vegetation situated in different Brazilian subregions (Tropical forest, Subtropical forest, Cerrado and Subhumid forest) were used in the study. Humic acids (HAs) were extracted from umbric epipedon in distinct depths and analyzed by elemental analysis and by <sup>13</sup>C NMR CP/MAS. It was observed that carbon relative concentration in <sup>13</sup>C NMR spectrum was different between pedons and in depth, reflecting mainly the

vegetation effect. The C-alkyl concentration predominates on surface, whereas C-aromatic and C O-alkyl are the main groups in subsurface in HAs derived from soils under tropical forest. Humic acids extracted from cerrado and subhumid forest soils also showed the enrichment of aromatic compounds in the deepest A subhorizon. The abundance of O-alkyl C assumes that they are protected from microbial decomposition through of organo-mineral complexes. Considering the aromaticity results, the carbon distribution in the spectrum from Umbric Ferralsols points to a higher humification degree of HAs on subsurface than in surface. It is assumed that the more humified status of HAs on subsurface are due longer period to decomposition of the organic matter by soil microorganisms.

Keywords: Tropical soils; Humic substances; Spectroscopic methods

### 3.1 Introdução

Apesar de constituir, na maioria dos casos, apenas uma pequena parte do solo, a matéria orgânica desempenha papel fundamental para a qualidade do mesmo, pois é responsável por importantes funções químicas, físicas e biológicas (STEVENSON, 1994). Seu papel é especialmente relevante em solos tropicais e subtropicais dominados por argilas de atividade baixa, como os Latossolos, pois contribuem decisivamente para a ciclagem de elementos essenciais para a nutrição de plantas, regulação da atividade biológica, imobilização de elementos tóxicos e formação e estabilidade de agregados (DICK et al., 2005).

Em comparação com as zonas de clima temperado, a ciclagem da matéria orgânica do solo (MOS) nos trópicos úmidos é muito mais rápida (SOMBROEK; NACHTERGAELE; HEBEL, 1993). Desse modo, solos tropicais com pedogênese de longa duração, como a grande maioria dos Latossolos, presumivelmente, contêm maior proporção de compostos em avançado estado de humificação que solos de clima temperado ou pouco desenvolvidos. A MOS, entretanto, tenderá a ser menos humificada e possuirá concentração elevada de compostos facilmente decomponíveis por microrganismos se for renovada constantemente (efeito de diluição), ou protegida no interior de agregados e em complexos organominerais, que retardam sua ciclagem (OADES; GILMAN; UEHARA, 1989). A quantidade e qualidade da MOS resultam, portanto, de diversos fatores ambientais, que incluem variáveis climáticas (temperatura e precipitação), tipo de vegetação, além da classe de solo envolvida (STEVENSON, 1994).

O processo de humificação da MOS envolve a degradação de materiais lábeis (por exemplo, carboidratos e proteínas) e acumulação daqueles quimicamente mais recalcitrantes, como estruturas que reúnem anéis benzênicos (PRESTON, 1996; KNICKER, 2007; NOVOTNY et al., 2009). Esse processo pode ser estudado no laboratório, utilizando-se métodos de incubação, ou no campo, através da montagem de experimentos de curta ou longa duração. Um terceiro método de avaliar a humificação, menos freqüente, se baseia no estudo da distribuição de grupos de carbono (C) distintos ao longo de perfis de solos (ZECH et al., 1997). Solos (e paleossolos) profundos permitem investigar o processo de humificação de longo prazo (intervalo de milhares de anos) já que horizontes pedogenéticos podem armazenar a matéria orgânica em diferentes estádios de evolução (KÖGEL KNABNER, 2000; VANCAMPENHOUT et al., 2008).

Trabalhos que investigam a natureza química e dinâmica da MOS não apenas em superfície, mas também ao longo do perfil de solo, particularmente no ambiente tropical ou subtropical, são ainda raros (DICK et al., 2005; DALMOLIN et al., 2006). Avaliações desse tipo são importantes para solos que armazenam grande quantidade de C em profundidade, como os Latossolos com horizonte A húmico (LH) (ANDRADE et al., 2004). Como referido outrora, esses solos ocorrem em superfícies geomórficas estáveis e antigas, geralmente em situação de topo, integrados a ambientes de clima ameno de altitude, principalmente na região Sudeste e Sul do Brasil (KER, 1997; CALEGARI, 2008) e caracterizam-se pela baixa fertilidade natural.

A gênese dos LH não foi completamente esclarecida ainda (SILVA; VIDAL TORRADO, 1999; LEPSCH; BUOL, 1988). Particularmente interessante é a discussão sobre a formação (hiperdesenvolvimento) e manutenção do horizonte A húmico, que comumente possui mais de 60 cm de espessura (KER, 1997), podendo alcançar 300 cm (OLIVEIRA; MENK, 1999). Quando ocorre no terço inferior das vertentes, o espessamento do horizonte A húmico relaciona-se claramente com o transporte e a deposição (colúvio) de materiais provenientes de porções sobrejacentes do relevo (SILVA et al., 2007). No entanto, quando se situam em posição de interflúvio (topo) ou ombreira, as circunstâncias e os processos que levaram ao hiperdesenvolvimento do horizonte húmico foram outros.

De acordo com Lepsch e Buol (1988), corroborado por Calegari (2008), esses indivíduos são paleossolos que se formaram sob condições favoráveis ao acúmulo de matéria orgânica (MO) em profundidade no passado, e que se mantêm na atualidade em algumas superfícies remanescentes e estáveis na paisagem. A estabilidade da MO, por seu turno, estaria relacionada com a formação de complexos organominerais.

Para LH localizados no sul de Minas Gerais, Silva e Vidal Torrado (1999) levantaram a hipótese de formação do horizonte A húmico hiperdesenvolvido a partir da decomposição parcial de fragmentos milimétricos de carvão vegetal e sua posterior miscigenação com a matriz do solo pela fauna do solo. Recentemente, Assis (2008) investigando substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos) de LH também de Minas Gerais por meio da espectroscopia na região do ultravioleta-visível, sugere que pigmentos melânicos de origem fúngica podem ser responsáveis pelo escurecimento em subsuperfície do horizonte húmico.

Estudar a estrutura química da MO dos LH é relevante, pois esses solos constituem grandes reservas de C orgânico (CO) que diferente da Terra Preta de Índio (Terra Preta *Anthrosols*), não tiveram intervenção antrópica direta, e para desvencilhar aspectos relacionados à sua gênese e preservação no ambiente tropical e subtropical. Várias técnicas têm sido empregadas no estudo da MO das quais destacam-se na atualidade os métodos espectroscópicos, sobretudo a ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  com polarização cruzada e rotação da amostra segundo ângulo mágico (RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS), pela possibilidade de caracterizá-la estruturalmente e permitir fazer inferências sobre sua estabilidade (PRESTON, 1996; RUMPEL; KÖGEL KNABNER; BRUHN, 2002; DICK et al., 2005; ALCANTARA; CARVALHO, 2006).

O objetivo deste capítulo foi, portanto, caracterizar uma fração da MOS (ácidos húmicos) do horizonte A húmico de oito pedons de Latossolos por meio da análise elementar e da RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido. Trabalha-se com a hipótese de ácidos húmicos enriquecidos em C aromático, como resultado do processo de humificação de longo prazo e homogenização do solo.

## 3.2 Material e métodos

### 3.2.1 Seleção dos pedons e amostragem

Oito pedons de Latossolos com horizonte A húmico hiperespesso (horizonte A > 60 cm) previamente selecionados, descritos e coletados conforme exposto no capítulo 2 foram empregadas nesse estudo. Esses pedons localizam-se em distintos tipos de vegetação do território nacional e abrangem diferentes subclasses de LH típicos de cada subregião, portanto assume-se que representam a classe dos LH brasileiros, com exceção daqueles que ocorrem no terço inferior de vertentes.

Algumas características ambientais dos locais onde os solos foram descritos e sua classificação conforme o SiBCS (EMBRAPA, 2006) são dadas na Tabela 3.1. A descrição morfológica completa dos solos encontra-se em Calegari (2008).

Tabela 3.1 - Características dos locais selecionados para estudo e classificação dos solos

Vegetação	Local	Solo <sup>1</sup>	Altitude (m)	PMA <sup>2</sup> (mm ano <sup>-1</sup> )	TMA <sup>2</sup> (°C)	Material de Origem
Floresta Subtropical	Xanxerê-SC	LVdf	810	2.127	16	Basaltos
	Guarapuava-PR	LBw	1.080	1.946	17	
Floresta Tropical de altitude	Machado-MG	LVAd	1.155	1.592	20	Gnaisses/Migmatitos
	Nova Friburgo-RJ	LAd	850	1.247	18	Gnaisses
	Manhuaçu-MG	LAd	895	1.339	19	Charnokitos
Cerrado	Campinas-SP	LAd	660	1.378	22	Sedimentos argiloarenosos
	Salinas-MG	LVd	910	1.082	22	Filitos /Xistos
Floresta Subcaducifólia	Paudalho-PE	LAd	180	1.262	21	Sedimentos argiloarenosos

<sup>1</sup> Siglas do SiBCS (EMBRAPA, 2006): LVAd = Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico; LAd = Latossolo Amarelo distrófico; LBw = Latossolo Bruno ácrico, LVdf = Latossolo Vermelho distroférico e LVd = Latossolo Vermelho distrófico.

<sup>2</sup> PMA=precipitação média anual; TMA=temperatura média anual. Fonte: [WWW.bdclima.cnpm.embrapa.br](http://WWW.bdclima.cnpm.embrapa.br).

De cada pedon foram coletadas de duas a três amostras do horizonte A húmico, dependendo de sua espessura e do número de subhorizontes, em diferentes profundidades. Uma amostra foi tomada dos primeiros 20-30 cm (horizonte A ou A2), outra foi coletada do horizonte A3 ou A4, entre 50 e 100 cm. Para o LVd de Salinas-MG



e o LAd de Campinas-SP, uma terceira amostra complementar foi coletada do horizonte A4 ou A5, em maior profundidade (75-100 e 100-150 cm, respectivamente) (Tabela 3.2). As amostras foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas (malha de 2 mm) para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Fragmentos de rochas (cascalhos e calhaus), carvão e raízes foram removidos.

Os principais atributos físicos e químicos dos horizontes empregados para extração de ácidos húmicos e suas respectivas profundidades de amostragem são apresentadas na Tabela 3.2. As amostras possuem textura argilosa a muito argilosa, reação fortemente ácida, complexo sortivo saturado por alumínio e expressivos teores de carbono total (CT), mesmo aquelas coletadas a maiores profundidades. Um exemplo é o LAd húmico de Campinas-SP que possui 21,3 g kg<sup>-1</sup> de CT no horizonte A5, situado entre 100 e 150 cm da superfície do solo.

Tabela 3.2 - Alguns atributos físicos e químicos de horizontes dos LH estudados

Local	Perfil <sup>(1)</sup> Horizonte	Prof. (cm)	pH H <sub>2</sub> O (2,5:1)	CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Valor m (%)	CT (g kg <sup>-1</sup> )	Relação C/N	Argila (%)
<b>Floresta Subtropical</b>								
Xanxerê-SC	P16 A	0-20	4,1	14,9	87	55,7	14	62
	P16 A3	50-70	4,2	9,1	97	24,8	18	70
Guarapuava-PR	P20 A	0-35	4,6	9,6	65	41,4	19	61
	P20 A3	60-90	4,9	5,6	53	21,1	23	66
<b>Floresta Tropical de altitude</b>								
Machado-MG	P3 A2	10-20	4,7	8,0	95	45,6	17	50
	P3 A3	60-85	5,0	7,5	97	33,4	20	57
Nova Friburgo-RJ	P8 A	0-25	4,9	10,2	81	100,7	13	37
	P8 A3	70-100	5,6	4,8	87	28,2	16	45
Manhuaçu-MG	P10 A	0-25	4,3	10,1	72	57,5	13	47
	P10 A3	60-80	4,7	6,6	90	32,0	13	57
<b>Cerrado</b>								
Campinas-SP	P5 A2	15-40	4,8	5,1	94	27,8	18	51
	P5 A4	70-100	4,9	5,0	94	25,0	19	54
	P5 A5	100-150	5,1	5,0	93	21,3	25	54
Salinas-MG	P30 A	0-30	5,0	9,7	76	43,9	22	58
	P30 A3	60-75	4,7	6,0	75	22,3	20	63
	P30 A4	75-100	4,8	5,4	71	19,3	24	66
<b>Floresta Subcaducifólia</b>								
Paudalho-PE	P29 A	0-30	4,5	8,5	20	28,6	14	34
	P29 A3	55-90	4,5	5,2	54	14,8	17	42

<sup>(1)</sup> Numeração dos perfis segundo protocolo de campo.

### 3.2.2 Extração e purificação de ácidos húmicos

Os procedimentos utilizados para extração e purificação de ácidos húmicos (AH) do solo foram os recomendados pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS – *International Humic Substances Society*) e propostos por Swift (1996). Resumidamente, 10 g da TFSA foram agitados por 16 h com 100 mL da solução de NaOH 0,1 Mol L<sup>-1</sup> sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Solo e solução foram separados por centrifugação (10.000 g a 30 min). O processo foi repetido duas vezes e os extratos combinados. Os extratos alcalinos foram acidificados até pH 2,0 com solução de HCl 6 Mol L<sup>-1</sup>, deixados em repouso por 12-16 h e os AH (precipitados) separados do sobrenadante por sifonação e centrifugação. O sobrenadante (ácidos fúlvicos) foi descartado. Os AH precipitados foram redissolvidos com solução de KOH 0,1 Mol L<sup>-1</sup>, acrescentado KCl até a concentração de 0,3 Mol L<sup>-1</sup>, agitados por 12 h, reprecipitados com HCl 6 Mol L<sup>-1</sup> e o sobrenadante descartado após centrifugação (10.000 g a 30 min).

Os AH foram purificados com solução de HCl 0,1 Mol L<sup>-1</sup> e HF 0,3 Mol L<sup>-1</sup>, após agitação por 12 h e centrifugação (10.000 g a 10 min). O processo de purificação, que visa diminuir o teor de cinzas das amostras, foi repetido quatro vezes e os sobrenadantes descartados. As amostras de AH purificadas foram transferidas para membranas de diálise (Spectrapor, tamanho de exclusão de 6.000-8.000 Daltons), dialisadas contra água ultrapura, até teste negativo para cloretos com uso de AgNO<sub>3</sub>, congeladas, liofilizadas e, finalmente, estocadas em dessecador. De acordo com Assis (2008) a fração AH dos LH pode corresponder até 40% do carbono total.

Os teores de cinzas das amostras de AH foram inferiores a 10%, exceto por aquelas do LVdf de Xanxerê-SC (P-16) e o LBw de Guarapuava-PR (P-20). Os AH desses solos foram redissolvidos com NaOH 0,1 Mol L<sup>-1</sup> e agitados com solução de HCl 2 Mol L<sup>-1</sup> e HF 48% (v/v) por 24 h, centrifugados e o sobrenadante descartado (BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007). Esta operação foi repetida mais duas vezes. Após isso, os AH foram tratados do mesmo modo que aqueles que não precisaram deste procedimento de purificação suplementar.

### 3.2.3 Análise elementar

Os teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) nas amostras de AH purificadas foram determinados por combustão seca num analisador CE INSTRUMENTS FA 1110 do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O teor de oxigênio (O) foi calculado por diferença após correção de C, H, N e S para uma base livre de cinzas. O teor de cinzas foi determinado gravimetricamente após calcinação dos AH em mufla a 800°C durante 4 horas. A partir desses resultados foram calculadas as razões atômicas H/C e O/C e a relação C/N, que permitem fazer inferências sobre o processo de humificação dos AH.

### 3.2.4 RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de amostras de AH foram adquiridos na frequência de ressonância de carbono (100 MHz) em um espectrômetro Varian (Unity 400) equipado com probe tipo *Doty* para sólidos, do Departamento de Química da UFSCar. As amostras foram prensadas em um rotor de zircônio com diâmetro de 5 mm. As técnicas de polarização cruzada (*cross polarization* – CP) e rotação segundo ângulo mágico (*Magic angle spinning* - MAS) foram aplicadas com um tempo de contato de 1 ms, velocidade de rotação 8 kHz e intervalo entre pulsos de 1 s. (KNICKER; SKJEMSTAD, 2000). Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm (partes por milhão) e referenciados ao tetrametilsilano (ppm = 0).

Com auxílio do software contido no equipamento, as intensidades de  $^{13}\text{C}$  em distintas regiões dos espectros foram integradas e suas abundâncias relativas obtidas. Os grupos de C considerados foram: alquilas (0-45 ppm), O-alquilas (45-110 ppm), aromáticos (110-160 ppm) e carbonilas/acilas (160-220 ppm) (WILSON, 1987). Segundo Zhang et al. (1999) essas regiões do espectro correspondem aos compostos alifáticos, carboidratos, compostos aromáticos e compostos carbonílicos/carboxílicos, respectivamente. A partir desses grupos foram calculados a relação C alquilas/C O-alquilas e o índice de aromaticidade (Arom) (HATCHER et al., 1981), conforme a equação 3.1.

$$\text{Arom: } C \text{ aromático} / (C \text{ alquila} + C \text{ O-alquila} + C \text{ aromático}) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

### 3.3 Resultados e discussão

#### 3.3.1 Composição elementar

A composição elementar, as razões atômicas (H/C e O/C), a relação C/N e os teores de cinzas de amostras de AH extraídos dos LH são apresentados na Tabela 3.3. Os conteúdos de C nas amostras de AH variam de 47 a 57%, enquanto que os valores de N variam de 4 a 2%. Esses valores estão dentro da faixa estabelecida para AH extraídos de solos (RICE; MACCARTHY, 1991).

Tabela 3.3 - Análise elementar (C, N, H, S e O), razões atômicas, relação C/N e teor de cinzas de AH extraídos de LH

Perfil <sup>(1)</sup> Horizonte	C	N	H	S	O	Razões atômicas <sup>(2)</sup>		Relação	Cinzas
	%					H/C	O/C	C/N	%
<b>Floresta Subtropical</b>									
P-16 A	57,30	4,10	4,77	0,20	33,63	1,00	0,44	14	2,3 <sup>(3)</sup>
P-16 A3	53,33	2,76	4,15	0,11	39,64	0,93	0,56	19	0,0 <sup>(3)</sup>
P-20 A	54,83	3,39	4,21	0,19	37,39	0,92	0,51	16	0,0 <sup>(3)</sup>
P-20 A3	47,32	2,09	5,47	0,11	45,02	1,39	0,71	23	0,9 <sup>(3)</sup>
<b>Floresta Tropical de altitude</b>									
P-3 A2	49,20	4,15	3,73	0,17	42,75	0,91	0,65	12	0,0
P-3 A3	51,65	2,90	3,30	7,55	34,60	0,77	0,50	18	0,0
P-8 A	50,98	4,19	4,20	0,15	40,47	0,99	0,60	12	2,5
P-8 A3	51,60	2,89	3,42	7,41	34,68	0,80	0,50	18	0,0
P-10 A	49,13	4,00	4,95	0,22	41,71	1,21	0,64	12	8,2
P-10 A3	51,03	3,48	3,90	0,14	41,45	0,92	0,61	15	0,0
<b>Cerrado</b>									
P-5 A2	53,10	3,08	3,57	0,10	40,16	0,81	0,57	17	0,2
P-5 A4	48,06	2,35	3,05	0,17	46,37	0,76	0,72	20	4,1
P-5 A5	50,92	2,16	3,26	0,00	43,66	0,77	0,64	24	8,6
P-30 A	50,75	2,98	4,06	0,11	42,10	0,96	0,62	17	2,4
P-30 A3	51,53	2,59	3,92	8,52	33,43	0,91	0,49	20	5,9
P-30 A4	48,31	2,39	3,37	0,08	45,86	0,84	0,71	20	3,2
<b>Floresta Subcaducifólia</b>									
P-29 A	47,27	3,25	3,17	0,17	46,14	0,81	0,73	15	2,6
P-29 A3	48,89	2,54	3,64	10,17	34,76	0,89	0,53	19	8,6

<sup>(1)</sup> Numeração dos perfis segundo protocolo de campo.

<sup>(2)</sup> Razões atômicas: H/1:C/12 e O/16:C/12.

<sup>(3)</sup> AH purificados com solução de HCl 2 Mol L<sup>-1</sup> e de HF 48% (v/v).

A relação C/N de todas as amostras de AH aumenta em profundidade, seguindo a mesma tendência da relação C/N dos solos (Tabela 3.2), o que sugere um maior grau de humificação do horizonte A (ou A2) em relação àqueles horizontes subsuperficiais.

Os valores da razão H/C dos AH de solos sob a floresta tropical de altitude e o cerrado diminuem em profundidade, evidenciando uma maior alifacidez na superfície desses pedons. Essa tendência, contudo, não é acompanhada nos AH do LAd de Paudalho-PE situado sob floresta subcaducifólia, e ambígua para os AH extraídos de solos sob a floresta subtropical.

Em solos onde a matéria orgânica foi substancialmente afetada por incêndios, os ácidos húmicos apresentam razões atômicas (H/C e O/C) muito baixas em virtude das reações de desidratação e descarboxilação, além de apresentarem estruturas condensadas (KNICKER, 2007). As razões atômicas H/C e O/C dos AH estudados variam de 0,76 a 1,39 e de 0,44 a 0,73, respectivamente. Esses valores são significativamente superiores àqueles AH extraídos da Terra Preta de Índio (NOVOTNY et al., 2007) e de AH pretos e aromáticos de solos desenvolvidos em áreas de elevada altitude (Maciços do Espinhanço e da Mantiqueira) na região Sudeste do Brasil estudados por Benites et al. (2005), ambos enriquecidos em C pirogênico. Essas comparações permitem concluir que os AH dos LH possuem uma contribuição pequena de produtos solúveis em álcali derivados de C pirogênico.

### 3.3.2 RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de AH isolados dos Latossolos húmicos estudados são apresentados nas Figuras 3.1 a 3.4 e a abundância relativa de grupos de  $^{13}\text{C}$  na Tabela 3.4. Amostras de AH extraídos do LVdf de Xanxerê-SC (P-16) e do LBw de Guarapuava-PR (P-20) não foram medidas.

Os espectros das amostras de AH do horizonte A ou A2 dos pedons sob floresta tropical de altitude (Machado-MG, Nova Friburgo-RJ e Manhauçu-MG) mostrados nas Figuras 3.1 e 3.2, apresentam sinais predominantes na região assinalada para C alquilas (32-37%), seguido em abundância por C O-alquilas (28-34%) (Tabela 3.4). Por outro lado, as amostras de subsuperfície desses pedons (horizontes A3) apresentam distribuição de  $^{13}\text{C}$  distinta, com sinais pronunciados na região de C aromáticos, com

intensidade relativa entre 32 e 36%, acompanhado por C O-alquilas (25-32%). Segundo Preston (1996) o sinal nítido a 30 ppm na região de C alquilas é característico de cadeias longas com grupos metilênicos ( $\text{CH}_2$ ), enquanto que C O-alquilas são representados por grupos metoxílicos ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), carboidratos, aminoácidos e alcoóis (ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006). A região de C aromáticos, por sua vez é representada por ligninas, taninos e compostos fenólicos (ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006).

