

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DA MATÉRIA
ORGÂNICA DE LATOSSOLOS BRASILEIROS
SOB VEGETAÇÃO NATIVA**

Cristiano Nunes Gonçalves
(Tese)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DA MATÉRIA
ORGÂNICA DE LATOSSOLOS BRASILEIROS
SOB VEGETAÇÃO NATIVA**

CRISTIANO NUNES GONÇALVES
Engenheiro Agrônomo, M.Sc. (UFSM)

Tese apresentada como
um dos requisitos à obtenção do
Grau de Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS), Brasil
Agosto de 2002

CRISTIANO NUNES GONÇALVES
Engenheiro Agrônomo - UFSM
Mestre em Biodinâmica do Solo – UFSM

TESE

Submetida como parte dos requisitos
para a obtenção do Grau de

DOCTOR EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Faculdade de Agronomia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovada em: 30.08.2002
Pela Banca Examinadora

Homologado em:
por

DEBORAH PINHEIRO DICK
Professora Orientadora
PPG-Ciência do Solo

CARLOS ALBERTO BISSANI
Coordenador do Programa de
Pós-Graduação em Ciência do Solo

ALBERTO VASCONCELLOS INDA JR
UFRGS

CARLOS ALBERTO CERETTA
UFSM

GILMAR MARODIN
Diretor da Faculdade de Agronomia

CLENIO NAILTO PILLON
EMBRAPA CLIMA TEMPERADO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a CAPES e ao convênio CAPES/DAAD, pela oportunidade oferecida e viabilização deste curso.

À Professora Deborah Pinheiro Dick, pela segura orientação, estímulo e sobretudo pela confiança, liberdade e relação de amizade. Ao Professor Egon Klamt, que foi meu orientador nos anos iniciais do meu curso, pela amizade, exemplo profissional e estímulo inicial para realização deste curso.

A pesquisadora Heike Knicker pela recepção no Departamento de Solos da Universidade Técnica de Munique, pela amizade e orientação, prontamente colocando-se a disposição durante minha estadia em Freising, Alemanha. Lembranças vivas e fraternas também de seu companheiro Christian.

Aos demais componentes de minhas Bancas de Qualificação e Examinadora, Alberto Vasconcellos Inda Junior, Carlos Alberto Ceretta, Cimélio Bayer, Clenio Nailto Pillon e Nestor Kämpf, pelo tempo dedicado e valiosas contribuições para o trabalho e redação final.

À minha companheira Maria Helena e filho Bruno, pelo amor, apoio e tolerância pelo pouco tempo que pude dedicar-lhes durante o curso.

Aos meus amados pais Aloizio e Vani, irmãos Marcelo e Sabrina, sogros Cirlei e Luiz (*in memoriam*), sobrinhos, cunhados e concunhados, pelo carinho e apoio que me dispensaram.

Aos professores do curso, pela oportunidade de convívio e pelos conhecimentos transmitidos. E a todos os funcionários da UFRGS e TUM/Alemanha, especialmente aos técnicos Adão, Solvejg, Monica e Aurike, pela ótima convivência e principalmente por estarem sempre dispostos a colaborar.

Aos colegas Ricardo, Alberto, Antônio, Eliseo, Lúcio, Maria Sônia e Jéferson, pelos belos e construtivos momentos de estudos, discussão e convivência. E aos colegas Ingo e Maie, pelo companheirismo e amizade demonstrados durante minha breve estada na Alemanha.

Enfim, a todas as pessoas que, de algum modo, contribuíram para que nosso objetivo fosse alcançado com êxito.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DA MATÉRIA ORGÂNICA DE LATOSSOLOS BRASILEIROS SOB VEGETAÇÃO NATIVA ^{1/}

Autor: Cristiano Nunes Gonçalves

Orientador: Prof^a. Deborah Pinheiro Dick

Co-orientador: Prof. Egon Klamt

RESUMO

A matéria orgânica do solo (MOS) constitui importante componente dos solos de regiões tropicais e subtropicais, tendo papel importante em suas propriedades químicas e físicas. Com objetivo de avaliar as características da MOS em Latossolos brasileiros sob vegetação nativa e sua relação com a profundidade e com as características mineralógicas e texturais dos solos, foram realizados dois estudos. No primeiro estudo foi investigado o efeito do tratamento com solução de HF 10% na resolução espectral de RMN ¹³C e na qualidade da MOS em amostras de horizontes A e B de quatro Latossolos brasileiros. Os sucessivos tratamentos com HF melhoraram a resolução espectral em ambos os horizontes. As perdas de C ao longo dos tratamentos foram da ordem de 39 a 48% no horizonte A e 71 a 85% no horizonte B, porém não foram seletivas para nenhum dos grupos funcionais determinados por RMN ¹³C. No segundo estudo, amostras do horizonte A de oito Latossolos, sendo seis do Rio Grande do Sul sob vegetação de campo nativo, um do Distrito Federal sob vegetação de cerrado e um do Amazonas sob vegetação de floresta tropical foram submetidas ao fracionamento físico da MOS. As frações obtidas foram analisadas por análise elementar e espectroscopia de RMN ¹³C CP/MAS. Microagregados de argila contendo óxidos de ferro, resistiram à dispersão de ultrassom a 450J mL⁻¹. A proporção dos grupos C-O-alquil aumentou com a diminuição do tamanho de partícula e a razão C alquil/C-O-alquil diminuiu, evidenciando o mecanismo de proteção da MOS devido à interação com a superfície dos minerais. Este comportamento foi mais acentuado nos solos argilosos do Rio Grande do Sul. A variação dos grupos funcionais da MOS em função do tamanho de partícula foi diferenciada entre os solos estudados, indicando que a comparação direta da qualidade e dinâmica da MOS em diferentes ambientes é limitada.

^{1/} Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (113 p.) Agosto, 2002. Trabalho realizado com apoio financeiro da CAPES e do CNPq.