Nos espectros de RMN de AH de solos sob cerrado (Campinas-SP e Salinas-MG) (Figura 3.3) e floresta subcaducifólia (Paudalho-PE) (Figura 3.4) preponderam as bandas dos grupos C O-alquilas (27-36%) e C aromático (26-38%), tanto nos horizontes A e A2, quanto nos horizontes subsuperficiais. Nesses pedons, observa-se uma tendência clara de decréscimo da concentração de C alquilas e C carbonilas e concomitante aumento de C O-alquilas e C aromáticos em profundidade (horizontes A3, A4 e A5). Além disso, as variações das intensidades dos grupos C alquilas e C aromáticos em profundidade são menores nos AH desses solos sob cerrado e floresta subcaducifólia em relação àqueles pedons sob floresta tropical de altitude (exceto pelo P-10, Manhuaçu-MG) (Tabela 3.4).

Independente do tipo de cobertura vegetal, os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos AH explicitam a tendência de diminuição de C alquilas e aumento de C aromáticos e de C O-alquilas em profundidade nos pedons. Distribuição similar para C alquila e C aromático, mas oposta para C O-alquilas foi verificada por Assis (2008) em AH de LH de Minas Gerais (camadas de 0-10 cm e 60-100 cm do horizonte húmico) situados sob vegetação de cerrado, floresta tropical ou cultivados (café ou pastagem). As proporções de C aromático dos AH medidos por essa autora, que chegam a 60% da área do espectro, foram ainda de duas a três vezes superiores àquelas observadas aqui. Isto provavelmente está relacionado com o efeito do cultivo do solo, com preservação seletiva de compostos mais recalcitrantes.

Tabela 3.4 - Áreas integradas dos grupos de carbono determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  com CP/MAS, aromaticidade (arom) e razão alquilas/O-alquilas de ácidos húmicos de LH

Local	Perfil Horizonte	$^{13}\text{C}$ por regiões de ppm (%)				Arom <sup>(1)</sup>	Alquilas/ O-Alquilas
		Alquilas 0-45	O-Alquilas 45-110	Aromáticos 110-160	Carbonilas 160-220		
<b>Floresta Tropical de Altitude</b>							
Machado-MG	P3 A2	36,94	27,94	21,83	13,30	0,25	1,32
	P3 A3	13,01	25,09	33,07	26,25	0,46	0,52
Nova Friburgo-RJ	P8 A	32,18	26,86	19,04	21,95	0,24	1,20
	P8 A3	13,44	31,71	36,32	18,54	0,45	0,42
Manhuaçu-MG	P10 A	34,68	33,98	24,41	6,95	0,26	1,02
	P10 A3	25,49	32,05	31,99	10,47	0,36	0,80
<b>Cerrado</b>							
Campinas-SP	P5 A2	20,73	26,95	26,08	26,25	0,35	0,77
	P5 A4	13,15	30,75	30,35	25,75	0,41	0,43
	P5 A5	12,83	31,12	31,34	24,72	0,42	0,41
Salinas-MG	P30 A	22,13	33,78	27,28	16,80	0,33	0,66
	P30 A3	18,10	34,62	36,39	10,89	0,41	0,52
	P30 A4	16,10	35,78	36,56	11,56	0,41	0,45
<b>Floresta Subcaducifólia</b>							
Paudalho-PE	P29 A	22,39	30,56	30,70	16,36	0,37	0,73
	P29 A3	13,71	34,25	38,13	13,92	0,44	0,40

<sup>(1)</sup> Aromaticidade (Arom) = [áreas dos sinais de C aromáticos / (áreas dos sinais de C aromáticos + C alquilas + C O-alquilas)].

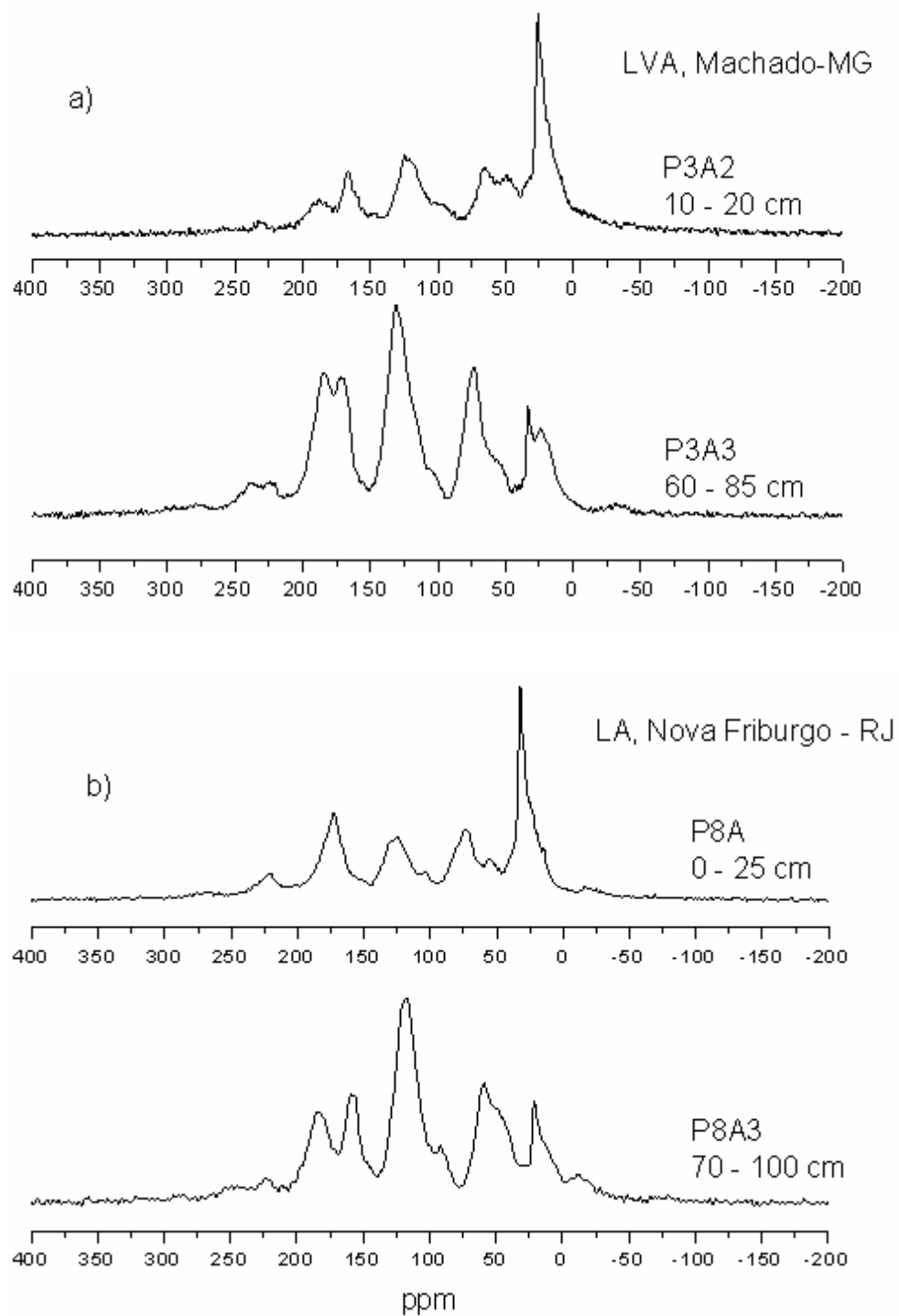


Figura 3.1 - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de AH de Latossolos com horizonte A húmico sob Floresta Tropical de altitude. (a) P-3 Machado-MG e (b) P-8 Nova Friburgo-RJ



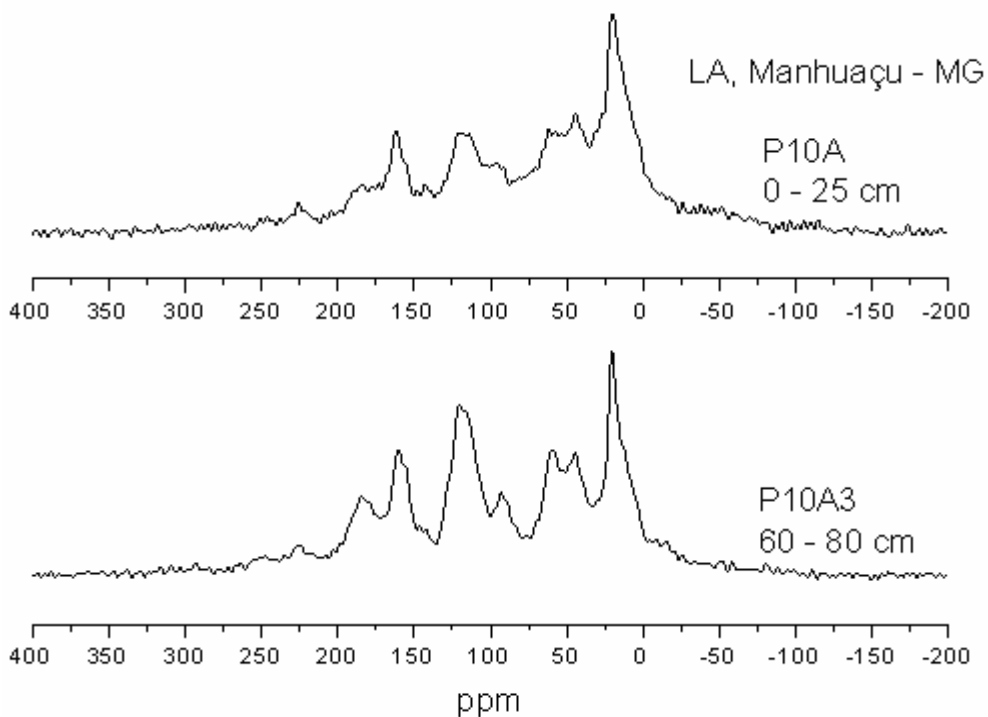


Figura 3.2 - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de AH de Latossolos com horizonte A húmico sob Floresta Tropical de altitude (P-10 Manhuaçu-MG)

A maior concentração de C aromáticos dos horizontes de subsuperfície estudados está relacionada com a acumulação de estruturas de ligninas. Não obstante, a elevada intensidade relativa do sinal a 130 ppm mostra que estruturas de lignina estão alteradas, e/ou que fontes de C pirogênico estão presentes (ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006). Fragmentos de carvão dispersos na matriz do solo e parcialmente alterados podem ser fontes de substâncias húmicas solúveis em álcali (HAUMAIER; ZECH, 1995; BENITES et al., 2005). Esses produtos da combustão incompleta da biomassa (carvões) possuem estrutura química essencialmente aromática e se decompõem lentamente em solos tropicais (BIRD et al., 1999; SCHMIDT; NOACK, 2000; HAMMES et al., 2007). Registros de paleoincêndios, que são eventos que originam grande quantidade de carvão em curto período de tempo, já foram documentados em áreas do cerrados e de florestas tropicais de altitude por outros autores (SILVA; VIDAL TORRADO, 1999; ROSCOE et al., 2001; BENITES et al., 2005).

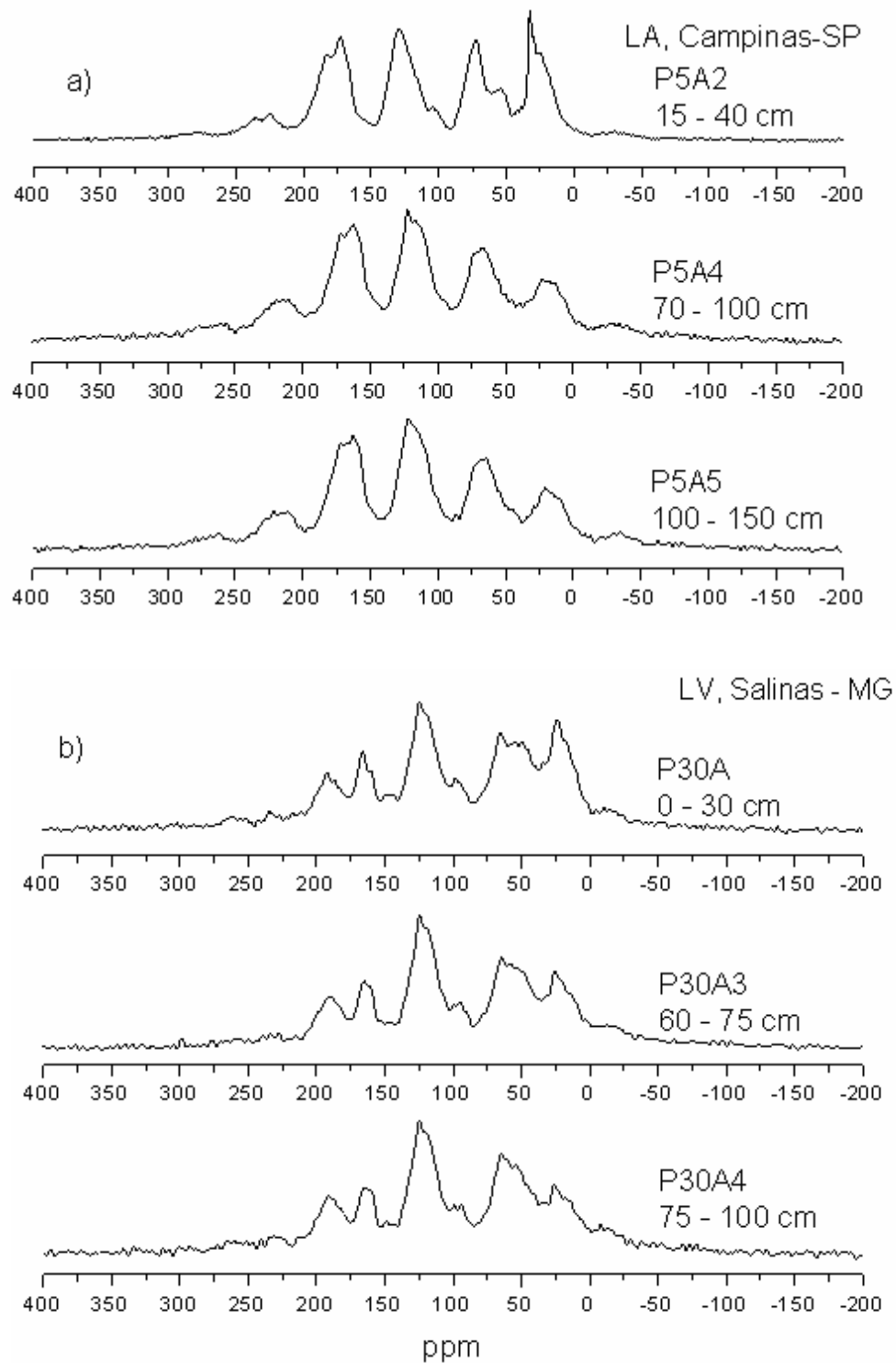


Figura 3.3 - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de AH de Latossolos com horizonte A húmico sob Cerrado. (a) P-5 Campinas-SP e (b) P-30 Salinas-MG

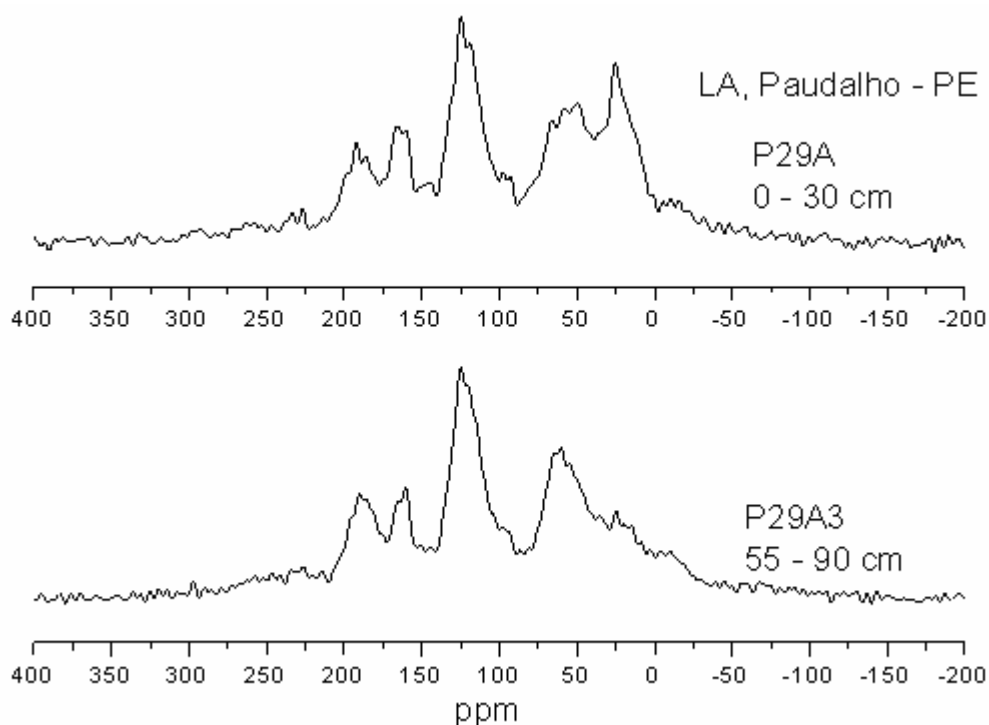


Figura 3.4 - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de AH de Latossolos com horizonte A húmico sob Floresta Subcaducifólia (P-29 Paudalho-PE)

Não foi possível quantificar a contribuição de C pirogênico nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  porque seus sinais na região de C aromáticos (110 a 160 ppm) se sobrepõem com aqueles de ligninas e de outros compostos que não têm relação direta com o fogo (ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006; NOVOTNY et al., 2009).

Um fator de correção baseado na técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  BD/MAS (*Bloch Decay / Magic Angle Spinning*), que contorna esse problema fora inclusive sugerido por Skjemstad et al. (1996). Contudo, para emprego desse fator é necessário uma maior diferenciação das bandas de grupos de C, o que não foi conseguido devido à baixa resolução dos espectros obtidos.

Em contraposição, vale ressaltar que a técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS tende a subestimar a quantidade de estruturas aromáticas policíclicas (condensadas), devido à ineficiência na transferência de polarização de alguns hidrogênios (SIMPSON; HATCHER, 2004). Para identificar e semi-quantificar materiais condensados tem sido empregada a RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS com desacoplamento defasado (DD) que distingue

C protonados daqueles não protonados (GONZÁLEZ PÉREZ et al., 2008). Não obstante, essa técnica requer um tempo muito longo de utilização do espectômetro em relação àquela convencional, o que inviabiliza as medidas de um número elevado de amostras (SIMPSON; HATCHER, 2004; NOVOTNY et al., 2009).

As percentagens de C O-alkila, de 25-36% da área do espectro, indicam uma abundância elevada de estruturas lábeis e/ou derivadas de ligninas (grupos metoxílicos) nos AH (PRESTON, 1996; ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006). A estabilização desse tipo de C no horizonte húmido deve-se provavelmente, entre outros mecanismos de proteção, à sua associação com Al pobremente cristalino (vide capítulo 2).

Em um trabalho semelhante, Dick et al. (2005) analisaram por RMN de  $^{13}\text{C}$  seis Latossolos brasileiros sob vários tipos de vegetação nativa e encontraram uma proporção considerável (26-40%) de estruturas de C O-alkilas na MO do horizonte A. Esses autores atribuíram a manutenção dessas estruturas orgânicas a interações organominerais. Esse mecanismo de estabilização da MO em Latossolos é corroborado por Dalmolin et al. (2006) que caracterizaram a MO de uma climossequência também de Latossolos no Rio Grande do Sul.

A menor variação de intensidades de grupos alquilas e aromáticos verificada nos AH de solos sob cerrado em comparação com aqueles da floresta tropical de altitude está, supostamente, relacionada com as seguintes circunstâncias: (i) tipo de aporte de C, com maior participação de biomassa de raízes no cerrado (ALCÂNTARA et al., 2004) e (ii) a maior homogenização do solo por bioturbação principalmente pela atividade de cupins (térmitas), que são abundantes nesse tipo de vegetação mais aberta (CONSTANTINO; ACIOLI, 2008).

A decomposição de estruturas de plantas, serapilheira e resíduos orgânicos do solo levam a valores mais elevados de aromaticidade e estão relacionados com um mais avançado estágio de humificação da MOS (PRESTON, 1996, ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006). Nos solos estudados, o aumento na concentração de C na região dos aromáticos foi acompanhado por C O-alkilas, isto se deve à predominância de grupos metoxílicos ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) derivados de ligninas (região entre 45-65 ppm) entre os compostos C O-alkilas (Figuras 3.1 a 3.4).

A aromaticidade apresentou um padrão consistente de aumento com a profundidade em todas as amostras, o que indica um maior grau de decomposição de AH de amostras de subsuperfície (PRESTON, 1996). A aromaticidade dos AH de subsuperfície variou de 0,36 a 0,46, o que corresponde a uma estrutura química com uma cadeia alifática de sete a onze átomos de C, ligada a um anel benzênico ( $C_6H_6$ ), respectivamente (ZHANG et al., 1999).

A relação C alquilas/C O-alquilas, proposta por Baldock et al. (1997) para avaliar o processo de decomposição da MO em liteiras, horizontes orgânicos (O e H), horizonte A e turfeiras, apresentou tendência contrária à aromaticidade, com diminuição em profundidade em todas as amostras, o que indicaria um maior grau de decomposição de AH de amostras da superfície (horizonte A ou A2) (PRESTON, 1996). Contudo, em virtude da preponderância nos espectros de RMN de grupos metoxílicos (45-65 ppm), em relação com carboidratos e outros materiais lábeis (65-110 ppm), esse índice parece não ser aplicável a esses Latossolos.

### 3.4 Conclusões

Os ácidos húmicos (AH) do horizonte A húmico de Latossolos apresentam estruturas químicas diferentes entre os pedons e, estas também variam em profundidade. A diferença na estrutura dos AH entre os solos é atribuída, sobretudo, ao efeito da vegetação (fonte primária da MOS). Pedons coletados sobre o mesmo tipo de cobertura vegetal apresentam AH com estruturas químicas semelhantes. Há diminuição de C alquilas e aumento de C O-alquilas e de C aromático em profundidade. Entretanto, existe uma concentração maior de C alquilas nos AH extraídos de solos sob floresta tropical de altitude em comparação aos do cerrado e da floresta subcaducifólia. A abundância de estruturas C O-alquilas nesses AH sugere que esses compostos são preservados no solo através de interações organominerais.

Levando em consideração a aromaticidade dos AH, esses são mais humificados em subsuperfície do que em superfície. Isto foi interpretado como sendo resultado do período longo de humificação da MO nos horizontes mais profundos (A3, A4 e A5).

A contribuição de C pirogênico, não pode ser observada nos AH porque há contribuição de outros materiais aromáticos na mesma região do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  que não tem relação direta com o fogo, como ligninas e taninos. A composição elementar do AH revela, por seu turno que esses materiais não são essencialmente aromáticos.

## Referências

- ALCÂNTARA, F.A.; CARVALHO, A.M. Ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  em estudos de caracterização estrutural da matéria orgânica do solo In: ROSCOE, R.; MERCANTE, F.M.; SALTON, J.C. (Ed.). **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. p. 243-280.
- ALCÂNTARA, F.A.; BUURMAN, P.; CURI, N. FURTINI NETO, A.E.; VAN LAGEN, B.; MEIJER, E.L. Changes in soil organic matter composition after introduction of riparian vegetation on shores of hydroelectric reservoirs (Southeast of Brazil) **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 36, p. 1497-1508, 2004.
- ANDRADE, F.V.; SCHAEFER, C.E.G.R.; CORREA, M.L.T.; MENDONÇA, E.S. Carbon stocks in Brazilian Latosols (Oxisols) from different morphoclimatic regions and management systems. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n. 15/16, p. 2125-2136, 2004.
- ASSIS, C.P. **Matéria orgânica de Latossolos Húmicos: análises térmica e espectroscópica, efeito do uso e correção química**. 2008. 93 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- BALDOCK, J.A.; OADES, J.M.; NELSON, P.N.; SKENE, T.M.; GOLCHIN, A.; CLARKE, P. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 35, p. 1067-1083, 1997.
- BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.L.; KER, J.C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 127, p. 104-113, 2005.
- BIRD, M.I.; MOYO, C.; VEENENDALL, E.M.; LLOYD, J.; FROST, P. Stability of elemental carbon in a savanna soil. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 13, p. 923-932, 1999.

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

CONSTANTINO, R.; ACIOLI, A.N.S. Diversidade de Cupins (Insecta:Isoptera) no Brasil. In: MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O.; BRUSSAARD, L. (Ed.). **Biodiversidade do Solo em Ecossistemas Brasileiros**. Lavras: UFLA, 2008. p.277-297.

DALMOLIN, R.S.D.; GONÇALVES, C.N.; DICK, D.P.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL KNABNER, I. Organic matter characteristics and distribution in Ferralsol profiles of a climosequence in southern Brazil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, p. 644-654, 2006.

DICK, D.P.; GONÇALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL KNABNER, I. SIMÕES, M.L.; MARTIN NETO, L. Characteristics soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, Amsterdam, v. 124, p. 319-333, 2005.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

EMBRAPA MONITORAMENTO POR SATÉLITE. **Banco de dados climáticos do Brasil**. Disponível em: <<http://www.bdclima.cnpm.embrapa.br/resultados/index.php>>. Acesso em: 20 maio 2009.

GONZÁLEZ PEREZ, M.; VIDAL TORRADO, P.; COLNAGO, L.A.; MARTIN NETO, L.; OTERO, X.L.; MILORI, D.M.B.P.; GOMES, F.H. <sup>13</sup>C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v.146, p. 425-433, 2008.

HAMMES, K.; SCHMIDT, M.W.I.; SMERNIK, R.J.; CURRIE, L.A.; BALL, W.P.; NGUYEN, T.H.; LOUCHOUARN, P.; HOUEL, S.; GUSTAFSSON, O.; ELMQUIST, M.; CORNELISSEN, G.; SKJEMSTAD, J.O.; MASIELLO, C.A.; SONG, J.; PENG, P.; MITRA, S.; DUNN, J.C.; HATCHER, P.G.; HOCKADAY, W.C.; SMITH, D.M.; HARTKOPF-FRODER, C.; BÖHMER, A.; LÜER, B.; HUEBERT, B. J.; AMELUNG, W.; BRODOWSKI, S.; HUANG, L.; ZHANG, W.; GSCHWEND, P.M.; FLORES CERVANTES, D.X.; LARGEAU, C.; ROUZAUD, J.N.; RUMPEL, C.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; RODIONOV, A.; GONZALEZ VILA, F.J.; GONZALEZ PEREZ, J.A.; LA ROSA, J.M.; MANNING, D.A.C.; LÓPEZ CAPÉL, E.; DING, L. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 21, p. 1-8, 2007.

HATCHER, P.G.; SCHNITZER, M.; DENNIS, L.W.; MACIEL, G.E. Aromaticity of humic substances in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 45, p. 1089-1094, 1981.

HAUMAIER, L.; ZECH, W. Black carbon: possible source of highly aromatic components of soil humic acids. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 23, p. 191-196, 1995.

KER, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 5, p. 17-40, 1997.

KNICKER, H. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 85, p. 91-118, 2007.

KNICKER, H.; SKJEMSTAD, J.O. Nature of organic carbon and nitrogen in physically protected organic matter of some Australian soils as revealed by solid-state  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 38, p. 113-127, 2000.

KÖGEL KNABNER, I. Analytical approaches for characterizing soil organic matter. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 609-625, 2000.

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

NOVOTNY, E.H.; DEAZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; HAYES, M.H.B. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth Soils. **Environmental Science Technology**. Easton., v. 41, p. 400-405, 2007.

NOVOTNY, E.H.; BONAGAMBA, T.J.; AZEVEDO, E.R.; HAYES, M.H.B. Solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance characterization of humic acids extracted from Amazonian Dark Earths (Terra Preta de Índio) In: WOODS, W.I. TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; STEINER, C.; WINKLERPRINS, A.; REBELLATO, L. (Ed.). **Amazonian Dark Earths: wim sombroek's vision**. Amsterdam: Springer, 2009. p. 373-391.

OADES, J.M.; GILMAN, G.P.; UEHARA, G. Interactions of soil organic matter and variable-charge clays In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. (Ed.). **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: NIFTAL Project, 1989. p. 69-95.

OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R.F. **Solos da folha de Moji-Mirim**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1999. 119 p. (IAC. Boletim Científico, 46).

PRESTON, C.M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Science**, Madison. v. 161, p. 144-166, 1996.

RICE, J.A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 17, p. 635-648, 1991.



ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VELTHORST, E.J.; VASCONCELOS, C.A. Soil organic matter dynamics in density and particle-size fractions as revealed by the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratio in a Cerrado's Oxisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 104, p. 185-202, 2001.

RUMPEL, C. KÖGEL KNABNER, I.; BRUHN, F. Vertical distribution, age, and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 33, p. 1131-1142, 2002.

SCHMIDT, M.W.I.; NOACK, A.G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 14, p. 777-793, 2000

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

SILVA, A.C.; VIDAL TORRADO, P.; GONZÁLEZ PÉREZ, M.; MARTIN NETO, L. Relações entre matéria orgânica do solo e declividade de vertentes em topossequência de Latossolos do sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 1059-1068, 2007.

SIMPSON, M.J.; HATCHER, P.G. Determination of black carbon in natural organic matter by chemical oxidation and solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 35, p. 923-935, 2004.

SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P. TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; McCLURE, S.G. The chemistry and nature of protected carbon in soil. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 34, p. 251-271, 1996.

SOMBROEK, W.G.; NACHTERGAELE, F.O.; HEBEL, A. Amounts, dynamics and sequestering of carbon in tropical and subtropical soils. **Ambio**, Stockholm, v. 22, p. 4117-426, 1993.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: SSSA, 1996. pt. 3: Chemical methods, p.1011-1069. (Book Series, 5).

VANCAMPENHOUT, K.; WOUTERS, K.; CAUS, A.; BUURMAN, P.; SWENNEN, R.; DECKERS, J. Fingerprinting of soil organic matter as a proxy for assessing climate and vegetation changes in last interglacial paleosols (Veldwezelt, Belgium). **Quaternary Research**, San Diego, v. 69, p. 145-162, 2008.

WILSON, M.A. **NMR techniques and applications in geochemistry and soil chemistry** Oxford: Pergamon Press, 1987. 182 p.

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

ZHANG, J.; ZHAI, J.; ZHAO, F.; TAO, Z. Study of soil humic substances by cross-polarization magic angle spinning  $^{13}\text{C}$  NMR and pyrolysis-capillary gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 378, p. 177-182, 1999.



## 4 PIRÓLISE-CG/EM DA MATÉRIA ORGÂNICA DO HORIZONTE A HÚMICO DE LATOSSOLOS

### Resumo

Latossolos com horizonte A húmico (LH) ocorrem nos trópicos e subtropicais úmidos, particularmente no Brasil, e são importantes acumuladores de carbono orgânico em profundidade. Apesar disso, a natureza química da matéria orgânica (MO) desses solos foi pouco estudada e a gênese do horizonte A espesso ainda é tema controverso. O objetivo deste trabalho foi identificar a composição química da MO do horizonte A húmico e discutir sua gênese. Oito perfis de LH foram descritos sob diferentes tipos de vegetação (floresta subtropical, floresta tropical de altitude, cerrado e floresta subcaducifolia) e amostras do horizonte A húmico coletadas. Frações leves (livre e oclusa), extratos alcalinos e humina da MO foram isolados, purificados e analisados através da pirólise CG/EM. Carboidratos, compostos alifáticos e aromáticos constituem os principais biopolímeros integrantes da MO nas quatro frações, mas em proporções diferentes. Os extratos possuem maior abundância de carboidratos e contém também a maior proporção de compostos nitrogenados, enquanto que a fração leve oclusa (FLO) é dominada por compostos alifáticos e aromáticos. Na fração leve livre (FLL) são comuns os resíduos frescos derivados de plantas, com presença de lignina. Diferenças na composição química do horizonte A húmico entre os tipos de vegetação são menos pronunciadas que entre subhorizontes num mesmo perfil. Amostras colhidas próximo ou na superfície apresentam-se mais humificadas que aquelas coletadas em subsuperfície. A hipótese de uma MO altamente recalcitrante, formada pela decomposição de fragmentos de carvão foi rejeitada, já que esses produtos foram encontrados apenas na FLO, que tem pouca importância no conteúdo de C-total do solo. A estabilização da matéria orgânica desses LH dependeu de uma combinação de abundante entrada de biomassa e da atuação de mecanismos que retardam a mineralização da MO, como uma forte associação com minerais de argila.

Palavras-chave: Solos tropicais; Horizonte A húmico; Matéria orgânica; Pirólise CG/EM

### Abstract

Ferralsols with humic A horizon cover extensive areas in the humid tropics and subtropics, particularly in Brazil, and they represent an important reserve of organic carbon in depth. Although, the organic matter (OM) of soils is poorly known and the genesis of the thick humic A horizon is still a controversial issue. The aim of this work was to identify the chemical composition of organic matter of these epipedons and to discuss their genesis. Eight soil profiles under native vegetation were described in different Brazilian sites under native vegetation (Subtropical forest, Tropical forest, Cerrado and Subcaducifolia forest) and samples of the humic epipedon were collected. Light fractions (free and occluded), alkaline extracts and humin of the OM were isolated, purified and analyzed by pyrolysis GC/MS. Carbohydrates, aliphatics and aromatics are major pyrolysis products in all four fractions, but in different proportions. Soil organic extract have the highest abundance of carbohydrates and contain also larger amounts of

N-compounds than the other fractions, while the occluded light fraction (OLF) is dominated by aliphatic and (poly)aromatic compounds. In free light fraction (FLF) fresh residues derived from plants are commonly found, with presence of lignin. The differences between humic epipedons of different Brazilian sites are smaller than the vertical gradient within each soil profile. Samples from surface or near surface are more humified than those respective pair collected in subsurface. The hypothesis of a highly recalcitrant OM, produced by fragments of charcoal in decomposition has been rejected since they were found only in OLF, which has little importance in the total C-content of soil. The stabilization of organic matter in these Ferralsols depended on a combination of abundant biomass input and the action mechanisms to retard the mineralization of OM, such as a strong association with clay minerals.

Keywords: Ferralsols; Umbric A horizon; Organic matter; Pyrolysis GC/MS

#### 4.1 Introdução

A matéria orgânica do solo (MOS) é constituída por uma miríade de compostos orgânicos derivados de plantas e animais, em diferentes estádios de decomposição e grau de associação com a matriz mineral (CHRISTENSEN, 1996; 1992). Uma parte da MOS encontra-se livre ou fracamente associada às partículas do solo, sendo denominada de fração leve livre (FLL), enquanto outra está fortemente associados aos minerais do solo, principalmente aos argilominerais e aos óxidos de Fe e Al, formando os complexos organominerais (ROSCOE; MACHADO, 2002). Esses complexos organominerais são chamados de primários quando envolvem ligações diretas entres os compostos orgânicos e as partículas minerais do solo (argila, silte e areia). Num nível hierárquico superior, os complexos organominerais primários podem se coadunar formando complexos secundários, ou agregados. Neste processo de formação de agregados, que em Latossolos pode perdurar por muitos anos, uma parte da FLL da MOS é encapsulada, formando a fração leve oclusa (FLO).

A dinâmica da fração oclusa da MOS é distinta daquela da fração livre, desde que a difusão de oxigênio e a acessibilidade de microrganismos e exoenzimas são seriamente comprometidas. Assim, sob as mesmas condições ambientais a ciclagem da FLL é bem mais rápida em comparação à FLO, pois o único mecanismo de estabilização atuante na fração livre é a recalcitrância química. A FLO, que é supostamente protegida da decomposição (GOLCHIN; BALDOCK; OADES, 1997), pode, entretanto, ser constituída por materiais orgânicos relativamente resistentes ao

ataque microbiano (ROSCOE et al., 2004). Basicamente o que determina a natureza e dinâmica da FLO é o tipo de material orgânico aprisionado, o processo de formação de agregados e seu ambiente interior. Em solos relativamente ricos em óxidos de ferro com estrutura granular típica, como os Latossolos, Roscoe et al. (2004) reportam que a FLO é constituída por compostos intensamente transformados, muito provavelmente derivados da acumulação residual de compostos recalcitrantes.

Um terceiro compartimento da MOS que teoricamente não abrange nem a FLL nem a FLO, e que em alguns solos pode representar a maior parte do carbono orgânico, compreende as substâncias húmicas (PICCOLO, 2002; CUNHA et al., 2005). A fração solúvel em álcali (extrato alcalino) consiste da combinação das frações húmicas (ácidos húmicos e ácidos fúlvicos) obtidas operacionalmente através do fracionamento químico clássico (ALCÂNTARA et al., 2004), enquanto que a fração insolúvel corresponde à humina. A fração solúvel da MOS encontra-se numa fase intermediária de associação com a matriz mineral do solo, sendo mais retida que as frações leves, mas bem menos adsorvida que na humina.

Diante da necessidade de um maior detalhamento da matéria orgânica (MO) do horizonte A húmico, além daquele obtido no capítulo anterior, as frações leves (FLL e FLO), a humina e o extrato alcalino tomados dos mesmos pedons são analisados através da pirólise associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM).

A Pi-CG/EM é uma técnica termodegradativa relativamente recente, mas promissora para os estudos de caracterização da matéria orgânica ou que avaliam alterações de materiais vegetais (resíduos de plantas e serrapilheira), turfeiras e substâncias húmicas, pois permite a identificação e relativa quantificação de compostos orgânicos. Alguns autores, inclusive, descrevem que a Pi-CG/EM pode proporcionar a “impressão digital” da MOS (ALCÂNTARA, 2006). Em poucas palavras, a técnica consiste na degradação térmica súbita de (macro)moléculas orgânicas sob atmosfera inerte, onde os produtos volatilizados são separados com base no peso molecular em uma coluna cromatográfica gasosa e identificados com emprego da espectrometria de massas, mediante a relação massa/carga ( $m/z$ ) de íons. Os resultados (pirogramas) indicam a relativa abundância de cada componente orgânico com respeito a um tempo

de retenção. Os estudos que envolvem a Pi-CG/EM assumem que as macromoléculas fragmentam-se de modo específico, e que outras amostras do mesmo material, quando aquecidas à mesma temperatura, se comportarão exatamente da mesma maneira (ALCÂNTARA, 2006).

As frações leves (FLL e FLO), extratos alcalinos e/ou huminas do horizonte húmico de Latossolos podem ser constituídas por C de origem pirogênica, desde que fragmentos de carvão macroscópicos são feições morfológicas comuns nesses solos (SILVA e VIDAL TORRADO, 1999). Esses fragmentos de carvão (Black carbon – BC) sob condições óxicas, favorável umidade e longo período de tempo, poderiam degradar-se muito lentamente no solo para uma extensão que se torna fisicamente indistinguível da MOS naturalmente formada (KNICKER, 2007). Quimicamente, entretanto, a contribuição de BC (e seus produtos) para MOS pode levar a um aumento considerável em C aromáticos (KNICKER, 2007), incluindo compostos de benzeno e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Isto é presumivelmente o caso da matéria orgânica de todos aqueles solos sob vegetação periodicamente incendiada, como certas áreas do Cerrado brasileiro ou de florestas tropicais que foram atingidos por incêndios freqüentes no passado (ROSCOE et al., 2001; NOVOTNY et al., 2009), e pode ser o caso dos Latossolos húmicos. Portanto, a natureza recalcitrante de BC, junto com outros mecanismos de proteção, como a interação da MOS com a fração mineral coloidal e a oclusão em agregados poderiam então explicar os altos conteúdos de C registrados para os Latossolos húmicos.

Vale lembrar que a caracterização de ácidos húmicos desses Latossolos por meio da técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  (capítulo 3) revelou que grupos de C aromático estão entre os componentes dominantes dos espectros de amostras de subsuperfície, ocupando cerca de 1/3 de sua área. Contudo, em virtude de limitações desta técnica espectroscópica, que não distingue claramente C aromático de natureza pirogênica daquele derivado de outras fontes, como ligninas e taninos, maior aprofundamento do estudo é necessário para dirimir essa questão.

O objetivo deste capítulo foi identificar a natureza química de compostos orgânicos do horizonte A húmico hiperespesso de Latossolos de diferentes regiões do Brasil.

Assume-se que a MO do horizonte húmico é derivada da decomposição da biomassa vegetal, enquanto que a contribuição do C pirogênico desempenha papel secundário.

## 4.2 Material e métodos

### 4.2.1 Seleção dos pedons e amostragem

Os solos escolhidos foram os mesmos utilizados no capítulo 3 para caracterização dos ácidos húmicos por RMN de  $^{13}\text{C}$  (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Vegetação, localização, classificação dos solos, clima e litologia das áreas estudadas

Vegetação	Local	Coordenadas	Solo <sup>1</sup>	Clima <sup>2</sup>	Litologia
Floresta Subtropical	Xanxerê (SC)	26 <sup>0</sup> 52' S 52 <sup>0</sup> 26' O	LVdf	Cfa	Basaltos
	Guarapuava (PR)	25 <sup>0</sup> 21' S 51 <sup>0</sup> 28' O	LBw	Cfb	
Floresta Tropical de Altitude	Machado (MG)	21 <sup>0</sup> 41' S 44 <sup>0</sup> 51' O	LVAAd	Cwb	Gnaisses /Migmatitos
	Nova Friburgo (RJ)	22 <sup>0</sup> 13' S 42 <sup>0</sup> 30' O	LAd	Cwb	Gnaisses
	Manhuaçu (MG)	20 <sup>0</sup> 15' S 42 <sup>0</sup> 10' O	LAd	Cwa	Charnokitos
Cerrado	Campinas (SP)	23 <sup>0</sup> 00' S 47 <sup>0</sup> 08' O	LAd	Cwa	Sedimentos <sup>3</sup>
	Salinas (MG)	16 <sup>0</sup> 16' S 42 <sup>0</sup> 58' O	LVd	Aw	Fillitos /Xistos
Floresta Subcaducifólia	Paudalho (PE)	07 <sup>0</sup> 53' S 35 <sup>0</sup> 10' O	LAd	As'	Sedimentos <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Código do SiBCS (EMBRAPA, 2006): LVAAd = Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico; LAd = Latossolo Amarelo distrófico; LBw = Latossolo Bruno ácrico, LVdf = Latossolo Vermelho distroférico e LVd = Latossolo Vermelho distrófico.

<sup>2</sup> Classificação climática de Köppen. <sup>3</sup> Sedimentos Argiloarenosos.

Esses perfis de solo são classificados como Latossolos com horizonte A húmico de acordo com SiBCS (EMBRAPA, 2006) ou como Umbric (Acric) Ferralsols segundo o *World Reference Base for Soil Resource* (WRB) (IUSS WORKING GROUP WRB, 2007). Como já destacado nos capítulos anteriores, todos os perfis de solos são argilosos a muito argilosos, fortemente ácidos, distróficos e têm elevada saturação por alumínio, que são resultados comuns do intenso e longo processo de ferralitização e/ou alitização.



Principais atributos químicos e físicos dos solos selecionados são dados na Tabela 4.2. De cada pedon, duas amostras foram coletadas do horizonte A húmico. Uma foi tomada dos primeiros 20-30 cm (horizonte A ou A2), enquanto outra foi coletada em maior profundidade (horizonte A3 ou A4), entre 50 e 100 cm. As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneiras com malha de 2 mm para separar a terra fina seca ao ar (TFSA) e remover fragmentos de rochas (cascalhos e calhaus) e, ou de raízes.

Tabela 4.2 – Alguns atributos físicos e químicos de amostras do horizonte A húmico

Local	Hor. <sup>1</sup>	Amostra <sup>2</sup>	Prof. (cm)	pH H <sub>2</sub> O (2,5:1)	CTC (cmol.kg <sup>-1</sup> )	Valor m	CT	Argila
							%	
Xanxerê (SC)	A	109	0-20	4,1	14,9	87	5,6	62
	A3	111	50-70	4,3	9,1	97	2,5	70
Guarapuava(PR)	A	136	0-35	4,6	9,6	65	4,1	61
	A3	138	60-90	4,9	5,6	53	2,1	66
Machado (MG)	A2	16	10-20	4,7	8,0	95	4,6	50
	A3	17	60-80	5,0	7,5	97	3,3	57
Nova Friburgo(RJ)	A	58	0-25	4,9	10,2	81	10,1	37
Manhuaçu(MG)	A3	60	70-100	5,6	4,8	87	2,8	45
	A	72	0-25	4,3	10,1	72	5,8	47
Campinas(SP)	A3	74	60-80	4,7	6,6	90	3,2	57
	A2	36	15-40	4,8	5,1	94	2,8	51
Salinas(MG)	A4	38	70-100	4,9	5,0	94	2,5	54
	A	202	0-30	5,0	9,7	76	4,4	58
Paudalho(PE)	A3	204	60-75	4,7	6,0	75	2,2	63
	A	196	0-30	4,5	8,5	20	2,9	34
	A3	198	55-90	4,6	5,2	54	1,5	42

<sup>1</sup> Horizonte.