CHARACTERISTICS OF MINERALOGY AND ORGANIC MATTER FROM FERRALSOLS UNDER NATIVE VEGETATION ^{1/}

Author: Cristiano Nunes Gonçalves

Adviser: Prof^a. Deborah Pinheiro Dick

Co-adviser: Prof. Egon Klamt

ABSTRACT

The soil organic matter (SOM) represents a very important component in soils from tropical and subtropical regions, due to its effective role on their chemical and physical properties. In the present work, two studies were conducted, aiming to evaluate the characteristics of the SOM from Brazilian Ferralsols under native vegetation, and their relation with the soil depth and with the soil mineralogical and textural characteristics. In the first study, the effect of the HF 10% treatment on the ¹³C-NMR CP/MAS spectral resolution and on the MOS quality of A and B horizons of four Ferralsols was investigated. The successive HF treatments improved the NMR spectral quality in both horizons. The losses of C along the treatments ranged from 39 to 48% in the A horizon and from 71 to 85% in the B horizon, but were not selective for any functional group, as determined by ¹³C-NMR analysis. In the second study, the SOM from samples of A horizons of eight Ferralsols (six under native grassland from Rio Grande do Sul state, one under Cerrado from Federal District and one under tropical forest from Amazonas state) were physically fractionated. The fractions were further analysed by elemental analysis and ¹³C-NMR CP/MAS spectroscopy. Microaggregates of clay particles with iron oxides, resisted the dispersion under sonication at 450 J mL⁻¹. The proportion of C O-alkyl groups increased with decreasing particle size, while the C alkyl/C-O-alkyl ratio decreased, indicating the occurrence of a protection mechanism of the SOM due to its interaction with the mineral surface. This behaviour was more pronounced in the clayey soils from Rio Grande do Sul State. The variation of the SOM functional groups in relation to the particle size, was different between the studied soils, showing that a direct comparison of the dynamics and quality of SOM from different environments, is restricted.

^{1/}

Doutorate thesis in Soil Science - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (113 p.) August, 2002.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	01
2. Estudo 1 – Efeito do tratamento com solução de HF 10% (v/v) na resolução espectral de RMN ¹³C CP/MAS e na qualidade da matéria orgânica em latossolos.....	03
2.1 Revisão Bibliográfica.....	03
2.2 Material e métodos.....	05
2.2.1 Solos.....	05
2.2.2 Caracterização das amostras.....	06
2.2.3 Características gerais dos solos.....	06
2.2.4 Tratamentos com solução de HF 10%.....	08
2.2.5 Análises químicas.....	08
2.2.6 Espectroscopia de RMN ¹³ C CP/MAS.....	09
2.3 Resultados e discussão.....	09
2.3.1 Eficiência do tratamento com solução HF na dissolução de minerais.....	09
2.3.2 Efeitos na recuperação e distribuição de C e N.....	12
2.3.3 Enriquecimento de C e N.....	16
2.3.4 Remoção do Fe.....	17
2.3.5 Qualidade espectral do RMN ¹³ C CP/MAS.....	20
2.4 Conclusões.....	29

3. Estudo 2 – Caracterização da matéria orgânica do horizonte A de oito Latossolos brasileiros sob vegetação nativa	30
3.1 Revisão Bibliográfica.....	30
3.1.1 Latossolos.....	30
3.1.2 Matéria orgânica do solo.....	31
3.1.3 Interação MOS—mineral	32
3.1.4 Fracionamentos químico e físico da MOS.....	35
3.1.5 Matéria orgânica leve livre e matéria orgânica associada às frações minerais	35
3.1.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹³ C CP/MAS).....	37
3.2 Material e métodos.....	40
3.2.1 Análises físicas e químicas	42
3.2.2 Análises mineralógicas.....	42
3.2.3 Caracterização da matéria orgânica do solo.....	44
3.2.3.1 Fracionamento físico do solo.....	44
3.2.3.2 Concentração da matéria orgânica do solo.....	45
3.2.3.3 Determinação do teor de C e de N.....	45
3.2.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ¹³ C no estado sólido (RMN ¹³ C CP/MAS).....	46
3.2.4 Cálculo da área superficial específica total dos óxidos de ferro.....	46
3.2.5 Cálculo do teor total dos grupos funcionais da matéria orgânica, determinados por RMN ¹³ C CP/MAS, nas frações físicas menores que 20 µm.....	49
3.2.6 Análises complementares.....	49
3.2.7 Análises estatísticas.....	49
3.3 Resultados e discussão.....	50
3.3.1 Características gerais dos solos.....	50

3.3.2 Compartimentos da matéria orgânica separados fisicamente.....	55
3.3.2.1 Matéria orgânica leve livre (MOL).....	55
3.3.2.2 Frações areia grossa e areia fina obtidas por sonicação a 450 J mL ⁻¹	57
3.3.2.3 Frações silte, argila grossa e argila fina obtidas por sonicação a 450 J mL ⁻¹	59
3.3.3 Teor de óxidos de ferro nas frações < 20 µm.....	63
3.3.4 Espectroscopia de RMN ¹³ C CP/MAS.....	63
3.3.5 Relação entre área superficial específica total dos óxidos de ferro e abundância das grupos da MOS nas frações < 20 µm.....	86
3.4 Conclusões.....	89
4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
5 APÊNDICES.....	105

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
01. Algumas características químicas, físicas e mineralógicas dos solos.....	07
02. Perda de massa de solo (%) após tratamentos seqüenciais com HF 10% (v/v).....	10
03. Teor, fator de enriquecimento e recuperação de C e N, razão C/N e fator R nos solos estudados antes (solo inteiro) e após, devido aos tratamentos com HF 10% (v/v).....	13
04. Teores de Fe_t e Fe_d , e razão Fe_d/Fe_t nos tratamentos com HF e suas respectivas recuperações.....	18
05. Distribuição dos grupos funcionais do C determinados por RMN ^{13}C CP/MAS nos tratamentos com HF.....	27
06. Algumas características dos horizontes A dos oito Latossolos .	41
07. Algumas características químicas dos horizontes A dos oito Latossolos.....	53

08.	Teores de ferro, carbono e nitrogênio dos horizontes A dos oito Latossolos estudados.....	55
09.	Distribuição da quantidade e teores de C e N da matéria orgânica leve livre.....	56
10.	Porcentagem e teor do C e N total e relação C/N nas frações areia grossa e areia fina obtidas por sonicação nos oito solos..	58
11.	Porcentagem e teor do C e N total e relação C/N nas frações silte e argilas (< 20 µm) obtidas por sonicação dos oito solos.....	61
12.	Distribuição relativa de grupos funcionais da fração matéria orgânica leve livre determinadas nos espectros de RMN das figuras 13 e 14.....	68
13.	Distribuição relativa de grupos funcionais da matéria orgânica associada à fração tamanho silte determinados nos espectros de RMN das figuras 15 e 16.....	71
14.	Distribuição relativa de grupos funcionais da matéria orgânica associada à fração tamanho argila grossa determinados nos espectros de RMN das figuras 17 e 18.....	75
15.	Distribuição relativa de grupos funcionais da matéria orgânica associada à fração tamanho argila fina determinados nos espectros de RMN das figuras 19 e 20.....	78

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
01. Relação entre os teores de argila e areia (g kg^{-1}) e a perda de massa (%) após oito repetições do tratamento com HF nos horizontes A e B.....	11
02. Relação da perda de massa (%) e o número de repetições do tratamento com HF 10% (v/v).....	12
03. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS dos horizontes A e B do LVdf-1: (0) solo inteiro, (2) dois tratamentos com HF, (4) quatro tratamentos com HF, (6) seis tratamentos com HF, e (8) oito tratamentos com HF.....	21
04. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS dos horizontes A e B do LVdf-3: (0) solo inteiro, (2) dois tratamentos com HF, (4) quatro tratamentos com HF, (6) seis tratamentos com HF, e (8) oito tratamentos com HF.....	22
05. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS dos horizontes A e B do LAw: (0) solo inteiro, (2) dois tratamentos com HF, (4) quatro tratamentos com HF, (6) seis tratamentos com HF, e (8) oito tratamentos com HF.....	23

06. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS dos horizontes A e B do LBd: (0) solo inteiro, (2) dois tratamentos com HF, (4) quatro tratamentos com HF, (6) seis tratamentos com HF, e (8) oito tratamentos com HF.....	24
07. Comportamento da relação C/Fe_t (a, b) e C/Fe_d (c, d) nos horizontes A (a, c) e B (b, d) durante o tratamento com HF.....	25
08. Distribuição granulométrica (< 2 mm) de oito Latossolos brasileiros, obtida por dispersão química padrão (método da pipeta).....	50
09. Relação entre o teor de silte e o teor de argila total, obtidos por dispersão química padrão (método da pipeta), nos horizontes A de oito Latossolos brasileiros.....	52
10. Distribuição das frações areias obtidas por sonicação nos oito solos estudados.....	57
11. Distribuição das frações granulométricas < 20 μm obtidas com sonicação.....	60
12. Teor de ferro ditonito (Fe_d) (g kg^{-1}) das frações de tamanho < 20 μm	64
13. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na fração matéria orgânica leve livre do horizonte A dos solos do Grupo 1.....	66
14. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na fração matéria orgânica leve livre do horizonte A dos solos (a) do Grupo 2 e (b) do Grupo 3.....	67

15. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho silte do horizonte A dos solos do Grupo 1.....	69
16. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho silte do horizonte A dos solos (a) do Grupo 2 e (b) do Grupo 3.....	70
17. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho argila grossa do horizonte A dos solos do Grupo 1.....	73
18. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho argila grossa do horizonte A dos solos (a) do Grupo 2 e (b) do Grupo 3.....	74
19. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho argila fina do horizonte A dos solos do Grupo 1.....	76
20. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho argila fina do horizonte A dos solos (a) do Grupo 2 e (b) do Grupo 3.....	77
21. Valores médios de distribuição do conteúdo relativo de grupos funcionais de quatro frações da matéria orgânica do solo determinadas nos espectros das Figuras 13 a 20.....	79

22. Contribuição porcentual relativa de C aromático adquirido por RMN ^{13}C CP/MAS de quatro frações da matéria orgânica do solo em cada um dos horizontes A dos solos (a) do Grupo 1, (b) do Grupo 2 e (c) do Grupo 3..... 80
23. Contribuição porcentual relativa de C alquil adquirido por RMN ^{13}C CP/MAS de quatro frações da matéria orgânica do solo em cada um dos horizontes A dos solos (a) do Grupo 1, (b) do Grupo 2 e (c) do Grupo 3..... 82
24. Razão C alquil/C O—alquil calculada a partir dos dados de RMN ^{13}C CP/MAS de quatro frações da matéria orgânica do solo em cada um dos horizontes A dos solos (a) do Grupo 1, (b) do Grupo 2 e (c) do Grupo 3..... 84
25. Razão C aromático/C O—alquil calculada a partir dos dados de RMN ^{13}C CP/MAS de quatro frações da matéria orgânica do solo em cada um dos horizontes A dos solos (a) do Grupo 1, (b) do Grupo 2 e (c) do Grupo 3..... 85
26. Correlação entre a área superficial total (m^2) dos óxidos de ferro ($\text{ASE}_{\text{Hm+Gt}}$) e a quantidade (g) de C O—alquil e C alquil presentes nas frações tamanho (a) argila grossa e (b) argila fina..... 87
27. Correlação entre a área superficial total (m^2) dos óxidos de ferro ($\text{ASE}_{\text{Hm+Gt}}$) e a quantidade (g) de C carbonílico e C aromático presentes nas frações tamanho (a) argila grossa e (b) argila fina..... 88

1 INTRODUÇÃO GERAL

A matéria orgânica do solo (MOS) constitui importante componente dos solos de regiões tropicais e subtropicais por contribuir em porcentagem elevada para a capacidade de troca de cátions destes solos e, por conseguinte, para a capacidade de retenção e mesmo reserva de nutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas. Quanto às propriedades físicas, ela proporciona agregação de solos de textura arenosa e torna friáveis os solos argilosos, influenciando diretamente na porosidade.

A MOS representa o principal compartimento da reserva de C da superfície terrestre e supera a quantidade de C estocada na vegetação viva, representando, ainda, aproximadamente duas vezes a quantidade de CO₂ atmosférico. Esta situação é especialmente importante em regiões tropicais e subtropicais onde o clima quente e úmido contribui para uma alta taxa de mineralização de resíduos vegetais, quando o revolvimento do solo é intenso.

A presença de grupos funcionais oxigenados confere à MOS um poder complexante acentuado, e proporciona a sua interação com as superfícies minerais, principalmente, por estas apresentarem cargas de superfície e alta área superficial específica. A presença de grupos alifáticos e aromáticos permite à MOS o estabelecimento de interações hidrofóbicas e de transferência de carga, que afetam também seu comportamento no solo. A interação organo-mineral influencia nas características químicas e estruturais da MOS, em sua estabilidade no meio e também interfere na cristalização de novos minerais do solo.

Apesar dos benefícios que proporciona, até recentemente a caracterização da MOS para fins de uso e conservação de solo era feita principalmente em termos de teores de C e N. No entanto, com o aumento do

uso de práticas conservacionistas no Brasil, o entendimento mais aprofundado sobre a dinâmica da matéria orgânica passou a exigir conhecimentos sobre a qualidade e propriedades da mesma no solo. Para tal, torna-se extremamente importante à realização de estudos básicos que investiguem as características químicas, físicas e estruturais das substâncias húmicas (SH), que constituem a matéria orgânica estabilizada, em diferentes ambientes pedogenéticos e que avaliem também a formação de complexos organo-minerais, bem como suas conseqüências na qualidade e quantidade de matéria orgânica.