<sup>2</sup> Numeração das amostras segundo protocolo de campo.

#### 4.2.2 Fracionamento da MOS

A TFSA foi empregada no fracionamento densimétrico da MOS (CAMBARDELLA; ELLIOTT, 1993). Para cada amostra, três réplicas foram fracionadas e seus produtos reunidos. A fração leve da MOS foi obtida após flotação e destruição de agregados granulares, com utilização da solução de politungstato de sódio (Na<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>).H<sub>2</sub>O) com densidade de 1,80 g cm<sup>-3</sup> e sonificação.

Em resumo, 20 g da TFSA foram postos em tubos de centrífuga de 200 mL e acrescentado 80 mL da solução de politungstato de sódio (PTS). O conjunto foi agitado manualmente por 30 s e deixado em repouso por 15 min à temperatura ambiente. Em

seguida centrifugado (90 min, 3500 rpm = 2000 g), e o sobrenadante filtrado; utilizando-se vácuo e filtro de fibra de vidro (Whatman GF/A). A fração retida no filtro foi lavada com água destilada (100 mL) enquanto que a solução de PTS foi recuperada. O solo contido no tubo de centrífuga foi resuspenso com a solução de PTS recuperada e a operação repetida como descrito acima. Os filtros e as frações leves obtidas de três replicas foram reunidos, secos em estufa a 50°C, pesados e moídos em gral de ágata. Com a finalidade de remover sílica dos filtros, o material moído foi tratado com soluções concentradas de HCl (2 Mol L<sup>-1</sup>) e de HF (48%, v:v) (BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007), agitado por 24 h, centrifugado, dialisado, liofilizado e, finalmente, armazenado em frascos de vidro. Essa fração foi denominada de leve livre (FLL).

O material de solo restante foi resuspenso com solução de PTS (80 mL) e sonificado (3600 J mL<sup>-1</sup>) com uso do aparelho Sonic Vibracell 500. A fração leve liberada após sonificação foi obtida como descrito acima e a operação repetida mais uma vez. As frações obtidas de três replicas foram reunidas, tratadas como a FLL, e chamada de leve oclusa (FLO).

#### **4.2.3 Extrato e humina**

Três gramas da TFSA foram agitados com 30 mL de NaOH (0,1 Mol L<sup>-1</sup>) por 24 h sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) para prevenir oxidação durante a extração da MOS. A suspensão foi centrifugada por 30 min a 4.000 g e seu extrato coletado. Esta operação foi repetida três vezes e os extratos obtidos reunidos. Então, os extratos foram acidificados até pH 1-2 com 5 mL de HCl 2 Mol L<sup>-1</sup>, acrescentado 3 mL de HF (48%, v:v), para remover silicatos e aumentar o conteúdo de matéria orgânica na fração extraída (SCHNITZER; KHAN, 1972), e agitados por 24 h. Com o objetivo de remover o excesso de sais, os extratos foram então dializados contra água destilada até a condutividade < 0,5 dS m<sup>-1</sup>, em membranas de celulose com diâmetros de poros de 12.000-14.000 Daltons. Em seguida, liofilizados e condicionados em recipientes para análise. Estes extratos de NaOH purificados contêm as frações ácido húmico e ácido fúlvico.

As huminas de oito amostras apenas (horizonte A ou A2 de cada pedon) foram tratadas com soluções concentradas de HCl (2 Mol L<sup>-1</sup>) e de HF (48%, v:v) (BUURMAN;

PETERSE; ALMENDROS, 2007), agitadas por 24 h e centrifugadas por 30 min a 4.000 g. Este processo foi repetido mais duas vezes, e as huminas purificadas foram dialisadas, liofilizadas e, finalmente, armazenadas em frascos de vidro para análise.

O conteúdo de cinzas no material extraído após purificação variou de zero até 60%. O conteúdo de C-total no resíduo após extração (humina) foi medido por combustão seca num analisador elementar (NCS Soil Analyzer), e a percentagem de C-total no extrato calculado através deste dado.

#### **4.2.4 Pirólise CG/EM**

A pirólise das frações leves (FLL e FLO), dos extratos alcalinos e das huminas foi realizada num pirolisador Ponto de Curie do Departamento de Ciências Ambientais da Universidade de Wageningen (Holanda). Cerca de 2 mg da amostra tratada foram prensadas junto com varetas de platina e aquecidas por 5 s a 600 °C numa atmosfera inerte de hélio. O forno pirolisador estava conectado a um cromatógrafo gasoso (CG) Carbo Erba GC800 e os produtos da pirólise foram separados numa coluna de sílica fundida (Chrompack 25m, 0.25 mm i.d.) revestida com CP-Sil 5 (espessura do filme de 0,40 µm). Hélio foi utilizado como gás carreador. A temperatura inicial do forno (40°C) foi aumentada numa taxa de 7°C min<sup>-1</sup> até atingir 320 °C, e mantida nesta temperatura por 20 min. A coluna do CG, por sua vez, estava acoplada a um espectrômetro de massa (EM) (Fisons MD 800) (*m/z* 45-650, energia de ionização de 70 eV, tempo de ciclo de 1 s, que propiciou a identificação de compostos orgânicos.

Dos 54 pirogramas processados (15 da FFL, 15 da FLO, 16 do extrato alcalino e 8 de huminas), 22 tomados aleatoriamente de diferentes pedons e frações foram analisadas em detalhe, onde cerca de 320 produtos das frações leves e extratos, e de 188 produtos das huminas foram identificados utilizando-se a biblioteca eletrônica do software MASSLAB 1.2.7 (*National Institute of Standards and Technology – NIST*) e espectros da literatura (RALPH; HATFIELD, 1991). Esses produtos da pirólise foram reduzidos a 174 para as frações leves e extratos (aqueles mais abundantes) e a 143 para as huminas, através da remoção de produtos não propriamente identificados,

compostos presentes em apenas uma ou duas amostras e compostos não relacionados com a MOS, tais como compostos silicatados (impurezas).

Para cada amostra, os componentes mais abundantes foram quantificados utilizando-se as duas massas mais características por pico no pirograma, como apresentado nos Apêndices A e B. O procedimento de quantificação foi verificado cuidadosamente para todas as 54 amostras e corrigido se necessário. Então, a soma dos componentes foi considerada como 100% da área do pirograma e a abundância relativa de cada produto da pirólise calculada.

Deve ser levado em consideração que a abundância relativa de fragmentos é diferente da percentagem de peso, porque (i) os fragmentos quantificados variam em peso molecular de 60 a 450 Da, e (ii) a abundância de cada fragmento não é diretamente proporcional à quantidade de carbono por ele contida. Apesar dessas limitações, o método é útil na comparação de amostras e vem sendo bastante empregado nos estudos de pirólise CG/EM (BOON; DUPONT; LEEUW, 1986; ALMENDROS et al., 1996; ALCÂNTARA et al., 2004; FERREIRA et al., 2009; VANCAMPENHOUT et al., 2008; 2009).

Os produtos da pirólise foram organizados em grupos de acordo com suas prováveis fontes e similaridade química como os seguintes: n-alquenos (n = 8:1-30:1), n-alcanos (n=8-35), outros alifáticos (Al), aromáticos (Ar), ácidos graxos (Ag), ésteres (E), esteróis (Es), metil cetonas (Mc), ligninas (Lg), compostos nitrogenados (N), poliaromáticos (Pa), fenóis (F), carboidratos(C) e terpenos (Tp).

#### **4.2.5 Análise fatorial**

Para identificar as principais diferenças químicas entre as frações leves e extratos, e os tipos de vegetação estudados, análise fatorial foi realizada para uma matriz de 46 amostras (15 FLL, 15 FLO e 16 extratos) e 174 produtos da Pi-CG/EM por intermédio do software STATISTICA 5.0 (1997). Os produtos derivados das huminas não foram utilizados na análise fatorial.

#### **4.2.6 Análise elementar**

Carbono e Nitrogênio totais das frações leves (FLL e FLO), antes de purificadas, e da TFSA após extração com NaOH (humina) foram determinados por combustão seca num analisador elementar (NCS Soil Analyzer).

### **4.3 Resultados e discussão**

#### **4.3.1 Rendimento das frações**

Os extratos representam entre 44 e 70% do C total (CT) do solo nas amostras do horizonte A húmico (Tabela 4.3). Nenhuma diferença sistemática na percentagem de C extraído com NaOH foi observado entre amostras num mesmo pedon. Já as quantidades de C determinadas para as FLL e FLO representam entre 0,5-17 e 1-9% do CT do solo, respectivamente. As frações leves – antes de purificadas – tinham relativamente baixos conteúdos de CT (entre 3 e 25%), com maior valores médios na fração leve oclusa.

A fração leve oclusa tem maior relação C/N que a fração leve livre. Extremos valores, entretanto, devem ser tratados com cautela desde que baixos conteúdos de N têm relativamente grande erro padrão. Na maioria dos perfis, os valores da relação C/N das frações leves (FLL e FLO) são maiores em subsuperfície (horizonte A3 ou A4), quando comparado com de amostras colhidas próximo a superfície.

Se somados os teores de CT das frações leves (FLL e FLO) e dos extratos, esses juntos contabilizam 65-78% de amostras sob a Floresta Subtropical, 54-88% de amostras sob Floresta Tropical de Altitude, 46-70% de amostras sob Cerrado e, finalmente, 59-73% de amostras sob Floresta Subcaducifólia. O restante (12-54%) consiste da fração não extraível (humina), presumivelmente, parte da MOS fortemente associada à fração argila e materiais altamente refratários. González-Pérez et al., (2004) afirmam que em solos afetados por incêndios muito intensos, como pode ser o caso desses Latossolos, a fração humina (fração insolúvel) pode chegar a ser o principal componente da MOS.

Tabela 4.3 – Concentração de C e N nas frações e quantidade relativa ao C-total do solo em cada fração

Amostra	FLL <sup>a</sup>				FLO <sup>a</sup>				Extrato
	C (g kg <sup>-1</sup> )	N	C/N	% C do solo <sup>b</sup>	C (g kg <sup>-1</sup> )	N	C/N	% C do solo <sup>b</sup>	% C do solo <sup>c</sup>
109	169,3	9,5	18	12,4	202,3	11,0	18	4,9	61
111	74,0	3,6	21	3,9	210,0	6,8	31	4,4	57
136	118,0	7,6	16	3,8	209,4	11,9	18	7,9	62
138	101,2	2,7	38	4,2	158,0	4,4	36	5,0	64
16	98,5	6,1	16	5,1	157,0	7,0	22	1,9	52
17	89,4	3,5	26	1,3	92,3	3,0	30	1,4	51
58	111,8	8,1	14	3,6	249,0	15,3	16	3,9	52
60	76,5	3,5	22	1,6	214,6	7,1	30	3,8	65
72	155,6	10,1	15	16,8	247,4	14,6	10	4,9	66
74	68,9	3,1	22	2,7	208,5	6,9	30	3,8	70
36	93,8	5,3	18	1,2	136,1	4,8	28	1,2	51
38	29,5	1,8	16	0,5	83,1	2,9	29	1,1	44
202	118,3	5,2	23	10,6	167,0	7,0	24	6,0	53
204	104,1	3,2	32	4,6	118,7	3,4	35	3,7	56
196	110,2	4,4	25	2,0	214,8	7,3	29	5,4	52
198	121,6	3,6	59	3,9	252,8	6,0	42	9,2	60

<sup>a</sup> Gramas de C (N) por kilograma da fração (FLL e FLO, respectivamente).

<sup>b</sup> % de C da FLL(FLO) = (C da fração leve (FLL ou FLO) x massa) / (C do solo x massa) x 100.

<sup>c</sup> Percentagem de C extraído do solo = ((C do solo - C da humina) / C do solo) x 100.

### 4.3.2 Composição química das amostras

A Tabela 4.4 apresenta as diferenças entre as frações estudadas em termos de abundância relativa dos fragmentos (produtos) de pirólise por grupo químico. Desde que cada grupo químico contém distintos produtos, os valores contidos na tabela não são mais que uma indicação, portanto, a validade de uma análise estatística para medir suas diferenças é seriamente comprometida.

Carboidratos, alifáticos (n-alcanos, n-alquenos e outros alifáticos) e aromáticos são os principais grupos de produtos da pirólise em todas as frações analisadas, enquanto que ésteres e esteróis são relativamente menos importantes. Carboidratos são mais abundantes nos extratos e nas huminas em relação à fração leve. Compostos alifáticos, representados principalmente por n-alcanos e n-alquenos, e (poli)aromáticos são os produtos preponderantes na FLO. Ligninas e fenóis têm menores importâncias nos extratos, enquanto compostos nitrogenados têm uma maior abundância nessa

fração. As Figuras 4.1 e 4.2 ilustram as estruturas químicas orgânicas dos principais produtos da Pi-CG/EM das frações leves e do extrato alcalino.

Tabela 4.4 - Conteúdo médio (%) de grupos orgânicos nas frações leves (FLL e FLO), extratos alcalinos e huminas da MO do horizonte A húmico.

Grupos	FLL	FLO	Extrato	Humina
	Média (n=15)	Média (n=15)	Média (n=16)	Média (n=8)
Alifáticos	18,8	24,1	13,9	17,6
Aromáticos	15,2	20,1	14,2	10,1
Ácidos graxos	1,9	1,9	1,8	7,4
Ésteres	0,4	0,4	0,3	...
Metil cetonas	1,8	1,6	1,5	0,8
Ligninas	8,5	8,0	2,6	8,1
Esteróis	0,2	0,3	0,1	0,1
Compostos de N	8,5	7,0	12,7	8,8
Poliaromáticos	1,8	2,2	1,6	0,9
Fenóis	10,3	9,0	6,7	7,1
Carboidratos	31,4	24,0	43,0	38,8
Terpenos	1,2	1,1	1,6	0,2

... Dado numérico não disponível.

As descrições abaixo se referem aos produtos da Pi-CG/EM das frações leves e dos extratos dos LH. Produtos da Pi-CG/EM da humina não foram detalhados.

#### 4.3.2.1 Carboidratos

Entre os carboidratos, ácido acético (C2), 2-furaldeído (C5), 5-metil-2-furaldeído (C9) e levoglucosan (C20) têm as maiores abundâncias relativas (Figura 4.1). Carboidratos podem ser derivados de materiais vegetais (fontes primárias) ou biomassa microbiana (fontes secundárias). Levoaçúcares (C7, C12 e C20) comumente sugerem contribuição de material vegetal (BUURMAN; NIEROP, 2007). Uma alta abundância de ácido acético (C2) e furans (C2, C5, C9 e C10) indica uma forte decomposição da MOS, e sugere contribuição microbiana (BUURMAN et al., 2005; BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007).

#### 4.3.2.2 n-Alcanos, n-Alquenos e outros alifáticos

Este grupo contém grande número (56) de compostos. As frações leves e extratos exibem a normal série de n-alcanos e n-alquenos, com dominância de cadeias ímpares no intervalo de C<sub>25</sub> a C<sub>35</sub>. n-Alcanos e n-alquenos têm comprimento de cadeia entre C<sub>8</sub> e C<sub>35</sub>. Abundância de alcanos de cadeia longa (C<sub>27</sub>-C<sub>31</sub>) é comumente indicativo de material derivado de material vegetal (TEGELAAR et al., 1995). Componentes com cadeias medianas são produtos de pirólise de biopolímeros de vegetais tais como cutans e suberans, enquanto componentes de cadeia curta são frequentemente relacionados com a degradação daquelas cadeias longas e adição de produtos microbianos (OTTO; WATHER; PUTTMAN, 1994; HAJJE; JAFFÉ, 2006; BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007). Foi observado também que as amostras contêm várias séries regulares de alquenos ramificados que são provavelmente marcadores específicos de vegetais. Um a dois membros de cada uma dessas séries foram quantificados.

#### 4.3.2.3 Aromáticos

Compostos aromáticos são típicos produtos da pirólise de proteínas e de ligninas da MOS (RALPH; HATFIELD, 1991, SCHULTEN; PLAGE; SCHNITZER, 1991; SAIZ JIMENEZ; De LEEUW, 1986), e são comuns tanto em solos minerais como naqueles orgânicos (turfeiras) (ALCÂNTARA et al., 2004; BUURMAN et al., 2006, KAAL et al., 2007; KAAL; MARTINEZ CORTIZAS; NIEROP, 2009). Vinte e seis produtos aromáticos foram reconhecidos e quantificados, dos quais benzeno (Ar1), tolueno (Ar2) e estireno (Ar5) foram os mais abundantes (Figura 4.1). Uma série homóloga de alquil-benzenos, com 3-22 átomos de C ramificados, foi identificada nas frações leves e nos extratos da MOS. Alquil-benzenos têm sido atribuídos à reação de aromatização durante a pirólise na presença de enxofre (SAIZ-JIMENEZ, 1994) e a incêndios (KAAL et al., 2008). Desde que os conteúdos de enxofre nesses Latossolos encontram-se abaixo do limite de detecção (dados não apresentados), e alguns dos perfis tem nítidas linhas de fragmentos de carvão distribuídas em profundidade, no mínimo parte da MOS deve ter sido afetada e transformada por reações de carbonização.



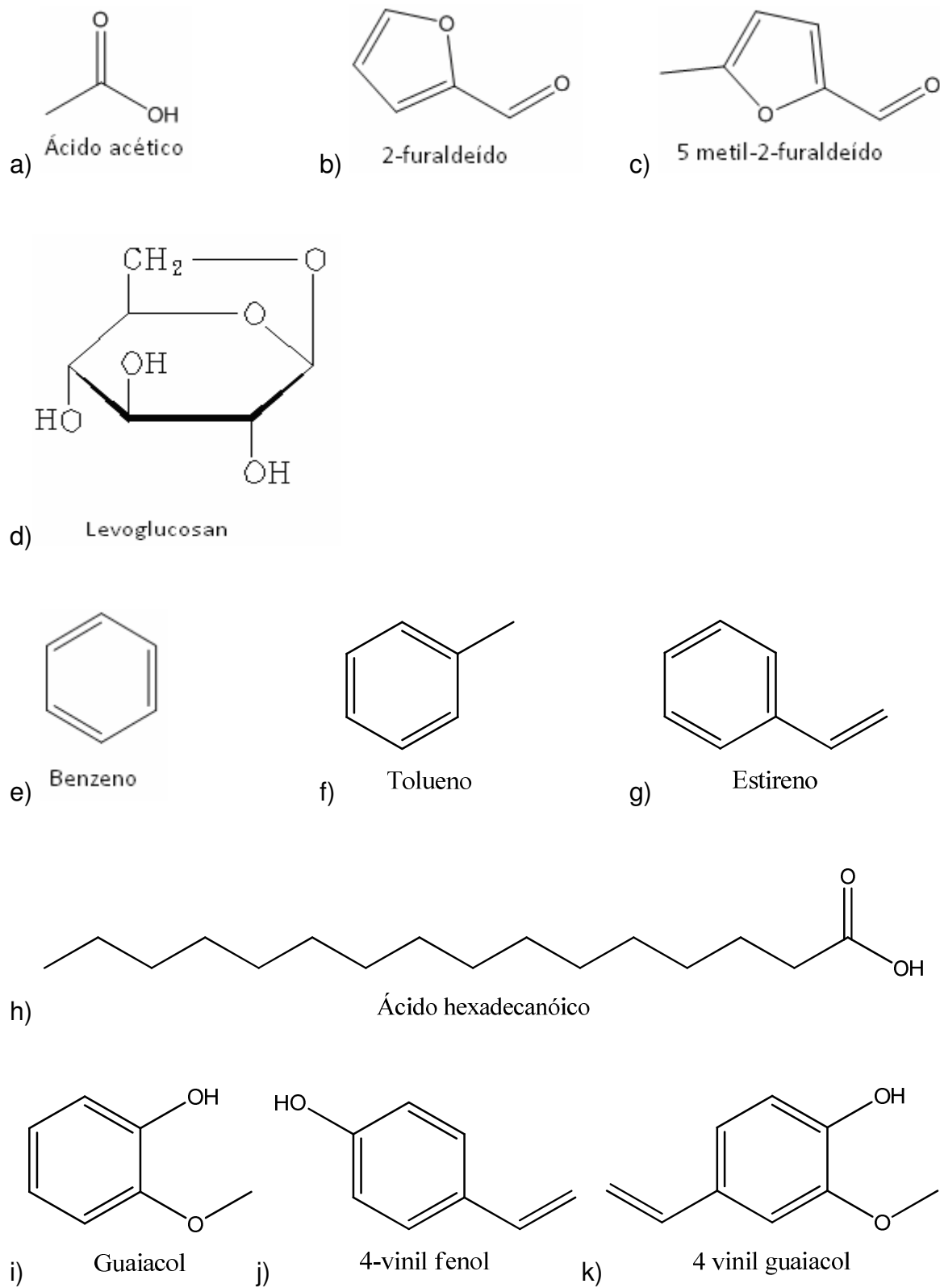


Figura 4.1 – Estruturas orgânicas dos principais produtos da pirólise CG/EM das frações leves e dos extratos de LH

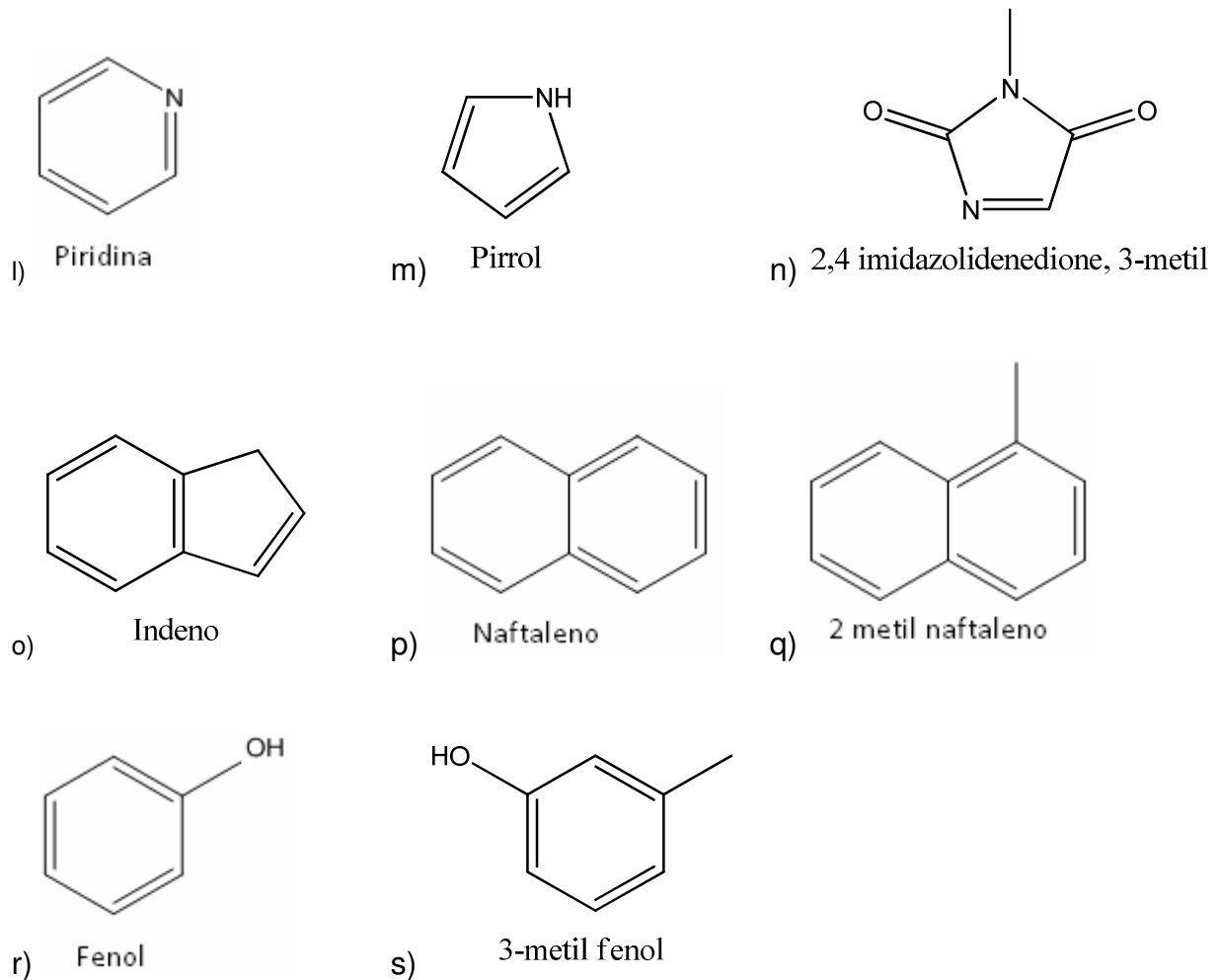


Figura 4.2 – Estruturas orgânicas dos principais produtos da pirólise CG/EM das frações leves e dos extratos de LH

#### 4.3.2.4 Ácidos graxos

Em todas as frações (frações leves e extratos), os ácidos graxos contribuem com menos que 2% da abundância, indicando que estes compostos não foram preferencialmente preservados no espesso horizonte A húmico. Dos sete ácidos graxos reconhecidos, aquele com dezesseis carbonos (Ag16 - ácido hexadecanóico, Figura 4.1) foi o mais abundante (até 0,7%). Apesar da baixa abundância relativa, os ácidos graxos são importantes biomarcadores em solos e sedimentos (KILLOPS; KILLOPS, 2005) e, como no caso dos compostos alifáticos, suas origens podem ser estimadas a partir do comprimento da cadeia de carbono (SCHNITZER; HINDLE; MEGLIC, 1986).