Este estudo visa obter informações sobre a MOS em ambientes preservados, visando estabelecer referências na avaliação do efeito da alteração do uso do solo e dos tipos de manejo de solo, na quantidade e, principalmente, na qualidade da MOS. Adicionalmente pretende-se também contribuir para o entendimento da dinâmica da MOS e dos processos de interação que ocorrem com os minerais do solo.

As hipóteses desse trabalho são:

- a) A matéria orgânica presente nos Latossolos, que são solos com alto teor de ferro, pode ser estudada qualitativamente em amostras não fracionadas, e a distribuição dos seus grupos funcionais quantificada através de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear;
- b) A qualidade da matéria orgânica de Latossolos sob vegetação nativa semelhante ou de textura semelhante é similar nos diversos compartimentos em que se apresenta no solo;
- c) A matéria orgânica apresenta diferenças na qualidade e na quantidade em função da mineralogia da fração argila.

2 ESTUDO 1

Efeito do tratamento com solução de HF 10% (v/v) na resolução espectral de RMN ^{13}C CP/MAS e na qualidade da matéria orgânica em Latossolos

2.1 Revisão Bibliográfica

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no estado sólido com polarização cruzada e ângulo mágico de giro (RMN ^{13}C CP/MAS) tem se desenvolvido significativamente nas últimas duas décadas, sendo atualmente uma das técnicas não-destrutivas mais úteis para estudos da matéria orgânica do solo (MOS).

Esta técnica permite identificar os tipos de C presentes na MOS, os quais são importantes em sua caracterização quali-quantitativa. A quantificação relativa de cada tipo de núcleo de ^{13}C é limitada pela baixa quantidade de C em amostras naturais e pela presença de íons paramagnéticos que diminuem de maneira diferenciada a quantidade de sinal (Smernik & Oades, 1999).

A subestimação na quantificação é freqüentemente causada pelo decréscimo dos centros paramagnéticos na constante de relaxamento rotativo do próton ($T_{1\rho\text{H}}$), e tem sido freqüentemente relatada para solos (Preston et al., 1984; Oades et al., 1987; Kinchesch et al., 1995). Em situações extremas, o grupo funcional não é detectado pela espectroscopia de RMN (Randall et al., 1995; Smernik & Oades, 2000).

A presença de núcleos paramagnéticos resulta em alargamento e decréscimo da intensidade dos sinais, aumentando o tempo requerido para obter-se um espectro de boa qualidade. No caso específico da análise do solo

inteiro, as baixas concentrações de C e a raridade isotópica dos núcleos de ^{13}C (naturalmente cerca de 1% dos núcleos de C) colocam limitações na razão sinal/ruído (S/N) de espectros obtidos em uma escala de tempo razoável (cerca de 24 horas) (Smernik & Oades, 1999).

O Fe constitui-se no principal núcleo paramagnético encontrado nos Latossolos, e sua proximidade com o carbono influencia negativamente na possibilidade de aquisição de bons espectros por espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS. Neste sentido, Preston et al. (1994) relataram que apenas 16-30% de C orgânico foi detectado em espectros de RMN ^{13}C CP/MAS de alguns solos e frações de solo contendo razão C/Fe_t entre 0,9 e 10,2. Arshad et al. (1988) sugerem que a razão C/Fe_t pode ser usada como um índice, sendo que valores > 1 , permitem a obtenção de um espectro razoável de RMN ^{13}C . Entretanto, Dai & Johnson (1999) propõem, a partir de seus resultados, que, apenas amostras com razão C/Fe_t extremamente alta (> 100) produzam espectros de qualidade aceitável.

Conseqüentemente, a remoção de núcleos paramagnéticos da amostra torna-se indispensável. Um pré-tratamento químico que remova os centros paramagnéticos e que provoque mínimas perdas e alterações do material orgânico é o desejável. Adicionalmente, a diminuição do tempo de aquisição de um espectro de RMN com qualidade aceitável, pelo efeito de teor de C também é interessante. Entretanto, deve-se ter em mente que as alterações físico-químicas na MOS resultante da ação dos reagentes adicionados são difíceis de avaliar, devido à natureza heterogênea da MOS.

Diversos extratores tem sido empregados para remover o Fe^{3+} das amostras, como por exemplo: i) cloreto estanoso (Arshad et al., 1988), ii) ditionito de sódio sob diferentes pH's (Arshad et al., 1988; Skjemstad et al., 1992; Preston et al., 1994) e iii) solução diluída de HF em várias concentrações (Calderoni & Schnitzer, 1984; Skjemstad & Dalal, 1987; Preston et al., 1989; Skjemstad et al., 1994; Schmidt et al., 1997). Dentre os resultados obtidos o tratamento com HF parece ser o mais eficiente.

Schmidt et al. (1997) concluíram que o tratamento com HF representa um método promissor no aumento da sensibilidade, aumento da resolução dos espectros e diminuição do tempo de aquisição nos experimentos

com RMN em amostras de solo originalmente contendo baixas quantidades de materiais orgânicos e altas quantidades de compostos paramagnéticos. A vantagem do tratamento com HF é que, além de reduzir a presença de íons paramagnéticos, provoca enriquecimento relativo de C na amostra, devido à solubilização de silicatos.

Os Latossolos, que ocupam cerca de 30% da área do território brasileiro (Souza, 1979), em geral concentram todos os problemas até aqui apresentados para obtenção de espectros de RMN ^{13}C CP/MAS, haja visto apresentarem geralmente baixo teor de C orgânico (frequentemente $< 30 \text{ g kg}^{-1}$) e presença de sesquióxidos em quantidades consideráveis, devido ao avançado estágio de intemperismo destes solos. Assim, a fração argila dos Latossolos constitui-se essencialmente de caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} , Al^{3+} e Ti^{4+} , cujas proporções são determinadas por condições pedogenéticas particulares (Möller & Klamt, 1983; Fontes & Weed, 1991).

A possibilidade de estudo direto das estruturas orgânicas por RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido sem a execução prévia de procedimentos de extração, concentração e purificação é limitada nesse tipo de solo. Neste sentido, o objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito do tratamento com solução de HF 10% (v/v), que reduz a fração mineral e concentra a fração orgânica, na resolução espectral de espectros de RMN ^{13}C CP/MAS e monitorar as perdas e alterações de MOS durante as extrações, em horizontes A e B de quatro Latossolos do Brasil.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Solos

Foram analisadas amostras dos horizontes A e B de quatro perfis representativos de Latossolos brasileiros, classificados segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) e pela *Revised Legend of the Soil Map of the World* (FAO, 1998; International Society of Soil Science Working Group RB, 1998a, b): Latossolo Vermelho Distroférico típico (LVdf-1) e heavy clay Rhodic Ferralsol (FRr-2), coletado no município de Augusto

Pestana, RS; Latossolo Vermelho Distrófico típico – fase argilosa (LVdf-3) e clayey Rhodic Ferralsol (FRr-4), coletado no município de Passo Fundo, RS; Latossolo Bruno Distrófico húmico (LBd) e Humic Ferralsol (FRu), coletado no município de Vacaria, RS; e Latossolo Amarelo Ácrico (LAW) e Geric Ferralsol (FRg), coletado no município de Planaltina, DF. Todos os solos encontravam-se sob vegetação nativa; e foram coletados e descritos conforme Lemos e Santos (1996).

2.2.2 Caracterização das amostras

A determinação da composição granulométrica, com utilização de solução diluída de NaOH e dispersão mecânica, foi determinada segundo recomendação da EMBRAPA (1997). O teor de ferro total (Fe_t) das amostras foi determinado no extrato obtido por digestão ácida com HCl 6 mol L⁻¹ a quente (Dick & Kämpf, 1988). O teor de ferro constituinte dos óxidos de ferro pedogênicos totais (Fe_d) foi determinado no extrato obtido pela extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a 80°C (Mehra & Jackson, 1960) e o teor de ferro dos óxidos de baixa cristalinidade (Fe_o) foi determinado no extrato obtido por solução ácida de oxalato de amônio no escuro (Schwertmann, 1964). As determinações de pH, CTC e saturação de bases foram determinadas conforme EMBRAPA (1997).

2.2.3 Características gerais dos solos

As características gerais dos solos estudados são apresentadas na tabela 1. Os Latossolos estudados são solos profundos, ácidos ($4,3 \leq \text{pH} \leq 5,0$), apresentando CTC e saturação de bases baixas, e teor de C de baixo a médio ($4,7 \leq C \leq 35,1 \text{ g kg}^{-1}$). O teor de ferro das amostras compreende um amplo intervalo de variação ($48 \leq Fe_t \leq 149 \text{ g kg}^{-1}$), sendo que parte considerável desse elemento encontra-se na forma de óxidos de ferro pedogênicos de alta cristalinidade, conforme indicaram as razões Fe_d/Fe_t (0,55

$\leq Fe_d/Fe_t \leq 1,04$) e Fe_o/Fe_d ($0 \leq Fe_o/Fe_d \leq 0,06$). A textura dos solos estudados variou de argila pesada a franca.

TABELA 1 – Algumas características químicas, físicas e mineralógicas dos solos.

Horizonte	Solos							
	LVdf-1		LVdf-3		LBd		LAW	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Camada (cm)	0-23	91- 147+	0-33	102- 105+	0-19	124- 169+	0-30	117- 160+
pH _{H2O}	4,8	5,0	4,8	4,6	4,8	4,3	4,7	5,2
pH _{KCl}	4,0	4,1	4,0	4,1	4,2	5,8	4,0	4,2
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	5,7	4,2	5,6	4,2	1,1	0,0	6,6	2,0
Saturação de bases (%)	30,1	15,9	20,7	1,7	6,0	0,0	26,9	3,6
Gt / (Gt + Hm) ¹	0,12	0,13	0,33	0,32	1,00	1,00	1,00	0,79
Mineralogia da fração argila ^{1,2}	Kt, Gt, Hm	Kt, Gt, Hm	Kt, Gt, Hm	Kt, Gt, Hm	Kt, Gb, Gt	Kt, Gb, Gt	Kt, Gt	Kt, Gt
ASE _{Hm} (m ² g ⁻¹) ^{1,2}	53	49	60	69	-	-	-	-
ASE _{Gt} (m ² g ⁻¹) ^{1,2}	-	177	-	119	57	49	116	104
	----- g kg ⁻¹ -----							
C	22,8	5,3	19,4	8,5	25,7	8,5	35,1	4,7
N	1,8	0,7	1,5	0,7	1,6	0,4	2,8	0,6
Fe _t	114	97	49	62	59	60	149	136
Fe _d	101	101	36	39	33	33	95	96
Fe _o	2	5	2	1	1	0	3	3
Fe _d / Fe _t	0,89	1,04	0,73	0,63	0,56	0,55	0,64	0,71
Fe _o / Fe _d	0,02	0,05	0,06	0,03	0,03	0,00	0,03	0,03
Argila	625	819	367	527	633	641	524	724
Silte	270	160	205	153	202	207	415	251
Areia	105	21	428	320	165	151	46	25

¹Dalmolin, 2002; ²Kt = Caulinita; Gb = Gibbsita; Gt = Goethita; Hm = Hematita; ASE = Área Superficial Específica.

2.2.4 Tratamentos com solução de HF 10%

O tratamento com solução de HF foi adaptado de Schmidt (1997), conforme descrição abaixo.

As raízes e os resíduos de plantas visíveis foram mecanicamente removidos das amostras quando possível. As amostras foram destorroadas e a fração < 2 mm foi obtida por peneiramento a seco.

Quatro alíquotas de 20 g de cada solo foram colocadas em frascos de polietileno de 70 mL, com posterior adição de 50 mL de HF 10% (v/v) e submetidas à agitação por 2 horas. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas (3500 rpm por 15') e o sobrenadante foi removido e desprezado. Após cada duas extrações, foi separada uma amostra de cada solo para análise posterior, sendo que a última amostra foi submetida a oito tratamentos. Após o tratamento, as amostras foram lavadas três vezes com água destilada para remoção do HF residual e liofilizadas (-60°C, 8 Pa) (Apêndice 1).

2.2.5 Análises químicas

Os teores de C e N das amostras tratadas e não-tratadas foram determinados por combustão seca em duplicata utilizando-se um analisador Elementar Vario EL (nível mínimo de detecção de C e N: $0,1 \pm 0,3 \text{ g kg}^{-1}$). As recuperações de C, N, Fe_t e Fe_d nas amostras foram calculadas da seguinte forma:

$$\% \text{ Recuperação} = (\% \text{ de massa recuperada}) \times (T_{i,\text{tratado}} / T_{i,\text{solo inteiro}})$$

onde (% de massa recuperada) é a porcentagem de massa de solo remanescente após o tratamento químico e a liofilização; $T_{i,\text{tratado}}$ é a teor do elemento i no solo após o tratamento; e $T_{i,\text{solo inteiro}}$ é a teor do elemento i no solo antes do tratamento.