O ácido graxo  $C_{12}$  (Ag12 – ácido dodecanóico) tem sido atribuído a microrganismos, enquanto  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  e  $C_{18}$  são produtos comuns tanto de plantas, como de microrganismos. Geralmente,  $C_{16}$  e  $C_{18}$  são típicos biomacromoléculas derivadas de ceras e lipídios, tais como cutinas e suberinas de plantas (TEGELAAR; LEEUW; HOLLOWAY, 1989; ALMENDROS et al., 1996; CHEFETZ et al., 2002).

#### **4.3.2.5 Metil cetonas**

Similar aos ácidos graxos, metil cetonas têm uma baixa abundância relativa (até 1,8%). Elas são supostamente produtos da pirólise de n-alcanos microbialmente degradados (MORRISON; BICK, 1967; BUURMAN et al., 2006). Séries homólogas de metil cetonas variam de  $C_{11}$  a  $C_{33}$  nas frações leves (FLL e FLO) e nos extratos.

#### **4.3.2.6 Ligninas**

Ligninas são principais biomarcadores de vegetais superiores (SAIZ JIMENEZ, 1994). Em ambientes óxicos, ligninas são degradadas por fungos e bactérias, e seus graus de decomposição no determinado ambiente são um importante parâmetro da dinâmica da MOS (KIEM; KÖGEL KNABNER, 2003). Guaiacol (2-metoxi fenol; Lg1), 4-vinil fenol (Lg3) e 4-vinil guaiacol (Lg5) têm as maiores abundâncias (Figura 4.1). Como na maioria dos solos bem drenados, guaiacóis são mais abundantes que siringóis, já que esses últimos tendem a apresentar ramificações mais oxidadas (NIEROP, 2001; CHEFETZ et al., 2002). A unidade vinil, por exemplo, indica ligninas ligeiramente modificadas (SAIZ-JIMENEZ; De LEEUW, 1986).

#### **4.3.2.7 Compostos nitrogenados**

Os compostos nitrogenados podem ser derivados de vegetais ou da biomassa microbiana, particularmente de aminoácidos e aminoaçúcares (CHIAVARI; GALLETI, 1992). Aqui, 17 compostos de N foram quantificados. Como esperado, sua abundância relativa foi maior nos extratos da MOS do que nas frações leves (FLL e FLO). Os

principais produtos da pirólise identificados foram: piridina (N3), pirrol (N4) e 2,4-imidazolidinedione-3-metil (N11) (Figura 4.2). Piridina pode ser derivada de alanina e polipeptídeos, enquanto pirrol pode ser derivado de prolina e hidroxiprolina (SCHULTEN e SCHNITZER, 1998). Pesquisas anteriores (BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007) indicam que em solos onde a matéria orgânica encontra-se fortemente decomposta, a maioria dos compostos nitrogenados é de origem microbiana.

#### **4.3.2.8 Poliaromáticos**

Os poliaromáticos são geralmente considerados produtos da combustão incompleta da biomassa (SUESS, 1976; NIKOLAOU; MASCLLET; MOUVIER, 1984), apesar de algumas vezes estarem relacionados com reações de ciclização de compostos alifáticos durante a pirólise (SAIZ-JIMENEZ; De LEEUW, 1984). Em solos sem evidência de incêndios, todos os poliaromáticos exceto naftaleno são extremamente escassos (BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007), que sugere que reações de ciclização não são um processo importante no instrumento empregado. Indeno (Pa1), naftaleno (Pa3) e 2-metil-naftaleno (Pa4) foram os mais abundantes produtos deste grupo (Figura 4.2). Naftaleno pode ser originário de esteróis, enquanto que alquil naftalenos, em geral, são típicos produtos de pirólise de uma MOS alterada pelo fogo (KAAL; MARTINEZ CORTIZAS; NIEROP, 2009).

#### **4.3.2.9 Fenóis**

Fenóis podem ser produtos da pirólise de proteínas, lipídios ou ligninas degradadas (STUCZYNSKI et al., 1997; NIEROP; BUURMAN, 1999). Na maioria dos diagramas de análise fatorial da MOS (BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007) fenóis não se encontram nem com ligninas, nem com outros biomarcadores de proteínas, logo sua origem é atribuída a uma provável mistura dessas fontes. Seis tipos de fenóis foram identificados, dos quais fenol (F1), 3/4-metil fenol (F3) e dimetil fenol (F4) foram os mais abundantes (Figura 4.2). Alquil fenóis podem também ter várias fontes, tais como ligninas e taninos (SAIZ-JIMENEZ; De LEEUW, 1986, TEGELAAR et

al., 1995). Van Heemst et al. (1999) atribuem a origem dos alquil fenóis a polímeros com ligação cruzada entre unidades de proteínas e de carboidratos, e portanto informações a respeito da degradação de ligninas no solo baseado em fenóis devem ser tomadas com cautela e podem não ser conclusivas.

#### **4.3.2.10 Outros compostos**

Nas frações leves e extratos da MOS, ésteres, esteróis e terpenos têm baixa abundância e apenas uns poucos compostos foram identificados. Em outros trabalhos com pirólise CG/EM da MOS (SAIZ-JIMENEZ; LEEUW, 1986; ALCÂNTARA et al., 2004; BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007; VERDE et al., 2008) essas classes de lipídios são também relativamente escassas no conjuntos de dados. Isto sugere que esses compostos dificilmente são preservados em solos bem drenados, sejam de zonas de clima tropical ou temperado.

#### **4.3.3 Análise fatorial**

Para identificar as principais diferenças químicas entre três frações da MOS analisadas (FLL, FLO e extratos), e de cada fração com respeito aos tipos de vegetação estudados (floresta subtropical, floresta tropical de altitude, cerrado e floresta subcaducifólia), uma análise fatorial foi realizada para uma matriz composta por 46 amostras e 174 produtos da pirólise. Duas amostras pertencentes à fração leve (FL17 e FO138) não são discutidas, pois foram integralmente consumidas durante o processo de purificação.

A análise fatorial é uma ferramenta estatística que pode ser utilizada para analisar correlações de amostras com grande número de variáveis, e explicar essas variáveis em termos de dimensões comuns (fatores). Constitui um excelente método para explicar correlações entre as variáveis e desvendar estruturas orgânicas. Cada variável é modelada através da combinação linear de fatores mais seus erros. Fatores são concebidos através do agrupamento de itens e são independentes (ortogonais). Fatores consecutivos contabilizam a variância em ordem decrescem. A correlação entre

variáveis e fatores extraídos é chamada de *fator carga* (loading), enquanto que aquela das amostras (que contêm todas as variáveis, mas com diferentes quantidades) para cada fator é chamada de *fator score*.

Diagramas do fator carga de produtos orgânicos podem ser interpretados em termos da contribuição de biomassa vegetal ou microbiana, grau de decomposição, alteração por combustão, etc. Conjuntos de dados com poucas amostras em relação à quantidade de compostos orgânicos (variáveis) podem resultar numa menor percentagem de explicação da variância, entretanto isto não invalida as observações.

Os fatores scores de frações individuais da MOS (FLL, FLO e extratos) podem ser interpretadas utilizando o mesmo diagrama de fatores carga do conjunto de dados total. Apesar de que a explicação da variância aumente quando a análise fatorial é realizada separadamente por fração, a posição das amostras e de seus produtos de pirólise no espaço estabelecido pelos fatores é dificilmente alterado. Portanto, optou-se pelo modo condensado de apresentação dos dados para evitar redundâncias nas ilustrações.

#### **4.3.3.1 Conjunto total de dados**

No conjunto total de dados, quatro fatores explicam 56,5% de toda a variação, enquanto que os dois primeiros fatores explicam 37,8%. A Figura 4.3 apresenta o fator carga de todas as variáveis no espaço delimitado pelos fatores 1 e 2 (F1 e F2). Compostos com cargas menores que 0,5 foram excluídos da discussão, desde que contribuem pouco para diferenciação entre as amostras. Abaixo seguem os padrões de distribuição geral dos vários grupos químicos.

Todos os compostos alifáticos, incluindo n-alcanos e n-alquenos, têm cargas negativas sobre F1. Dentro deste grupo há uma fraca diferenciação entre aqueles alcanos com comprimentos de cadeia intermediários e longos (n=22-31) no quadrante superior esquerdo e alcanos de cadeia curta (n=13-21) no quadrante inferior esquerdo. Virtualmente todos os compostos aromáticos e poliaromáticos têm também cargas negativas sobre F1, mas exceto por benzeno (Ar1), todos eles encontram-se no quadrante inferior esquerdo. Benzeno (Ar1), o mais simples membro dos compostos

aromáticos, por seu turno posiciona-se no quadrante superior esquerdo. A maioria dos compostos de nitrogênio tem carga positiva sobre F1 e carga negativa sobre F2. Exceções são indol (N15) e 1H-indol, x-metil (N16) que se disponham no quadrante inferior esquerdo.

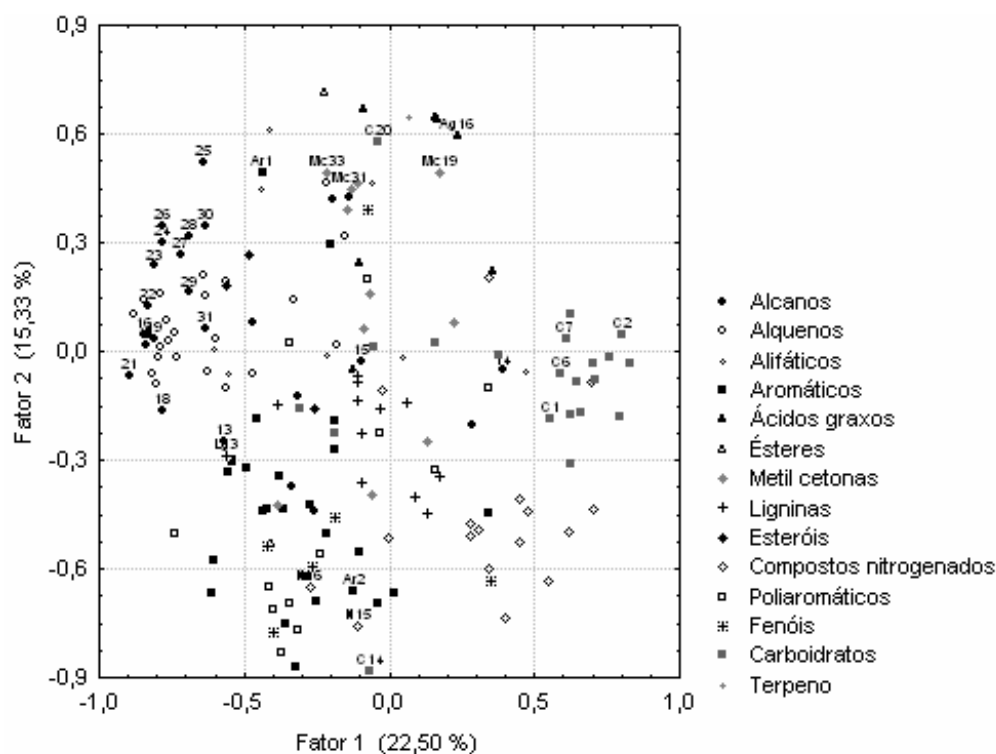


Figura 4.3 – Diagrama F1 x F2 dos 174 compostos da pirólise CG/EM empregados na análise fatorial

Maioria dos compostos de fenol encontra-se no quadrante inferior esquerdo, junto com os poliaromáticos, excetuando-se 4-(1, 1, 3, 3-tetrametil butil) fenol e um desconhecido metil-fenol (Fa). A maior parte dos produtos da lignina tem cargas baixas nos fatores F1 e F2. Apenas 4-vinil fenol (Lg3), que é um produto da descarboxilação de ácido p-coumárico e um importante biomarcador de gramíneas, tem um score mais negativo no fator 1 (F1).

Os produtos da pirólise de carboidratos são principalmente encontrados em um bem definido agrupamento com cargas positivas sobre o F1. Nesse agrupamento

encontram-se: ácido acético (C2), 2H-3-furanona (C3), 2(5H)-furanona (C6) e 2,3-dihidro-5-metil furanona-2 (C7), que estão frequentemente associados com produtos microbianos e materiais de plantas em avançado estado de decomposição (BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007). Levoglucosan (C20), que geralmente representa intacto material vegetal constituído por lignino-celulose, localiza-se no centro superior, longe do agrupamento de carboidratos. X-metil benzofuran (C14), que é considerado um produto da carbonização de carboidratos (PASTOROVA; ARISZ; BOON, 1993; KAAL et al., 2008) encontra-se junto com (poli)aromáticos no quadrante inferior esquerdo.

Ácidos graxos (Ag), esteróis (Es) e terpeno (Tp), que são comuns classes de lipídios (KILLOPS; KILLOPS, 2005), tem uma forte carga positiva sobre o fator 2 (F2).

Portanto, cargas positivas sobre o F1 são grandemente determinadas por compostos nitrogenados e por açúcares microbianos. Eles podem sugerir a abundância de produtos microbianos e forte decomposição de estruturas de materiais vegetais. A separação dos carboidratos produtos da pirólise e compostos nitrogenados indicam que, no solo, há uma diferenciação entre as amostras que contêm esses dois grupos de compostos.

Cargas negativas sobre o fator 1 indicam dominância de aromáticos, poliaromáticos e alifáticos, que podem sugerir uma relativa acumulação de material recalcitrantes, parcialmente alterados pelo fogo. A separação do grupo de alifáticos, do grupo de aromáticos sobre o fator 2 (Figura 4.3), indica que as amostras de solo são dominadas por um deles, mas não simultaneamente por ambos.

Em muitos solos, levoglucosan dispõe-se próximo a outros biomarcadores de relativamente baixa decomposição, tais como alcanos de cadeia longa e alguns compostos nitrogenados. Isto não ocorreu no presente conjunto de dados, onde alcanos de cadeia longa formaram um grupo a parte e afastado da levoglucosan (C20).

Contudo, metil cetonas de cadeia longa, que também tendem a representar preferencialmente resíduos de plantas frescos ou pouco alterados, dispõem-se próximo da levoglucosan (C20). Considerando a distribuição de todos os compostos no espaço estabelecidos pelos fatores 1 e 2, assume-se que o quadrante superior esquerdo representa relativa acumulação de alifáticos pela decomposição de outros compostos



palatáveis. O quadrante inferior esquerdo parece indicar efeitos de queima de biomassa, enquanto o lado direito do diagrama representa a materiais derivados de plantas em forte estágio de decomposição junto com produtos microbianos acumulados. É interessante perceber que a acumulação relativa de alifáticos, que pode apenas ser entendido por intermédio da remoção de mais palatáveis compostos, não está associada com uma acumulação de produtos microbianos.

A disposição das amostras (FLL, FLO e extratos) no espaço definido pelos fatores F1 e F2 é apresentada na Figura 4.4, que ilustra que as três frações da matéria orgânica analisadas são quimicamente diferentes. Os extratos encontram-se na porção mais a direita do diagrama, a fração leve oclusa (FLO) dispõe na porção mais a esquerda, e a fração leve livre (FLL) em posição intermediária, com alguma sobreposição com a FLO, mas não com os extratos.

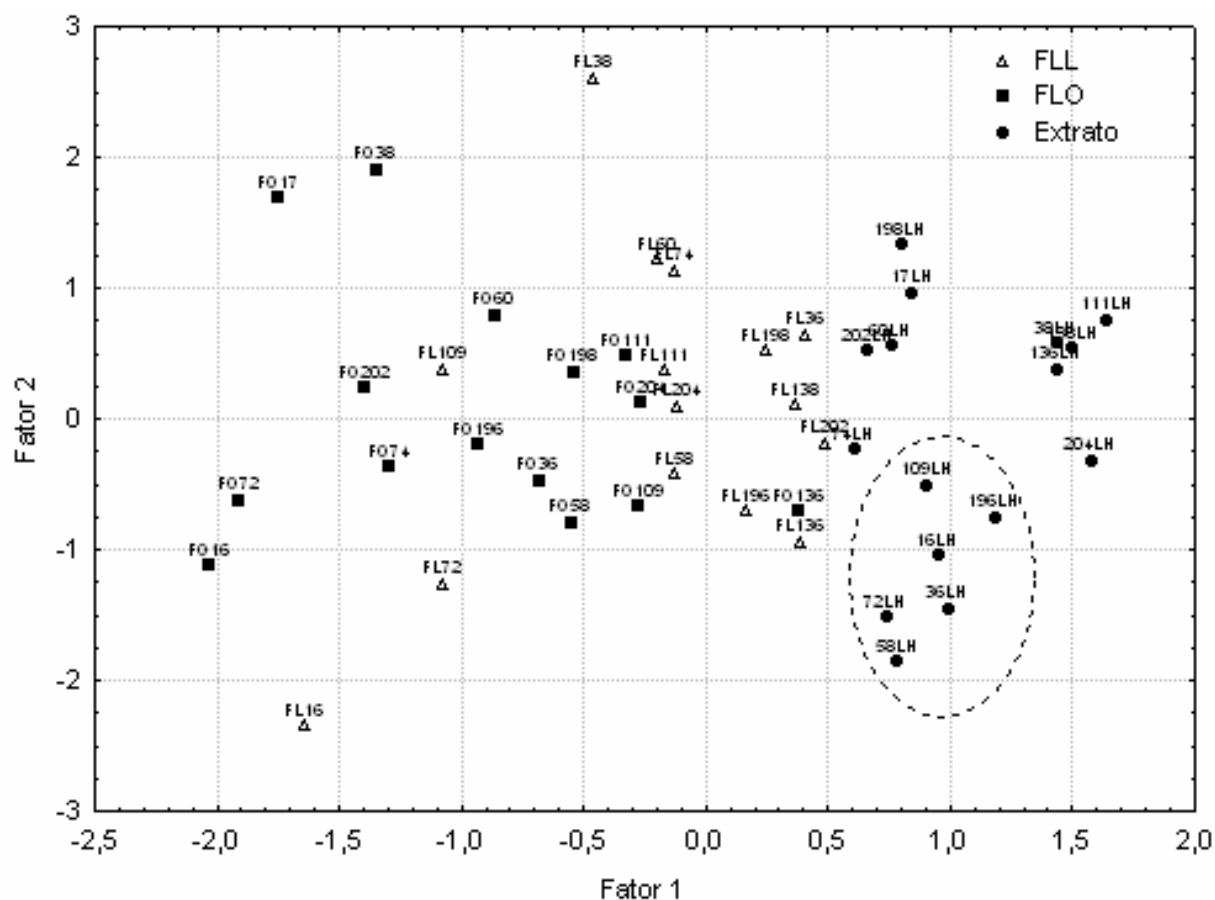


Figura 4.4 – Distribuição das 46 amostras (FLL, FLO e extratos) no espaço F1 x F2

Combinando a Figura 4.3, que apresenta a distribuição das amostras, com o fator carga da Figura 4.4, fica claro que os extratos perderam ligninas e contêm grande quantidade de compostos nitrogenados quando comparado com as frações leves (FLL e FLO).

Os extratos refletem a eficiência de decomposição da matéria orgânica sem acumulação de materiais potencialmente recalcitrantes. Concomitantemente, eles contêm poucos produtos carbonizados em comparação com as outras frações (FLL e FLO). A FLO tem relativamente grande quantidade de compostos alifáticos, fenóis e poliaromáticos e aromáticos. Estes resultados são bastante semelhantes ao encontrado por Buurman e Roscoe (2009), que trabalharam com FLL, FLO e extratos da matéria orgânica de Latossolos Vermelho brasileiros sob cultivo e vegetação nativa.

De virtualmente todos os pares de amostras, aquelas coletadas mais próximas a superfície (horizonte A ou A2) dispõem-se na porção inferior do diagrama, do que aquela subsuperficial (horizonte A3 ou A4) (Figura 4.4). Essa tendência é especialmente evidente para os extratos, onde os dois grupos são praticamente separados no diagrama dado pelo F1 e F2 (cluster). Nos extratos, isto indica que as amostras mais próximas à superfície (horizonte A ou A2) têm maior quantidade de compostos nitrogenados e menor concentração de carboidratos que amostras de subsuperfície. Nas frações leves (FLL e FLO), isto indica que os horizontes A ou A2 têm maior quantidade de (poli)aromáticos, enquanto que os horizontes subsuperficiais A3 ou A4 têm grande abundância de alifáticos.