A fim de avaliar possíveis alterações do material orgânico original causadas pelo tratamento com HF, foi calculado o fator R, conforme Schmidt et al. (1997):

$$R = [\text{valor de C/N antes do tratamento}] / [\text{valor de C/N após o tratamento}]$$

Visando avaliar o efeito do tratamento do HF neste fator, foi calculada a razão C/Fe_t nas amostras não-tratadas e em cada etapa dos tratamentos com HF. Adicionalmente foi calculada a razão C/Fe_d , que permite monitorar a estabilidade dos óxidos de ferro frente ao tratamento com HF.

2.2.6 Espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS

Os espectros de RMN ^{13}C CP/MAS foram obtidos em um espectrômetro Bruker DSX 200 (Karlsruhe, Germany) operando a uma frequência de 50,3 MHz usando rotores de zircônio de 7 mm OD com KEL-F-caps. Durante o ângulo mágico de giro o rotor estava a 6,8 kHz. Os deslocamentos químicos do ^{13}C foram referenciados ao tetrametilsilano. Os espectros foram plotados entre -50 e 250 ppm.

As atribuições dos diferentes grupos funcionais nas regiões de deslocamento químico representativas no espectro de RMN ^{13}C , foram feitas conforme esquema comumente usado (Kögel-Knabner, 1997; Wilson, 1990): C alifático (10-50 ppm), C O-alkil (50-110 ppm), C aromático e C alqueno (110-160 ppm), C carboxílico (160-200 ppm), e C carbonílico (200-220 ppm). As proporções relativas de cada grupo foram obtidas pela integração das áreas, empregando o software do aparelho.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Eficiência do tratamento com solução HF na dissolução de minerais

Em geral, o tratamento com HF foi eficiente em destruir a fração mineral (massa perdida > 48%) (Tabela 2). No horizonte A, a perda de massa após oito repetições do tratamento variou de 72% no solo com maior teor de areia (LVdf-3), para uma média de 91% nos demais solos. A fração areia do solo LVdf-3 é composta predominantemente por quartzo, que se mostrou resistente à intensidade do tratamento com HF utilizada. No horizonte B a perda de massa após oito repetições do tratamento variou de 80% no solo com maior teor de areia (LVdf-3), para uma média de 95% nos demais solos. Essa diferença na recuperação de massa entre os horizontes A e B, se deve principalmente ao maior teor de argila nos horizontes B, uma vez que partículas mais finas são preferencialmente dissolvidas, devido a sua maior área superficial específica.

TABELA 2 – Perda de massa de solo (%) após tratamentos seqüenciais com HF 10% (v/v).

número de tratamentos com HF	Solos			
	LVdf-1	LVdf-3	LBd	LAW
----- Perda de massa (%) -----				
----- Horizonte A -----				
2	55	48	78	57
4	86	59	85	85
6	90	66	88	89
8	91	72	90	90
----- Horizonte B -----				
2	59	54	63	58
4	93	68	90	91
6	96	75	92	94
8	97	80	94	95

Em geral, a perda de massa aumentou com o aumento do número de tratamentos com HF (Tabela 2). Nos solos LVdf-1, LAW e LBd, a perda mais acentuada ocorreu após 4 repetições do tratamento com HF (massa perdida > 85%). Já no solo LVdf-3 a solubilização da fase inorgânica foi mais gradativa,

atingindo, após 8 repetições do tratamento, valores de perda de massa inferiores aos observados nos demais solos após 4 repetições do tratamento. Esse comportamento diferenciado deve-se ao elevado teor de fração areia apresentado por este solo (Tabela 1).

A perda de massa apresentou uma relação direta com o teor de argila, enquanto que a correlação com o teor de areia foi inversa (Figura 1). O efeito da textura do solo na eficiência do tratamento com HF pode também ser avaliado a partir da figura 2, que relaciona perda de massa e número de tratamentos com HF. Para todos os solos, a perda de massa aumentou com o número de extrações. O ponto de inflexão da curva dos solos argilosos (LVdf-1, LAw e LBd) foi mais acentuado e grande parte da perda de massa foi alcançada após 4 repetições do tratamento com HF (perda de massa > 85 %). No solo LVdf-3, a dissolução da fase inorgânica foi mais gradual conforme indica a menor inflexão da curva (Figura 2), conduzindo a perda de massa após 8 repetições do tratamento com HF inferior àquela observada para os solos argilosos após 4 repetições do tratamento com HF (Tabela 2).

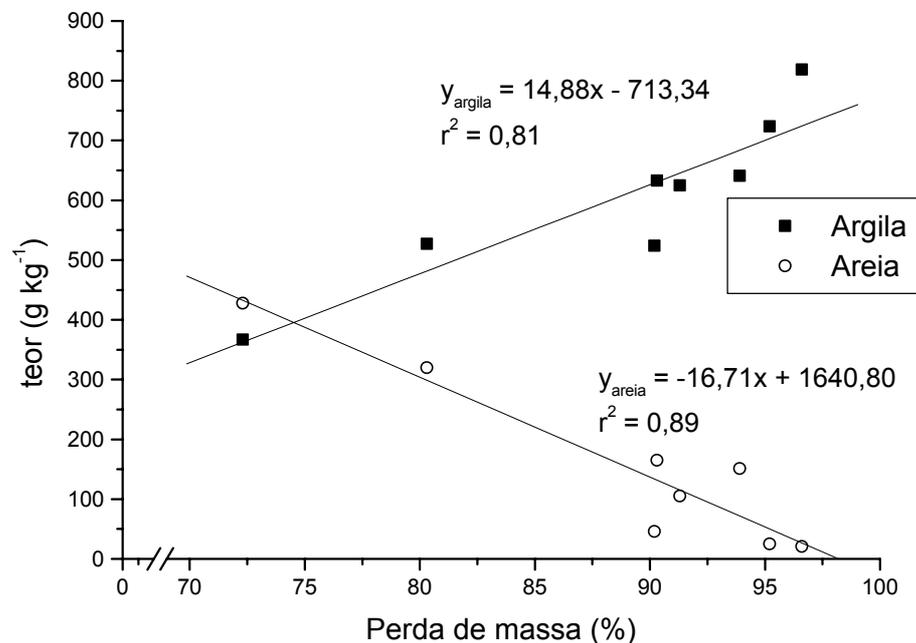


FIGURA 1 – Relação entre os teores de argila e areia (g kg^{-1}) e a perda de massa (%) após oito repetições do tratamento com HF nos horizontes A e B.