Isto está em concordância com uma menor eficiência de decomposição nos horizontes mais profundos (A3 e A4). Amostras que se dispõem distante no quadrante inferior esquerdo (FL16 e FL72, FO16 e FO72) têm grande abundância de poliaromáticos (5,7% na FL16 e 3,7% na FO16, comparado a 1,8% na FO17).

O fato que as amostras dos horizontes A e A2 dispõem-se na porção mais baixa do diagrama que seus respectivos pares subsuperficiais, levanta alguma dúvida sobre a interpretação de levoglucosan (C20, topo e centro na Figura 4.3). Geralmente, amostras colhidas na superfície têm maior quantidade de resíduo vegetal (liteira) e, conseqüentemente, de levoglucosan, que aquelas colhidas em profundidade. Aqui o

inverso é observado para todas as três frações da MOS estudadas (FLL, FLO e extratos).

Em alguns paleossolos, onde a decomposição da MOS tem continuado mesmo após o soterramento, compostos de levoglucosan são claramente de origem biológica (VANCAMPENHOUT et al., 2008), e essa situação pode ter se repetido nesses Latossolos. Por outro lado, é possível que o material vegetal fresco seja derivado de raízes de plantas e que a decomposição deste seja mais lento no subsolo que nos horizontes A ou A2. Condições ambientais prevalecentes em profundidade nos horizontes subsuperficiais têm sido sugeridas como menos favoráveis à decomposição de tecidos de plantas (RASSE; RUMPEL; DIGNAC, 2005), e essa poderia ser uma outra hipótese em linha com os presentes resultados. Taylor et al. (2002) relatam que em camadas profundas (1 a 4 m de profundidade), a quantidade e atividade de microrganismos do solo é bastante reduzida, inclusive com a ausência de fungos.

Baixas taxas de decomposição da MOS poderia estar relacionada com a saturação por Al, que fora reconhecido como sendo um potencial inibidor da degradação microbiana (KINRAIDE; SWEENEY, 2003), e que atinge altos valores nos horizontes de subsuperfície (Valor m varia de 53-97%). Apesar disso, para esses Latossolos a correlação entre os teores de carbono total e saturação por alumínio (valor m) foi baixa e não significativa ( $R^2=0,27$ ;  $P<0,05$ ;  $n=47$ ; capítulo 1).

A Figura 4.4 indica que comparado com o resíduo vegetal livre (FLL), a fração leve oclusa apresenta uma acumulação de materiais recalcitrantes tais como alifáticos e aromáticos, presumivelmente devido à decomposição de menos recalcitrantes compostos. Ambos, FLO e extratos da MOS têm uma menor abundância de compostos de lignina que a FLL, que indica que a degradação de ligninas é relativamente rápida e que esse grupo de compostos não constitui uma fração recalcitrante nesses solos (ELIAS et al., 2001). Nos extratos, a fração recalcitrante é a menor dentre as frações analisadas, e MOS é majoritariamente constituída por açúcares prontamente decomponíveis e compostos nitrogenados, que provavelmente refletem uma rápida dinâmica desta fração.

A disposição das três frações orgânicas estudadas no espaço delimitado pelos fatores 1 e 2 indica que o processo de decomposição MOS trabalha diferentemente na

FLO e nos extratos. A composição orgânica da FLO reflete condições menos favoráveis à decomposição tais como: deficiência de nutrientes, excesso de íons tóxicos (como  $Al^{3+}$ ) ou limitada difusão de oxigênio, que são reconhecidos por causar acumulação de compostos recalcitrantes (SIX et al., 2002; RASSE; RUMPEL; DIGNAC, 2005). Roscoe et al. (2004) sugerem que uma seletiva decomposição da FLO pode ser devido à passagem da MOS através do trato digestivo de organismos do solo formadores de agregados, tais como térmitas.

Nos extratos da MOS, por outro lado, fica claro que a decomposição não é seletiva e que virtualmente todos os compostos de plantas são eventualmente transformados em produtos microbianos.

O fato que as três frações da MOS de uma mesma amostra dispõem-se relativamente na mesma região no diagrama (Figura 4.4; por exemplo: amostra FL38, FO38 e 38LH no topo e FL58, FO58 e 58LH na base de cada distribuição) sugere que as três frações estão relacionadas em cada amostra. Isto indica que em *lato sensu* a MOS desses solos não é fóssil (matéria orgânica não relacionada com a presente circunstância), pois se fosse não se esperaria uma clara relação entre as frações leves (FLL e FLO) e os extratos. Nos solos onde a matéria orgânica está realmente fossilizada, ou seja não há renovação de material orgânico por parte da vegetação atual, os processos de decomposição causam um arranjo químico diferente (BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007; VANCAMPENHOUT et al., 2008).

Nos parágrafos seguintes, frações separadas da MOS (FLL, FLO e extratos) são analisadas com vista de encontrar diferenciações delas nos tipos de vegetação analisados.

#### **4.3.3.2 Fração leve livre**

Se a análise fatorial é realizada apenas para a FLL, quatro fatores explicam 64,8% de toda a variação, enquanto os dois primeiros fatores explicam 48,6%. Desde que os resultados não são essencialmente diferentes daqueles empregados para todas as amostras, usar-se-á a análise fatorial anterior (Figura 4.3) para discussão dos resultados da FLL. A Figura 4.5 apresenta os fatores scores da FLL. Não há para essa

fração nenhuma diferenciação nítida entre os tipos de vegetação (floresta subtropical, floresta tropical de altitude, cerrado e floresta subcaducifolia). Acima, como fora visto, as amostras FL16 e FL72 contêm considerável quantidade de poliaromáticos. A amostra FL38 coletada sobre vegetação de cerrado (Campinas-SP) tem um conteúdo de ácidos graxos (Ag16 – ácido hexadecanóico) ligeiramente superior que de outras amostras, que pode indicar resíduos relativamente frescos de raízes (gramíneas). Com exceção de FL109, as demais amostras encontram-se próximas e formam um grupo bem definido.

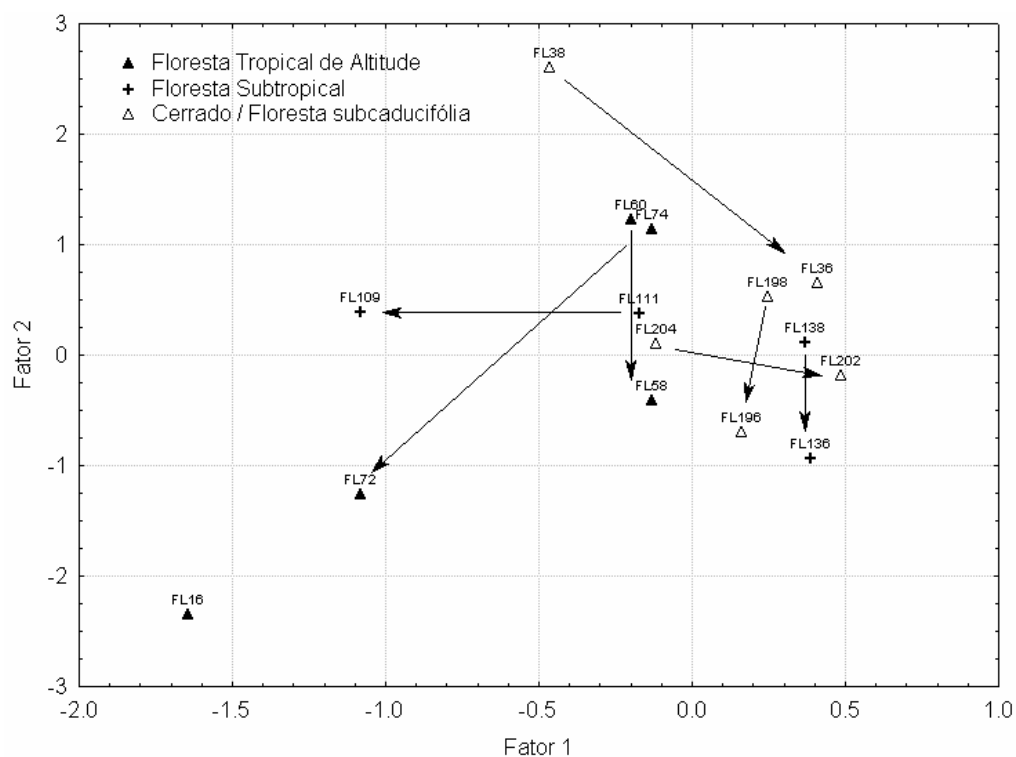


Figura 4.5 – Distribuição das amostras da FLL no espaço F1x2. Observe que isto corresponde à parte central da Figura 4.4. Setas entre os pares de amostras apontam para superfície do solo

Em solos sob gramíneas tão bem como sob florestas de zonas temperadas, suberina, um biopolímero (poliéster) encontrado principalmente nos tecidos radiculares e potencial precursor de ácidos graxos, foi encontrada como sendo um dos principais componente da MOS (BULL et al., 2000; NIEROP; VERSTRATEN, 2003). Contudo, em solos tropicais com maior eficiência na decomposição de compostos orgânicos esse biopolímero parece não se destacar.

Combinando as informações apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.5, pode-se concluir que a FLL apresenta uma importante contribuição de ligninas e carboidratos e que as amostras FL16 e FL72 são muito mais aromáticas que as demais. Caber ressaltar que nesta fração há ainda resíduos de materiais de plantas relativamente frescos.

Na comparação dos pares de amostras da FLL (superfície *versus* subsuperfície), a maioria as amostras colhidas dos horizontes A ou A2 contém matéria orgânica em estado mais avançado de decomposição que amostras coletadas em profundidade. As maiores diferenças entre horizontes de superfície e subsuperfície são explícitas pelos pares de amostras FL36/FL38 e FL72/FL74, mas desde que as profundidades de amostragem não são constantes, essas diferenças são difíceis de interpretar.

#### **4.3.3.3 Fração leve oclusa**

Se a fração leve oclusa é submetida separadamente à análise fatorial, quatro fatores explicam 66,2% de toda a variação, enquanto os dois primeiros fatores explicam 46,3%. Novamente usar-se-á a análise fatorial baseadas em todas as amostras.

A Figura 4.6 ilustra as amostras da FLO no espaço delimitado pelos fatores 1 e 2. Apesar de haver poucas amostras para delinear uma conclusão definida, parece que amostras da FLO de florestas tropical de altitude (FO17/FO18 e FO72/FO74) dispõem-se mais em direção à esquerda e aquelas pertencentes à floresta subtropical (FO109/FO111 e FO136) mais à direita. Amostras provenientes da floresta tropical de altitude ou cerrado têm, aproximadamente, um mesmo intervalo vertical na figura 4.6. Isto poderia sugerir que a FLO de amostras sob floresta tropical de altitude possuem mais compostos recalcitrantes, e são mais seletivamente decompostas, enquanto que amostras de FLO de cerrado possuem mais ligninas. Pares de amostras da FLO de florestas tropicais de altitude (FO16/FO17 e FO58/FO60) apresentam maior gradiente vertical que àquelas amostras de floresta subtropical; que foi também observado para as amostras FL58/FL60 na fração leve livre (amostra FL17 da fração leve livre foi perdida, mas a posição de seu par – FL16 – na figura 4.5 sugere que também aqui gradiente maior no par 16/17).

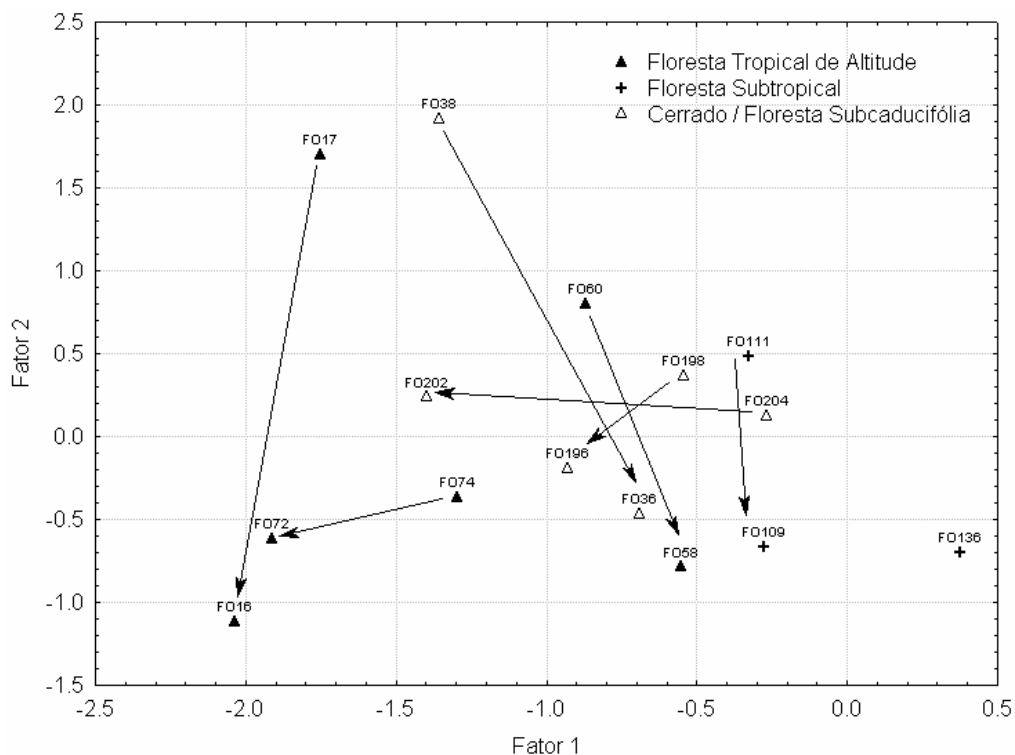


Figura 4.6 – Distribuição das amostras da FLO no espaço F1x2. Observe que isto corresponde à parte esquerda da Figura 4.4. Setas entre os pares de amostras apontam para superfície do solo

#### 4.3.3.4 Extratos da MOS

Na análise fatorial da MOS extraível com NaOH, quatro fatores explicam 64,8% de toda a variação, enquanto que os dois primeiros fatores explicam 43,8%. Como seguido para outras frações (FLL e FLO), novamente se referirá ao conjunto total de compostos (Figura 4.3). A distribuição das amostras de extrato no espaço delimitado pelos fatores 1 e 2 é apresentado na Figura 4.7. Os extratos de amostras pertencentes à floresta tropical de altitude localizam-se algo mais à esquerda, indicando maior abundância de alifáticos e de compostos poliaromáticos e aromáticos. Um gradiente vertical é claro para a maioria dos pares de amostras, exceto para o par 136LH/138LH (floresta subtropical). Extratos de amostras colhidas no horizonte A ou A2 localizam-se no quadrante inferior direito (Figura 4.4, cluster), indicando relativa grande quantidade de compostos nitrogenados. Extratos de horizonte A ou A2 desses Latossolos possuem também grande quantidade de compostos poliaromáticos e aromáticos, sugerindo a presença de materiais carbonizados.

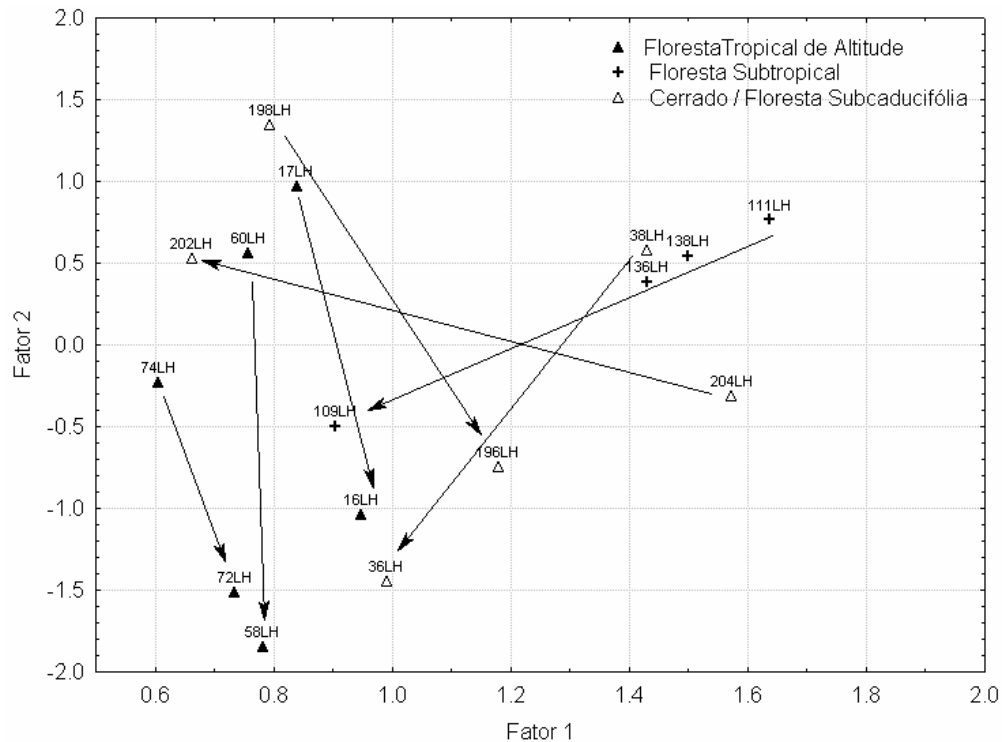


Figura 4.7 – Distribuição das amostras da extrato no espaço F1x2. Observe que isto corresponde à parte direita da Figura 4.4. Setas entre os pares de amostras apontam para superfície do solo

#### 4.4 Conclusões

Considerando a quantidade relativa das três frações, o extrato é a fração mais significativa com respeito ao conteúdo de CT (44 a 70%) desses Latossolos. A fração não extraível com NaOH (humina) é mais similar a essa fração do que as duas frações leves (FLL e FLO).

A composição química das frações leve livre (FLL), leve oclusa (FLO) e extrato são significativamente diferentes.

A fração leve oclusa (FLO) apresenta uma absoluta depleção de compostos palatáveis e uma relativa acumulação de materiais recalcitrantes, que indicam uma decomposição da MOS em condições não ideais (escassez de oxigênio, nutrientes, toxidez por Al, etc). Não está claro à luz dos presentes dados se essa restrição é devido a propriedades químicas do solo ou ao processo de oclusão em agregados. Não



obstante, oclusão é mais lógico caso contrário os extratos da MOS também seriam afetados.

A fração leve oclusa (FLO) contém mais material carbonizado que as demais frações (FLL e extratos), contudo na maioria dos solos essa fração tem pouca importância com relação ao conteúdo de CT.

Contribuição microbiana nas frações estudadas é especialmente abundante na MOS extraível. Esta fração não apresenta uma acumulação de materiais potencialmente recalcitrantes, indicando que o processo de decomposição da MOS, em geral, não é obstruído por condições adversas do solo (acidez e elevada saturação por alumínio, por exemplo).

A distribuição de compostos químicos de todas as frações apresentar uma clara tendência vertical. Amostras coletadas próximo a superfície (horizonte A ou A2) têm mais material carbonizado, enquanto aquelas colhidas à maiores profundidades possuem mais alifáticos e podem conter matérias relativamente ainda frescos. Nos extratos da SOM, os horizontes A ou A2 são especialmente ricos em compostos nitrogenados.

A presente pesquisa sugere que a maior parte da MOS do horizonte A húmico consiste de materiais vegetais fortemente decompostos misturados com produtos microbianos. Isto é similar à situação encontrada para Andosols alofânicos (BUURMAN; PETERSE; ALMENDROS, 2007). Estabilização de uma fração da MOS facilmente decomponível pode ser devido à: (i) alta produção constante desses compostos e (ii) estabilização da matriz mineral.

As diferenças entre Latossolos com horizonte A húmicos de diferentes tipos de vegetação brasileiros são menores que o gradiente vertical entre subhorizontes em cada perfil.

Não há indicação química da matéria orgânica de que os Latossolos com horizontes A húmico são paleossolos.

A decomposição restrita de C no interior de agregados é sem dúvidas um fator de preservação da MOS, entretanto em virtude dos relativos baixos conteúdos da FLO, este não pode responder pelo altos conteúdos de C desses solos. A principal fração da MOS, aquela que é extraível com NaOH e fortemente decomposta, possui ainda

grandes conteúdos de compostos palatáveis. Portanto, a proteção/estabilização desta fração é provavelmente o principal fator em determinar os altos conteúdos de C. Mecanismos de estabilização plausíveis são: 1) elevada concentração de  $Al^{3+}$  e 2) associação com minerais de argila (caulinitas e óxidos de Fe e Al).

Apesar da observação macroscópica de carvões em linhas e/ou dispersos no *solum* na maioria dos perfis, compostos derivados de carvão não são os principais constituintes da matéria orgânica desses Latossolos com horizonte A húmico.

## Referências

- ALCÂNTARA, F.A. Pirólise associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa aplicada a estudos de caracterização química da matéria orgânica do solo In: ROSCOE, R; MERCANTE, F.M.; SALTON, J.C. (Ed.). **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas conservacionistas**: modelagem matemática e métodos auxiliares. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste. 2006. p. 281-304.
- ALCÂNTARA, F.A.; BUURMAN, P.; CURI, N. FURTINI NETO, A.E.; VAN LAGEN, B.; MEIJER, E.L. Changes in soil organic matter composition after introduction of riparian vegetation on shores of hydroelectric reservoirs (Southeast of Brazil) **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 36, p. 1497-1508, 2004.
- ALMENDROS, G.M.E.; GUADALIZ, F.J.; GONZALEZ VILA, F.J.; MARTIN, F. Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 651-659, 1996.
- BOON, J.J.; DUPONT, L.; LEEUW, J.W. de Characterization of a peat bog profile by Curie point pyrolysis-mass spectrometry combined with multivariate analysis and by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. In: FUCHSMAN, C.H. (Ed.). **Peat and water: aspects of water retention and dewatering in peat**. Amsterdam: Kluwer, 1986. p. 215-239.
- BULL, I.D.; VAN BERGEN, P.F.; NOTT, C.J.; POULTON, P.R.; EVERSLED, R.P. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments – V. The fate of lipids in different long-term experiments. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 389-408, 2000.
- BUURMAN, P.; NIEROP, K.G.J. NaOH and Na-Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-extractable organic matter in two allophanic volcanic ash soil of the Azores Islands: Quantified pyrolysis-GC/MS data and factor analysis. In: ARNALDS, O.; BARTOLI, F.; BUURMAN, P.; ÖSKARSSON, H.; STOOPS, G.; GARCÍA-RODEJA, E. (Ed.). **Soils of volcanic regions in Europe**. Berlin: Springer, 2007. p. 401-410.