Com o tratamento com solução de HF a 2% em um Spodosol, Dai & Johnson (1999) obtiveram uma remoção de 31% da massa inicial. Esse valor é muito baixo se comparado com os valores apresentados neste estudo e com os valores relatados por Schmidt et al. (1997), que observaram perdas de massa superiores a 79% em seis tamanhos de frações no horizonte Ap de Haplic Alisol, Haplic Phaeozem e Haplic Luvisol após tratamento com HF 10%.

2.3.2 Efeitos na recuperação e distribuição de C e N

O tratamento com HF teve efeito distinto na recuperação de C e N para os diferentes solos (Tabela 3). No horizonte A, após oito repetições do tratamento com HF, a recuperação de C variou de 52 a 71%. No solo com maior teor de areia (LVdf-3), este percentual foi pelo menos 12% superior aos demais solos. Já no horizonte B, a perda de C foi extremamente elevada, variando a recuperação entre 15 e 29% do teor original.

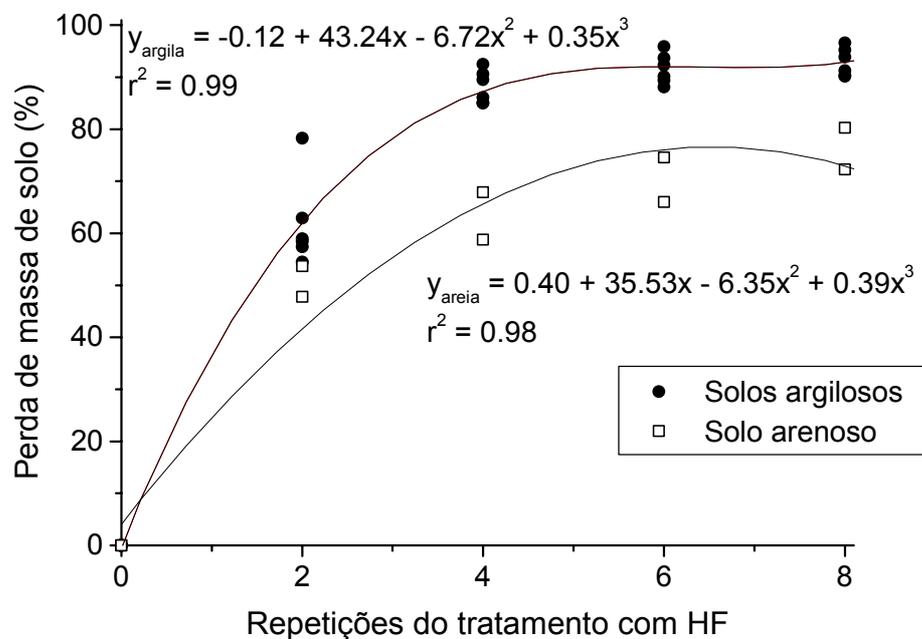


FIGURA 2 – Relação da perda de massa (%) e o número de repetições do tratamento com HF 10% (v/v).

TABELA 3 – Teor, fator de enriquecimento e recuperação de C e N, razão C/N e fator R nos solos estudados antes (solo inteiro) e após, devido aos tratamentos com HF 10% (v/v).

Solo	Número de tratamentos com HF	C na amostra (g kg ⁻¹)	% C recuperado ^a	ER _C ^b	N na amostra (g kg ⁻¹)	% N recuperado ^a	ER _N ^c	C/N	R ^d
----- Horizonte A -----									
LVdf-1	sem	22,8	-	-	1,8	-	-	12,6	-
LVdf-1	2	40,0	80	1,8	3,1	77	1,7	13,1	1,0
LVdf-1	4	104,2	64	4,6	7,5	57	4,1	14,0	0,9
LVdf-1	6	143,7	63	6,3	10,4	57	5,7	13,9	0,9
LVdf-1	8	163,2	52	7,2	11,8	57	6,5	13,8	0,9
LVdf-3	sem	19,4	-	-	1,5	-	-	12,8	-
LVdf-3	2	33,1	89	1,7	2,3	78	1,5	14,6	0,9
LVdf-3	4	33,8	72	1,7	2,3	63	1,5	14,6	0,9
LVdf-3	6	39,9	70	2,1	2,8	62	1,8	14,3	0,9
LVdf-3	8	49,8	71	2,6	3,4	62	2,2	14,7	0,9
LAW	sem	25,7	-	-	1,6	-	-	16,2	-
LAW	2	50,6	43	2,0	3,3	44	2,1	15,5	1,0
LAW	4	100,7	59	3,9	6,4	61	4,0	15,7	1,0
LAW	6	113,7	53	4,4	7,4	56	4,7	15,3	1,1
LAW	8	146,4	55	5,7	9,3	57	5,9	15,7	1,0
LBd	sem	35,1	-	-	2,8	-	-	12,5	-
LBd	2	59,0	72	1,7	4,8	73	1,7	12,3	1,0
LBd	4	148,8	63	4,2	12,2	65	4,3	12,2	1,0
LBd	6	194,2	58	5,5	15,9	60	5,7	12,2	1,0
LBd	8	213,4	60	6,1	17,8	62	6,3	12,0	1,0

(continua na página seguinte)

TABELA 3 (continuação)

Solo	Número de tratamentos com HF	C na amostra (g kg ⁻¹)	% C recuperado ^a	ER _C ^b	N na amostra (g kg ⁻¹)	% N recuperado ^a	ER _N ^c	C/N	R ^d
----- Horizonte B -----									
LVdf-1	sem	5,3	-	-	0,7	-	-	8,2	-
LVdf-1	2	10,1	78	1,9	1,2	73	1,8	8,7	0,9
LVdf-1	4	22,1	31	4,1	2,0	23	3,1	11,0	0,8
LVdf-1	6	38,9	30	7,3	3,6	23	5,5	10,9	0,8
LVdf-1	8	44,6	29	8,4	4,1	22	6,3	11,0	0,8
LVdf-3	sem	8,5	-	-	0,7	-	-	11,6	-
LVdf-3	2	7,7	42	0,9	0,7	46	1,0	10,5	1,1
LVdf-3	4	7,7	29	0,9	0,8	33	1,0	10,2	1,1
LVdf-3	6	10,1	30	1,2	0,8	29	1,2	12,0	1,0
LVdf-3	8	11,8	28	1,4	1,0	26	1,3	12,2	1,0
LAW	sem	8,5	-	-	0,4	-	-	20,2	-
LAW	2	9,7	42	1,1	0,7	62	1,7	13,8	1,5
LAW	4	14,1	17	1,7	1,1	28	2,7	12,4	1,6
LAW	6	18,4	17	2,2	1,5	28	3,6	12,3	1,7
LAW	8	22,6	16	2,7	1,9	27	4,4	12,2	1,7
LBd	sem	4,7	-	-	0,6	-	-	8,6	-
LBd	2	7,3	64	1,5	1,0	78	1,9	7,0	1,2
LBd	4	10,3	20	2,2	1,3	21	2,3	8,2	1,1
LBd	6	15,7	21	3,3	1,9	22	3,5	8,2	1,1
LBd	8	14,7	15	3,1	2,2	19	4,1	6,6	1,3