BUURMAN, P.; ROSCOE, R. Different decomposition path of free light and occluded light SOM fractions in soils of cerrado, tilled and untilled fields, Minas Gerais, Brazil - a pyrolysis-GC/MS study. **European Journal of Soil Science**, Oxford, 2009. In press.

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

BUURMAN, P.; NIEROP, K.G.J.; PONTEVEDRA POMBAL, X.; MARTINEZ CORTIZAS, A. Molecular chemistry by pyrolysis-GC/MS of selected samples of the Penido Vello peat deposit, Galícia, NW Spain. In: MARTINI, I. P., MARTINEZ CORTIZAS, A.; CHESWORTH, W. (Ed.). **Peatlands: evolution and records of environmental and climate changes**. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 217-240.

BUURMAN, P.; VAN BERGEN, P.F.; JONGMAN, A.G.; MEIJER, E.J.; DURAN, B.; VAN LAGEN, B. Spatial and temporal variation in podzol organic matter studied by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and micromorphology. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 56, p. 253-270, 2005.

CALEGARI, M.R. **Ocorrência e significado paleoambiental do horizonte a húmico em Latossolos**. 2008. 259 p Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

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

CHEFETZ, B.; TARCHITZKY, J.; DESHMUKH, A.P.; HATCHER, P.G.; CHEN, Y. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, p. 129-141, 2002.

CHIAVARI, G.; GALLETI, G.C. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of amino acids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 24, p. 123-137, 1992.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advances in Soil Science**, New York, v. 20, p. 1-90, 1992.

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

CUNHA, T.J.F.; CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; RIBEIRO, L.P. Fracionamento da matéria orgânica humificada de solos brasileiros. In: CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. (Ed.). **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campo dos Goytacazes, 2005. p. 54-80. Disponível em: <<http://www.uenf.br/Uenf/Pages/CCTA/Lsol>>. Acesso em: 20 maio 2009.

ELIAS, V.O.; SIMONEIT, R.C.; CORDEIRO, R.C.; TURCQ, B. Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajás, Amazônia: a comparison to the charcoal record. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 65, p. 267-272, 2001.

FERREIRA, F.P.; VIDAL TORRADO, P.; BUURMAN, P. MACIA, F.; OTERO PEREZ, X.L.; BOLUDA, R. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of soil organic matter extracted from a Brazilian Mangrove and Spanish salt Marshes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 73, p. 841-851, 2009.

GOLCHIN, A.; BALDOCK, J.A.; OADES, J.M. A model linking organic matter decomposition, chemistry and aggregate dynamics. In: LAL, R.; KIMBLE, J.M.; FOLLETT, R.F.; STEWART, B.A. (Ed.). **Soil processes and the carbon cycle**. Boca Raton: CRC Press, 1997. p. 245-266.

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

HAJJE, N.; JAFFÉ, R. Molecular characterization of claudium peat from the Florida Everglades: biomarker associations with humic fractions. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 269, p. 99-112, 2006.

IUSS WORKING GROUP WRB. **World reference base for soil resources**. Rome: FAO, 2006. 2<sup>nd</sup> ed. 145 p. (World Soil Resources Reports, 103).

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

KAAL, J.; BRODOWSKI, S.; BALDOCK, J.A.; NIEROP, K.G.J.; MARTINEZ CORTIZAS, A. Characterization of aged black carbon using pyrolysis-GC/MS, thermally assisted hydrolysis and methylation (THM), direct and cross-polarisation <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (DP/CP NMR) and the Benzenopolycarboxylic acid (BPCA) method **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 39, p. 1415-1426, 2008.

KAAL, J.; BALDOCK, J.A.; BUURMAN, P.; NIEROP, K.G.J.; PONTEVEDRA POMBAL, X.; MARTINEZ CORTIZAS, A. Evaluating pyrolysis-GC/MS and <sup>13</sup>C CPMAS NMR in conjunction with a molecular mixing model of the Penido Vello peat deposit, NW Spain. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 38, p. 1097-1111, 2007.

KIEM, R.; KÖGEL KNABNER, I. Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 35, p. 101-118, 2003.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. Malden: Blackwell, 2005. 393 p.

KINRAIDE, T.B.; SWEENEY, B.K.. Proton alleviation of growth inhibition by toxic metals (Al, La, Cu) in rhizobia. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 35, p. 199-205, 2003.

KNICKER, H. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 85, p. 91-118, 2007.

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

MORRISON, R.I.; BICK, W. Wax fraction of soils: separation and determination of some components. **Journal of Science Food and Agriculture**, New York, v. 18, p. 351-355, 1967.

NIEROP, K.G.J. Temporal and vertical organic matter differentiation along a vegetation succession as revealed by pyrolysis and thermally assisted hydrolysis and methylation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 61, p. 111-132, 2001.

NIEROP, K.G.J.; BUURMAN, P. Water-soluble organic matter in incipient podzols: accumulation in B horizons or in fibers? **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 50, p. 701-711, 1999.

NIEROP, K.G.J.; VERSTRATEN, J.M. Organic matter formation in sandy subsurface horizons of Dutch coastal dunes in relation to soil acidification. **Organic Geochemistry**, Elmsford, v. 34, p. 499-513, 2003.

NIKOLAOU, K.; MASCLLET, P.; MOUVIER, G. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere: a critical review. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 32, p. 103-132, 1984.

OTTO, A.; WATHER, H.; PUTTMAN, W. Molecular composition of a leaf- and root-bearing Oligocene oxbow lake clay in the Weisselster Basin, Germany. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 22, p. 275-286, 1994.

PASTOROVA, I.; ARISZ, P.W.; BOON, J.J. Preservation of D-glucose-oligosacharides in cellulose chars. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 248, p. 151-165, 1993.

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

RALPH, J.; HATFIELD, R.D. Pyrolysis-GC/MS characterization of forage materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 39, p. 1426-1437, 1991.

RASSE, D.P.; RUMPEL, C.; DIGNAC, M.F. Is soil carbon mostly root carbon? Mechanisms for a specific stabilization. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 269, p. 341-356, 2005.

ROSCOE, R.; MACHADO, P.L.O.A. **Fracionamento físico do solo em estudos da matéria orgânica**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2002. 86 p.

ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B.; VELTHORST, E.J. Transformations in occluded light fraction organic matter in a clayey oxisol; evidence from  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR and  $\delta^{13}\text{C}$  signature. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 811-818, 2004.

SAIZ JIMENEZ, C. Production of alkyBenzenos and alkylnaphthalenes upon pyrolysis of unsaturated fatty acid. **Naturwissenschaften**, Berlim, v. 81, p. 451-453, 1994.

SAIZ JIMENEZ, C.; LEEUW, J. W. de. Pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry of soil carbohydrates, soil fulvic acids and polymaleic acid. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 6, p. 287-293, 1984.

\_\_\_\_\_. Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 9, p. 99-119, 1986.

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

SCHNITZER, M.; HINDLE, C.A.; MEGLIC, M. Supercritical gas extraction of alkanes and alkanolic acids from soils and humic materials. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 913-919, 1986.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. The chemistry of soil organic nitrogen: A review. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 26, p. 1-15, 1998.

SCHULTEN, H.R.; PLAGE, B.; SCHNITZER, M. A chemical structure for humic substances. **Naturwissenschaften**, Berlin, v. 78, p. 311-312, 1991.

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

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

STATISTICA STATSOFT. **Statistical analysis**: v. 5.0. Tulsa, 1997. 1 CD-ROM.

STUCZYNSKI, T.I.; McCARTHY, G.W.; REEVES, J.E.; WRIGHT, R.J. Use of pyrolysis-GC/MS for assessing changes in soil organic matter quality. **Soil Science**, Madison, v. 162, p. 97-105, 1997.

SUESS, M.J. The environmental load and cycle of polyAromáticos hydrocarbons. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 6, p. 239-250, 1976.

TAYLOR, J.P.; WILSON, B.; MILL, M.S.; BURNS, R.G. Comparison of microbial numbers and enzymatic activities in surface soils and subsoils using various techniques. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 34, p. 387-401, 2002.

TEGELAAR, E.W., LEEUW, J.W. DE; HOLLOWAY, P.J. Some mechanisms of flash pyrolysis of naturally occurring higher plant polyesters. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.15, p. 289-295, 1989.

TEGELAAR, E.W.; HOLLMAN, G.; VANDERVEGT, P.; LEEUW, J.W.; HOLLOWAY, P.J. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: Recognition of an insoluble, nonhydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (suberan). **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 23, p. 239-251, 1995.

VAN HEEMST, J.D.H.; VAN BERGEN, P.F.; STANKIEWICZ, B.A.; LEEUW, J.W. Multiple sources of alkylphenols produced upon pyrolysis of DOM, POM, and recent sediments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 52, p. 239-256, 1999.

VANCAMPENHOUT, K.; WOUTERS, K.; CAUS, A.; BUURMAN, P.; SWENNEN, R.; DECKERS, J. Fingerprinting of soil organic matter as a proxy for assessing climate and vegetation changes in last interglacial paleosols (Veldwezelt, Belgium). **Quaternary Research**, San Diego, v. 69, p. 145-162, 2008.

VANCAMPENHOUT, K.; WOUTERS, K.; DE VOS, B.; BUURMAN, P.; SWENNEN, R.; DECKERS, J. Differences in chemical composition of soil organic matter in natural ecosystems from different climatic regions – A pyrolysis-GC/MS study. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 41, p. 568-579, 2009.

VERDE, J.R.; BUURMAN, P.; MARTINEZ CORTIZAS, A.; MACIAS, F.; ARBESTAIN, M.C. NaOH-extractable organic matter of andic soils from Galicia (NW Spain) under different land use regimes: a pyrolysis GC/MS study. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 59, p. 1096-1110, 2008.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização dos principais atributos dos Latossolos com horizonte A húmico (LH) e o emprego da RMN de  $^{13}\text{C}$  e da pirólise CG/EM para estudo de sua fase orgânica foram realizados com o objetivo de se conseguir um maior detalhamento da matéria orgânica desses solos, e a partir daí, relacionar os resultados com a estabilidade do carbono (C) e os processos de formação (hiperdesenvolvimento) do horizonte A húmico. A principal hipótese testada é a de que o horizonte húmico seria enriquecido em C de origem pirogênica, tendo em vista que fragmentos de carvão submilimétricos são feições comuns na maioria dos pedons estudados e trabalhos da literatura sobre esses solos (SILVA; VIDAL TORRADO, 1999; CALEGARI, 2008).

No capítulo 2, os principais atributos morfológicos, físicos, químicos e mineralógicos dos LH estudados foram investigados com o objetivo de se conhecer melhor os ambientes onde se formam esses solos, bem como para caracterizar individualmente os pedons. Neste âmbito, os principais resultados relacionados com os objetivos da tese foram os seguintes:

- Os pedons são argilosos a muito argilosos, fortemente ácidos, distróficos e com elevada saturação por  $\text{Al}^{3+}$ . Como já apontado por outros autores (VOLKOFF, CERRI, MELFI, 1984; LEPSCH; BUOL, 1988; KER, 1997) todos esses atributos tendem a retardar o processo de decomposição da matéria orgânica do solo.
- Em média 75% do carbono total (CT) do LH pode ser oxidado por via úmida com dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), o que sugere que compostos de C altamente recalcitrantes não são as formas dominantes nesses solos. Se os conteúdos erráticos dos resíduos da queima incompleta da biomassa (carvões) fossem uma fração importante do CT, não se teria obtido uma correlação altamente significativa e positiva ( $r = 0,95$ ,  $P < 0,001$ ) entre as formas de CT e C-res (C resistente à oxidação com dicromato) nas amostras analisadas.



- Por outro lado, as associações de C com formas de alumínio pobremente cristalino ( $Al_0$ ), extraídas com solução de oxalato de amônio ácido, apresentam-se como um dos mecanismos de proteção de C do horizonte húmico (correlação positiva e significativa entre CT e  $Al_0$   $r = 0,97$ ,  $P < 0,001$ ).

Tendo em vista a necessidade de um maior aprofundamento do estudo da MO, além daquele obtido pela caracterização do solo, foram empregadas as técnicas de RMN de  $^{13}C$  CP/MAS e a pirólise CG/EM (capítulos 3 e 4, respectivamente).

Em solos onde a MO tem significativa participação de C pirogênico, como é o caso da Terra Preta de Índio, os ácidos húmicos (AH) são essencialmente aromáticos (NOVOTNY et al., 2007; KNICKER, 2007). Além disso, onde a decomposição dos carvões é substancial, a concentração de composto de C na região de C-carbonilas (160-220 ppm) também se destaca em virtude de reações de carboxilação (KNICKER, 2007). Comparando a estrutura dos AH de origem pirogênica, com aqueles extraídos dos LH que são constituídos predominantemente por compostos de alquila, O-alquila e aromáticos, com menores concentrações de C-carbonilas, conclui-se que a MO destes últimos é principalmente derivada de resíduos vegetais não alterados pelo fogo. A abundância de C O-alquilas (25 a 36 % da área do espectro), que representam carboidratos, alcoóis, aminoácidos e grupos metoxílicos, pressupõem a atuação de outros mecanismos de estabilização de C em profundidade no horizonte húmico, que a recalcitrância química.

Os produtos da pirólise CG/EM das frações leves (livre e oclusa), dos extratos e da humina do horizonte húmico, estão em consonância com os resultados de RMN de  $^{13}C$ , e também revelaram que a MO dos LH não é essencialmente formada por C pirogênico. Predominância de compostos recalcitrantes (aromáticos, poliaromáticos e alifáticos) foi constatada apenas na fração leve oclusa (FLO), ou seja, aquela contida no interior de agregados granulares pequenos ou muito pequenos, que tem pouca representatividade no horizonte húmico (<10% do CT). Os mecanismos de formação desses agregados, seja biológico (passagem de solo através do trato digestivo de térmitas) (ROSCOE et al., 2004; SCHAEFER, 2001) ou geoquímico (associação de partículas que pode perdurar por milhares de anos), foram supostamente os

responsáveis pela transformação e preservação desta fração da MO mais recalcitrante. Os principais produtos da pirólise do extrato e da humina, que compõem juntos a maior parte da MO, são compostos preferencialmente degradados pela microbiota do solo, os carboidratos.

Como inferido a partir dos estudos da análise elementar de AH (razões atômicas elevadas), da RMN de  $^{13}\text{C}$  e dos produtos da pirólise, resíduos de fragmentos de carvão em decomposição não compõem a principal forma de C dos pedons. Portanto, a MO desses Latossolos é essencialmente diferente daquela substancialmente transformada pelo fogo. Não obstante, os reflexos de paleoincêndios severos não devem ser descartados completamente. Um efeito temporário deixado no solo por esses incêndios é o extermínio em larga escala de microrganismos e a elevação da fertilidade (efeito calagem). Nesse cenário, a vegetação que ressurgue subsequente aos incêndios tem uma capacidade de produção de biomassa aumentada, enquanto que o tempo de ciclagem da MO é também mais longo (KNICKER, 2007). Isso, aliado a um ambiente relativamente frio e/ou um solo com textura argilosa, fortemente ácido e com elevada saturação por  $\text{Al}^{3+}$ , proporcionaria a acumulação da MO (KER, 1997; LEPSCH; BUOL, 1988). O maior acúmulo de MO num ambiente fortemente ácido (pH 4,2 a 5,3) pode promover a dissolução parcial de minerais silicatados, como a caulinita, (principal argilomineral identificado nos LH), liberando íons de  $\text{Al}^{3+}$ , os quais podem se ligar com a MO mais humificada formando complexos organominerais de elevada estabilidade (VOLKOFF, CERRI, MELFI, 1984). Esse mecanismo de acumulação de húmus é similar para outros solos descritos em áreas de elevada altitude (VOLKOFF, CERRI, MELFI, 1984).

A produção abundante de biomassa vegetal nas regiões de ocorrência dos LH no Brasil e o acúmulo da MO no solo poderiam resultar principalmente de mudanças paleoambientais ocorridas durante o Quaternário. Estudos isotópicos ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ ) e fitolíticos realizados por Calegari (2008) indicam que a MO do horizonte húmico vem sendo incorporada desde o Holoceno inferior (~10.000 anos AP), derivada nas regiões SE e NE de uma provável vegetação com mistura de plantas C3 e C4, com aumento gradativo de C3 a partir do Holoceno superior até o presente. E na região sul, seus dados sugerem que uma vegetação de campo (C4) adaptada ao clima mais seco teria

predominado durante o Holoceno inferior e médio, e a partir do Holoceno superior (~1.000-1.500 anos AP) teria sido substituída pela floresta.

Desde que os pedons estudados ocorrem em situação de topo ou terço superior da vertente, o coluvionamento não foi o processo principal responsável pelo espessamento (hiperdesenvolvimento) do horizonte A húmico (CALEGARI, 2008). E como esses solos possuem textura argilosa a muito argilosa, é muito difícil aceitar que haja translocação de compostos orgânico entre horizontes como acontece com os Espodosolos (SIMAS et al., 2005). O hiperdesenvolvimento do horizonte húmico deve está relacionado, portanto, com o remonte biológico, promovido principalmente por térmitas (GOUVEIA et al., 1999). Vale ressaltar que há maior densidade e quantidade de espécies de cupins nos cerrados e nas florestas tropicais brasileiras em comparação com a floresta subtropical (CONSTANTINO; ACIOLI, 2008). Esses artrópodes estão relacionados, sobretudo com os Latossolos que ocorrem em superfícies mais estáveis na paisagem em relação aos demais solos e outras posições na vertente (SARCINELLI et al., 2009).

## Referências

CALEGARI, M.R. **Ocorrência e significado paleoambiental do horizonte a húmico em Latossolos**. 2008. 259 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

CONSTANTINO, R.; ACIOLI, A.N.S. Diversidade de Cupins (Insecta:Isoptera) no Brasil. In: MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O.; BRUSSAARD, L. (Ed.). **Biodiversidade do Solo em Ecossistemas Brasileiros**. Lavras: UFLA, 2008. p.277-297.

GOUVEIA, S.E.M.; PESSENDA, L.C.R.; BOULET, R.; ARAVENA, R.; SCHEEL YBERT, R. Isótopos de carbono dos carvões e da matéria orgânica do solo em estudos de mudança de vegetação e clima no Quaternário e da taxa de formação de solos no Estado de São Paulo **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 71, p. 4-11, 1999.

KNICKER, H. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 85, p. 91-118, 2007.

KER, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 5, p. 17-40, 1997.

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

NOVOTNY, E.H.; DEAZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; HAYES, M.H.B. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth Soils. **Environmental Science Technology**. Easton., v. 41, p. 400-405, 2007.

ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B.; VELTHORST, E.J. Transformations in occluded light fraction organic matter in a clayey oxisol; evidence from  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR and  $\delta^{13}\text{C}$  signature. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 811-818, 2004.

SARCINELLI, T. S.; SCHAEFER, C.E.G.R.; LYNCH, L.S.; ARATO, H.D.; VIANA, J.H.M., ALBUQUERQUE FILHO, M. R.; GONÇALVES, T.T. Chemical, physical and micromorphological properties of termite mounds and adjacent soils along a toposequence in Zona da Mata, Minas Gerais state, Brazil. **Catena**, Amsterdam, v. 76, p. 107-113, 2009.

SCHAEFER, C.E.R. Brazilian latosols and their B horizon microstructure as long-term biotic constructs. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 39, p. 909-926, 2001.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FERNANDES FILHO, E.I.; CHAGAS, A.C.; BRANDÃO, P.C. Chemistry, mineralogy and micropedology of highland soils on crystalline rocks of Serra da Mantiqueira, southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 125, p. 187-201, 2005.

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

VOLKOFF, B.; CERRI, C.C.; MELFI, A.J. Húmus e mineralogia dos horizontes superficiais de três solos de campos de altitude dos Estados de Minas Gerais, Paraná e Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 8, p. 277-283, 1984.



## APÊNDICES



APÊNDICE A – Lista dos principais produtos de pirólise CG/EM das frações leves e dos extratos alcalinos, peso molecular, tempo de retenção (TR) e cargas fatoriais (Fator 1 e Fator 2) de cada composto orgânico

(continua)

Componentes	Código	Peso Molecular	m/z	TR	Cargas fatoriais	
					Fator 1	Fator 2
<b>n-C8:0 (n-Alcanos)</b>	8	114	57+71	4,02	0,29	-0,21
n-C9:0	9	128	57+71	5,85	-0,26	-0,44
n-C10:0	10	142	57+71	7,94	-0,34	-0,37
n-C11:0	11	156	57+71	10,07	-0,31	-0,12
n-C12:0	12	170	57+71	12,14	-0,47	0,08
n-C13:0	13	184	57+71	14,11	-0,57	-0,25
n-C14:0	14	198	57+71	15,98	0,39	-0,05
n-C15:0	15	212	57+71	17,75	-0,10	-0,03
n-C16:0	16	226	57+71	19,41	-0,85	0,05
n-C17:0	17	240	57+71	21,00	-0,84	0,02
n-C18:0	18	254	57+71	22,50	-0,78	-0,16
n-C19:0	19	268	57+71	23,94	-0,81	0,04
n-C20:0	20	282	57+71	25,29	-0,83	0,04
n-C21:0	21	296	57+71	26,59	-0,90	-0,07
n-C22:0	22	310	57+71	27,84	-0,83	0,12
n-C23:0	23	324	57+71	29,03	-0,81	0,24
n-C24:0	24	338	57+71	30,17	-0,78	0,30
n-C25:0	25	352	57+71	31,27	-0,64	0,52
n-C26:0	26	366	57+71	32,33	-0,78	0,35
n-C27:0	27	380	57+71	33,35	-0,72	0,27
n-C28:0	28	394	57+71	34,33	-0,69	0,31
n-C29:0	29	408	57+71	35,29	-0,69	0,16
n-C30:0	30	422	57+71	36,19	-0,63	0,35
n-C31:0	31	436	57+71	37,09	-0,63	0,06
n-C33:0	33	464	57+71	38,76	-0,14	0,42
n-C35:0	35	478	57+71	40,23	-0,20	0,42
<b>n-C8:1 (n-Alquenos)</b>	8:1	112	55+69	3,84	-0,63	0,15
n-C9:1	9:1	126	55+69	5,64	-0,15	0,32
n-C10:1	10:1	140	55+69	7,71	-0,47	-0,06
n-C11:1	11:1	154	55+69	9,85	-0,74	0,05
n-C12:1	12:1	168	55+69	11,93	-0,21	0,46
n-C13:1	13:1	182	55+69	13,92	-0,33	0,14
n-C14:1	14:1	196	55+69	15,80	-0,76	0,03
n-C15:1	15:1	210	55+69	17,58	-0,18	0,02
n-C16:1	16:1	224	55+69	19,26	-0,84	0,14
n-C17:1	17:1	238	55+69	20,86	-0,80	-0,02
n-C18:1	18:1	252	55+69	22,37	-0,79	0,01
n-C19:1	19:1	266	55+69	23,81	-0,88	0,10
n-C20:1	20:1	280	55+69	25,18	-0,62	-0,05



APÊNDICE A – Lista dos principais produtos de pirólise CG/EM das frações leves e dos extratos alcalinos, peso molecular, tempo de retenção (TR) e cargas fatoriais (Fator 1 e Fator 2) de cada composto orgânico

(continuação)

Componentes	Código	Peso Molecular	m/z	TR	Cargas fatoriais	
					Fator 1	Fator 2
n-C21:1	21:1	294	55+69	26,49	-0,79	0,16
n-C22:1	22:1	308	55+69	27,74	-0,60	0,04
n-C23:1	23:1	322	55+69	28,94	-0,77	0,08
n-C24:1	24:1	336	55+69	30,09	-0,73	-0,02
n-C25:1	25:1	350	55+69	31,19	-0,56	0,19
n-C26:1	26:1	364	55+69	32,26	-0,82	-0,06
n-C27:1	27:1	378	55+69	33,29	-0,64	0,21
n-C28:1	28:1	392	55+69	34,27	-0,80	-0,09
n-C30:1	30:1	420	55+69	36,15	-0,56	-0,10
1,2-dimetil ciclopentano	Al1	98	56+70	2,53	-0,55	-0,06
Nonadieno	Al2	124	54+67	6,53	0,05	-0,02
Resorcinol	Al3	110	82+110	6,75	0,47	-0,05
Alqueno ramificado	Al4	...	55+69	20,59	-0,06	0,47
1 Pristeno	Al5	...	56+57	21,43	-0,22	-0,01
Alqueno ramificado	Al6	...	55+69	28,18	-0,60	0,01
Alqueno ramificado	Al7	...	55+69	33,92	-0,44	0,45
Alqueno ramificado	Al8	...	55+69	35,93	-0,41	0,61
<b>Benzeno (Aromáticos)</b>	Ar1	78	77+78	2,24	-0,44	0,50
Tolueno	Ar2	92	91+92	3,40	-0,12	-0,66
Etil benzeno	Ar3	106	91+106	4,95	0,02	-0,67
Xileno-1	Ar4	106	91+106	5,11	-0,25	-0,69
Estireno	Ar5	104	78+104	5,48	-0,20	0,29
Xileno-2	Ar6	106	91+106	5,55	-0,29	-0,62
Benzeno C-3 insaturado	Ar7	118	117+118	6,59	-0,60	-0,58
Benzaldeído	Ar8	106	105+106	6,85	-0,54	-0,30
Benzeno C-3	Ar9	120	91+92	6,79	-0,10	-0,55
3 metil benzeno	Ar10	120	105+120	7,33	-0,32	-0,87
Benzeno acetaldeído	Ar11	120	91+120	8,36	-0,22	-0,50
Benzeno C-3 insaturado	Ar12	118	117+118	8,29	-0,04	-0,69
Benzeno C-4	Ar13	134	91+92	8,97	-0,27	-0,42
Benzeno C-4 duplo insaturado	Ar14	130	115+130	10,93	-0,61	-0,67
Benzeno C-5	Ar15	148	91+92	11,09	-0,37	-0,43
Benzeno C-4 insaturado	Ar16	146	91+131	12,26	0,35	-0,45
Benzeno C-6	Ar17	162	91+92	13,20	-0,19	-0,27
1H-indeno-1,2 diol 2,3-dihidro	Ar18	150	104+132	13,27	-0,36	-0,75
Benzeno C-8	Ar19	190	91+92	17,06	-0,45	-0,18
Benzeno C-10	Ar20	218	91+92	20,52	-0,19	-0,19
Benzeno C-12	Ar21	246	91+92	23,64	-0,42	-0,44

APÊNDICE A – Lista dos principais produtos de pirólise CG/EM das frações leves e dos extratos alcalinos, peso molecular, tempo de retenção (TR) e cargas fatoriais (Fator 1 e Fator 2) de cada composto orgânico

(continuação)

Componentes	Código	Peso Molecular	m/z	TR	Cargas fatoriais	
					Fator 1	Fator 2
Benzeno C-14	Ar22	274	91+92	26,45	-0,38	-0,35
Benzeno C-16	Ar23	302	91+92	29,01	-0,43	-0,44
Benzeno C-18	Ar24	330	91+92	31,34	-0,49	-0,32
Benzeno C-22	Ar25	386	91+92	35,57	-0,55	-0,33
Acetofenona	Ar26	120	77+105	8,92	-0,54	-0,30
<b>Ácido graxo (C8)</b>	Ag8	144	60+73	11,73	-0,12	-0,05
Ácido graxo (C9)	Ag9	158	60+73	13,63	-0,10	0,25
Ácido graxo (C12)	Ag12	200	60+73	18,83	-0,08	0,67
Ácido graxo (C14)	Ag14	228	60+73	21,92	0,16	0,65
Ácido graxo (C15)	Ag15	242	60+73	23,36	0,17	0,64
Ácido graxo (C16)	Ag16	256	60+73	24,76	0,23	0,60
Ácido graxo (C18)	Ag18	284	60+73	27,36	0,36	0,22
<b>Ácido graxo, metil éster</b>	E1	...	74+87	24,14	-0,41	-0,53
Ácido graxo, alquil éster	E2	...	57+229	35,82	-0,22	0,71
<b>C11 Metil cetona</b>	Mc11	170	58+59	13,75	0,22	0,08
C13 Metil cetona	Mc13	198	58+59	17,45	-0,07	0,16
C15 Metil cetona	Mc15	226	58+59	20,79	-0,38	-0,43
C17 Metil cetona	Mc17	254	58+59	23,80	-0,06	-0,40
C19 Metil cetona	Mc19	282	58+59	26,84	0,17	0,49
C20 Metil cetona	Mc20	296	58+59	27,38	0,13	-0,25
C21 Metil cetona	Mc21	310	58+59	29,01	-0,08	0,06
C27 Metil cetona	Mc27	394	58+59	35,38	-0,14	0,39
C29 Metil cetona	Mc29	422	58+59	37,20	-0,11	0,47
C31 Metil cetona	Mc31	450	58+59	38,91	-0,13	0,45
C33 Metil cetona	Mc33	478	58+59	40,53	-0,21	0,49
<b>2-Metoxi fenol (guaiacol) (Ligninas)</b>	Lg1	124	109+124	9,52	0,13	-0,45
4-Metil guaiacol	Lg2	138	123+138	11,90	-0,11	-0,13
4-Vinil fenol	Lg3	120	91+120	12,57	-0,56	-0,29
4-Etil guaiacol	Lg4	152	137+152	13,47	-0,10	-0,36
4-Vinil guaiacol	Lg5	150	135+150	14,12	-0,38	-0,14
Fenol, 2,6-dimetoxi (siringol)	Lg6	154	139+154	14,73	0,18	-0,34
4-(2-Propenil) guaiacol	Lg7	164	77+164	15,10	-0,10	-0,23
Vanilina (formil guaiacol)	Lg8	152	152	15,52	0,06	-0,14
Cis-4-(prop-2-enil) guaiacol	Lg9	164	77+164	16,68	-0,03	-0,16
Trans-4-(2-Propenil) guaiacol	Lg10	164	77+164	16,70	-0,11	-0,07
4-Acetil guaiacol	Lg11	166	151+166	17,13	0,09	-0,40
4-Vinil siringol	Lg12	180	180	18,54	-0,11	-0,08
<b>Colesta-5-en3-ol (Esteróis)</b>	Es1	...	105+147	35,67	-0,56	0,18
Estigmasta-5, 22 dien-3-ol, acetate	Es2	...	81+394	36,98	-0,26	-0,16

APÊNDICE A – Lista dos principais produtos de pirólise CG/EM das frações leves e dos extratos alcalinos, peso molecular, tempo de retenção (TR) e cargas fatoriais (Fator 1 e Fator 2) de cada composto orgânico

(continuação)

Componentes	Código	Peso Molecular	m/z	TR	Cargas fatoriais	
					Fator 1	Fator 2
Colesta-5-en3-ol,	Es3	396	81+147	37,51	-0,48	0,27
<b>1H-Dimetil pirazole (Compostos de N)</b>	N1	96	95+96	2,64	0,71	-0,43
1-Ciclohexeno 1 acetonitrila	N2	...	80+81	2,94	0,45	-0,41
Piridina	N3	79	52+79	3,04	0,69	-0,08
Pirrol	N4	67	67	3,21	0,55	-0,64
x-Metil piridina	N5	93	66+93	4,10	0,45	-0,53
C1-Pirrol	N6	81	80+81	4,46	0,34	-0,60
C1-Pirrol	N7	81	80+81	4,68	0,28	-0,51
x-metil Piridina	N8	93	66+93	4,87	0,62	-0,50
Dimetil Piridina	N9	107	106+107	6,39	-0,00	-0,51
Benzonitrila	N10	103	76+103	7,06	-0,02	-0,11
3 metil 2,4-lmidazolidinedione	N11	114	58+114	7,37	0,34	0,20
x-metil benzonitrila	N12	117	90+117	9,33	0,31	-0,49
Benzeno-N-composto	N13	133	132+133	10,03	0,47	-0,44
x-metil benzonitrila	N14	117	90+117	10,20	0,40	-0,74
Indol	N15	117	90+117	13,74	-0,11	-0,76
x-metil 1H-indol	N16	131	130+131	15,52	-0,27	-0,65
Diquetodipirrol	N17	186	93+186	20,80	0,28	-0,48
<b>Indeno (Poliaromáticos)</b>	Pa1	116	115 +116	8,64	-0,74	-0,51
Metil 1H-indeno	Pa2	130	129+130	10,96	-0,34	-0,70
Naftaleno	Pa3	128	128	11,59	-0,34	0,02
2-Metil naftaleno	Pa4	142	141+142	13,83	-0,32	-0,77
x-Metil naftaleno	Pa5	142	115+142	14,14	-0,37	-0,83
2-etenil naftaleno	Pa6	154	154	15,39	0,34	-0,10
Dimetilnaftaleno	Pa7	...	141+156	16,22	-0,40	-0,72
Dimetilnaftaleno	Pa8	...	141+156	16,57	-0,41	-0,65
Fluoreno	Pa9	166	165+166	19,02	-0,24	-0,56
Trimetilnaftaleno	Pa10	170	155+170	19,13	0,16	-0,33
x-metil 9H-Fluoreno	Pa11	180	165+180	20,93	-0,03	-0,23
Antraceno	Pa12	178	178	22,14	-0,08	0,20
<b>Metil- fenol (Fenóis)</b>	Fa	108	107+108	4,36	0,35	-0,63
Fenol	F1	94	66+94	7,65	-0,19	-0,46
2-metil fenol	F2	108	107+108	9,10	-0,40	-0,78
x- metil fenol (3+4)	F3	108	107+108	9,58	-0,26	-0,60
Dimetil fenol	F4	122	107+122	11,44	-0,42	-0,54
Fenol, 4-(1,1,3,3-tetrametil butil)	F5	206	135	19,51	-0,08	0,39
<b>2-Metil furano (Carboidratos)</b>	C1	82	53+82	1,83	0,56	-0,19
Ácido acético	C2	60	60	1,94	0,80	0,05
2H -3-furanona	C3	84	54+84	3,57	0,63	0,10

APÊNDICE A – Lista dos principais produtos de pirólise CG/EM das frações leves e dos extratos alcalinos, peso molecular, tempo de retenção (TR) e cargas fatoriais (Fator 1 e Fator 2) de cada composto orgânico

(conclusão)

Componentes	Código	Peso Molecular	m/z	TR	Cargas fatoriais	
					Fator 1	Fator 2
2-Ciclopentenona -1	C4	82	53+82	4,13	-0,18	-0,23
2-Furaldeído	C5	96	95+96	4,20	0,37	-0,01
2(5H)-Furanona	C6	84	55+84	5,38	0,59	-0,06
2,3-Dihidro-5-metilfuranona-2	C7	98	55+98	5,93	0,61	0,04
1,2,3, trimetil ciclopenteno	C8	110	95+110	5,66	0,70	-0,03
5-Metil-2-furaldeído	C9	110	109+110	6,67	0,71	-0,08
5-Metil-2-furaldeído	C10	112	52+112	7,79	0,83	-0,03
Diahidroramnose	C11	128	113+128	8,34	0,66	-0,17
Levoglicosona	C12	126	68+98	9,63	0,16	0,02
3-Hidroxi-2-metil-(2H)-Piran-4-ona	C13	126	71+126	9,92	0,80	-0,18
x-metil benzofuranl	C14	132	131+132	10,02	-0,06	-0,88
1,4,:3,6-Dianhidro-alfa-d-glucopiranosose	C15	144	57+69	11,47	-0,05	0,01
3,5-Dihidroxi-2-metil-(4H)-Piran-4-one	C16	142	85+142	11,73	0,63	-0,31
Açúcar desconhecido	C17	...	74+103	14,72	0,63	-0,18
Açúcar desconhecido	C18	...	74+127	14,98	0,65	-0,08
Açúcar desconhecido	C19	...	74+87	15,42	0,76	-0,02
Levoglicosan	C20	...	60+73	17,54	-0,04	0,58
Dibenzofuran	C21	168	139+168	17,91	-0,31	-0,16
<b>Escaleno (Terpeno)</b>	Tp	...	69+81	34,55	0,07	0,64

Nota – Sinal convencionalizado utilizado: ... Dado numérico não disponível.

APÊNDICE B – Lista dos principais produtos de pirólise CG/EM das huminas, peso molecular e tempo de retenção (TR) de cada composto orgânico identificado

(continua)

Componentes	Código	Peso Molecular	m/z	TR
<b>n-C10:0(n-Alcanos)</b>	10	142	57+71	8,24
n-C11:0	11	156	57+71	10,35
n-C12:0	12	170	57+71	12,45
n-C13:0	13	184	57+71	14,43
n-C14:0	14	198	57+71	16,33
n-C15:0	15	212	57+71	18,09
n-C16:0	16	226	57+71	19,79
n-C17:0	17	240	57+71	21,38
n-C18:0	18	254	57+71	22,89
n-C19:0	19	268	57+71	24,33
n-C20:0	20	282	57+71	25,70
n-C21:0	21	296	57+71	27,01
n-C22:0	22	310	57+71	28,76
n-C23:0	23	324	57+71	29,46
n-C24:0	24	338	57+71	30,61
n-C25:0	25	352	57+71	31,71
n-C26:0	26	366	57+71	32,78
n-C27:0	27	380	57+71	33,80
n-C28:0	28	394	57+71	34,79
n-C29:0	29	408	57+71	35,74
n-C30:0	30	422	57+71	36,65
n-C31:0	31	436	57+71	37,54
n-C33:0	33	464	57+71	39,23
n-C35:0	35	478	57+71	40,87
<b>n-C9:1(n-Alquenos)</b>	9:1	126	55+69	5,86
n-C10:1	10:1	140	55+69	7,97
n-C11:1	11:1	154	55+69	10,13
n-C12:1	12:1	168	55+69	12,23
n-C13:1	13:1	182	55+69	14,24
n-C14:1	14:1	196	55+69	16,14
n-C15:1	15:1	210	55+69	17,93
n-C16:1	16:1	224	55+69	19,63
n-C17:1	17:1	238	55+69	21,24
n-C18:1	18:1	252	55+69	22,76
n-C19:1	19:1	266	55+69	24,21
n-C20:1	20:1	280	55+69	25,59
n-C21:1	21:1	294	55+69	26,90
n-C22:1	22:1	308	55+69	28,16
n-C23:1	23:1	322	55+69	29,37

APÊNDICE B – Lista dos principais produtos de pirólise CG/EM das huminas, peso molecular e tempo de retenção (TR) de cada composto orgânico identificado

(continuação)

Componentes	Código	Peso Molecular	m/z	TR
n-C24:1	24:1	336	55+69	30,53
n-C25:1	25:1	350	55+69	31,64
n-C26:1	26:1	364	55+69	32,70
n-C27:1	27:1	378	55+69	33,74
n-C28:1	28:1	392	55+69	34,72
n-C30:1	30:1	420	55+69	35,69
Alqueno ramificado	Al1	...	55+69	36,60
1 Pristeno	Al2	...	56+57	20,92
Alqueno ramificado	Al3	...	55+69	21,85
Alqueno ramificado	Al4	...	55+69	34,41
<b>Benzeno (Aromáticos)</b>	Ar1	78	77+78	36,31
Tolueno	Ar2	92	91+92	2,38
Xileno-1	Ar3	106	91+106	3,59
Xileno-2	Ar4	106	91+106	5,17
Estireno	Ar5	104	78+104	5,34
Etil benzeno	Ar6	106	91+106	5,71
Etil-metil benzeno	Ar7	118	91+117	5,78
Indeno	Ar8	116	115+116	8,57
Benzeno C-4 duplo insaturado	Ar9	130	115+130	8,94
Benzeno C-4 duplo insaturado	Ar10	130	115+130	11,23
Benzeno C-6	Ar11	162	91+92	11,33
<b>Ácido graxo (C5)</b>	Ag5	102	60+73	13,53
Ácido graxo (C6)	Ag6	116	60+73	6,16
Ácido graxo (C7)	Ag7	130	60+73	8,09
Ácido graxo (C8)	Ag8	144	60+73	10,13
Ácido graxo (C9)	Ag9	158	60+73	12,11
Ácido graxo (C12)	Ag12	200	60+73	13,97
Ácido graxo (C13)	Ag13	214	60+73	19,28
Ácido graxo (C14)	Ag14	228	60+73	20,29
Ácido graxo (C15)	Ag15	242	60+73	22,32
Ácido graxo (C16)	Ag16	256	60+73	23,77
Ácido graxo (C18)	Ag18	284	60+73	25,18
<b>C25 Metil cetona</b>	Mc25	370	58+59	27,78
C27 Metil cetona	Mc27	394	58+59	33,87
C31 Metil cetona	Mc31	450	58+59	35,84
C33 Metil cetona	Mc33	478	58+59	39,39
<b>2-Metoxi fenol (guaiacol) (Ligninas)</b>	Lg1	124	109+124	41,08
4-Metil guaiacol	Lg2	138	123+138	9,78
4-Vinil fenol	Lg3	120	91+120	12,03
4-Etil guaiacol	Lg4	152	137+152	12,88

APÊNDICE B – Lista dos principais produtos de pirólise CG/EM das huminas, peso molecular e tempo de retenção (TR) de cada composto orgânico identificado

(continuação)

Componentes	Código	Peso Molecular	m/z	TR
4-Vinil guaiacol	Lg5	150	135+150	14,46
4-(2-Propenil) guaiacol	Lg6	164	77+164	15,23
Cis-4-(prop-2-enil) guaiacol	Lg7	164	77+164	16,19
4-metil siringol	Lg8	166	153+168	16,79
Trans-4-(2-propenil) guaiacol	Lg9	164	77+164	16,96
4-Acetil guaiacol	Lg10	166	151+166	17,53
4-(2 propanona) guaiacol	Lg11	180	137+180	18,18
4-Vinil siringol	Lg12	180	165+180	18,86
Cis-4-(prop-2-enil) siringol	Lg13	194	91+194	21,08
4-Acetil siringol	Lg14	196	181+196	21,51
4-(2 propanona) siringol	Lg15	210	167+210	21,99
<b>Estigmasta-5, 22 dien-3-ol, acetate (Esteróis)</b>	Es1	...	81+394	37,31
Colesta-5-en3-ol,	Es2	396	81+147	37,93
<b>1H-Dimetil pirazole (Compostos de N)</b>	N1	96	95+96	2,81
1-Ciclohexeno 1 acetonitrila	N2	...	80+81	3,12
Piridina	N3	79	52+79	3,19
Pirrol	N4	67	67	3,40
C1-Pirrol	N6	81	80+81	4,68
C1-Pirrol	N7	81	80+81	4,89
x-metil Piridina	N8	93	66+93	5,03
Dimetil Piridina	N9	107	106+107	6,46
Benzonitrila	N10	103	76+103	7,33
3 metil 2,4-Imidazolidinediona	N11	114	58+114	7,65
x-metil benzonitrila	N12	117	90+117	10,52
5-metil 2(1H) piridiona	N13	...	80+109	15,64
x-metil (1H) indol	N14	...	130+131	15,79
Composto de N desconhecido	N15	101	101	16,38
<b>Naftaleno (Poliaromáticos)</b>	Pa1	128	128	11,92
2-Metil naftaleno	Pa2	142	141+142	14,14
x-Metil naftaleno	Pa3	142	115+142	14,44
Benzofenona	Pa4	182	77+105	20,00
Antraceno	Pa5	178	178	22,51
<b>Metil- fenol (Fenóis)</b>	F1	108	107+108	4,61
Fenol	F2	94	66+94	7,91
2-metil fenol	F3	108	107+108	9,38
x- metil fenol (3+4)	F4	108	107+108	9,87
Dimetil fenol	F5	122	107+122	11,76
Fenol, 4-(1,1,3,3-tetrametil butil)	F6	206	107+135	19,90
Diocil fenol	F7	...	57+247	26,56

APÊNDICE B – Lista dos principais produtos de pirólise CG/EM das huminas, peso molecular e tempo de retenção (TR) de cada composto orgânico identificado

Componentes	Código	Peso Molecular	(conclusão)	
			m/z	TR
<b>2-Metil furano (Carboidratos)</b>	C1	82	53+82	1,98
Ácido acético	C2	60	60	2,06
2H -3-furanona	C3	84	54+84	3,78
Ciclopentenona	C4	84	55+84	4,06
3-Furaldeído	C5	96	95+96	4,08
2-Ciclopentenona -1	C6	82	53+82	4,31
2(5H)-Furanona	C7	96	95+96	4,41
2-Furaldeído	C8	96	67+96	5,77
2-metil, 2 ciclopenteno	C9	98	55+98	6,22
5-metil 2(3H) furanona	C10	110	109+110	6,93
5-metil-2-furaldeído	C11	112	69+112	8,43
2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenteno-1-ona	C12	128	113+128	8,63
Dianidroraminose	C13	105	77+105	9,21
2(3H) furanona dihidro-5-metil-5-fenil	C14	126	68+98	9,97
Levoglucozona	C15	126	71+126	10,23
3-hidroxi-2-metil-(2H)-4-piranona	C16	142	142	12,08
3,5-dihidroxi-2-metil-(4H)-4- piranona	C17	144	57+69	12,28
1,4:3,6 dianidro-alfa-D-glucopiranosose	C18	...	74+103	15,24
Açúcar desconhecido	C19	...	74+87	15,82
Açúcar desconhecido	C20	...	60+73	15,88
Levoglucozan	C21	...	60+73	17,76
1,6-anidro-beta-D-glucofuranose	C22	...	60+73	19,20
<b>Escaleno (Terpeno)</b>	Tp	...	69+73	20,53

Nota – Sinal convencional utilizado: ... Dado numérico não disponível.