^aPorcentagem da massa inicial do elemento

^bFator de enriquecimento de C = [teor de C_{tratado}] / [teor de C_{não-tratado}]

^cFator de enriquecimento de N = [teor de N_{tratado}] / [teor de N_{não-tratado}]

^dR = [C/N_{não-tratado}] / [C/N_{tratado}].

No horizonte B do solo com maior teor de areia (LVdf-3) obteve-se uma recuperação de C de 28%, muito semelhante à obtida no solo LVdf-1 (29%). Estes solos possuem teor de argila distinto, mas a composição da fração argila de ambos apresentou a hematita como óxido de ferro predominante (Tabela 1). Nos solos LAw e LBd cuja recuperação foi de 16 e 15%, respectivamente, predominou o óxido de ferro goethita, sendo que o LAw apresentou ainda elevado teor de gibbsita (Macedo, 1986). Trabalhando com horizontes minerais e orgânicos de Spodozóis, Dai & Johnson (1999), observaram perdas de C entre 12 e 67% do total durante a extração com HF 2%, semelhantes à quantidade removida de Fe e outros materiais inorgânicos. Este comportamento foi atribuído a grande quantidade de C nas amostras (25-153 g kg⁻¹). Skjemstad et al. (1994) observaram em cinco solos australianos recuperações de C após o tratamento com HF relativamente altas, variando de 83% a 92%. Valores semelhantes são também relatados por Schmidt et al. (1997), que para diferentes frações de tamanhos de partícula de um horizonte Ap, obtiveram recuperações de C entre 77% e 92%.

No presente estudo, com exceção do horizonte A do solo LAw, a perda de C aumentou com o aumento do número de tratamentos. No horizonte A dos demais solos, ocorreu um decréscimo acentuado na porcentagem de C recuperado entre duas e quatro repetições do tratamento com HF. Essa diferença, entretanto, ocorreu notadamente para o horizonte B nos quatro solos (Tabela 3).

A menor recuperação da matéria orgânica no horizonte B, onde o teor de argila foi em geral maior do que no horizonte A, sugere que nas camadas sub-superficiais, a matéria orgânica está mais fortemente ligada a fração argila do solo. Schmidt et al. (1997) atribuíram a menor recuperação do material orgânico após tratamento com HF, principalmente, à remoção de compostos lábeis solúveis em meio aquoso.

O comportamento da recuperação de N foi relativamente semelhante a do carbono (Tabela 3). No horizonte A, após oito repetições do tratamento com HF, a recuperação de N variou de 57 a 62%. No horizonte B, após o mesmo nível de tratamento com HF, a recuperação de N variou de 19 a 27%.

Dai & Johnson (1999) também encontraram para o N dados semelhantes aos do C, obtendo após tratamento com HF 2% perdas de N de 19-60%.

Os valores do fator R obtidos para o horizonte A foram relativamente similares entre os solos e entre as sucessivas repetições do tratamento com HF (Tabela 3). Isto sugere que, apesar de ter havido perda significativa de C e de N, esta não foi seletiva de material orgânico.

Os valores de R obtidos no horizonte B para LVdf-1, LVdf-3 e LBd encontram-se no intervalo de variação aceitável sugerido por Schmidt et al. (1997). Segundo estes autores, valores de R compreendidos entre $1,0 \pm 0,2$, indicam que a aplicação do tratamento com HF não resultou em grandes alterações na composição química da fração orgânica. Entretanto, no horizonte B do LAw as variações dos valores obtidos para o fator R foram maiores que 1,4, indicando que houve uma extração seletiva de compostos com menor teor de N na sua composição.

Avaliando o conjunto de todas suas amostras, onde obtiveram média do fator $R = 1,02 \pm 0,14$, Dai & Johnson (1999) sugerem que a aplicação do tratamento químico não resulta em uma sistemática alteração da composição química. Entretanto, neste mesmo trabalho, valores R relativamente altos ($> 1,25$) foram observados em cinco horizontes minerais de solo após o tratamento com HF, indicando que alterações significativas podem ter ocorrido em algumas amostras de horizonte mineral.

2.3.3 Enriquecimento de C e N

Tanto no horizonte A como no B ocorreu um enriquecimento de C (ER_C) em função do tratamento com HF (Tabela 3). A elevação no teor de C e N ocorre porque há uma dissolução de materiais inorgânicos das amostras originais durante o tratamento químico. Nos horizontes A dos solos com alto teor de argila (LVdf-1, LAw e LBd), o ER_C variou de 5,7 a 7,2 vezes o teor inicial após oito repetições do tratamento com HF (Tabela 3). Já no solo LVdf-3 (franco), o ER_C , após tratamento similar, foi inferior ($ER_C = 2,6$). Isto provavelmente se deva à elevada quantidade de areia nessa amostra (aproximadamente 430 g kg^{-1}).

No horizonte B, o comportamento foi totalmente distinto ao do horizonte A. Para o solo LVdf-3, o tratamento praticamente teve pouco efeito no ER_C , sendo que após oito repetições do tratamento com HF, o ER_C foi de apenas 1,4 vezes (Tabela 3). Nos solos LAw e LBd, os valores de ER_C obtidos foram de 2,7 e 3,1 vezes o teor inicial de C, respectivamente, enquanto que no solo LVdf-1, o enriquecimento de C foi 8,4. O teor de argila entre estes solos não é muito diferente, e portanto, essa característica não explica o comportamento observado. Esses resultados sugerem que a mineralogia da fração argila, o tipo de matéria orgânica, ou mesmo a interação desses influenciaram neste comportamento. Fatores de enriquecimento da ordem de 2,5-3,2 após tratamento com HF 10% foram observados em três horizontes superficiais de um solo (Ap) (Schmidt et al., 1997).

O enriquecimento de N (ER_N) apresentou comportamento relativamente semelhante ao do C (Tabela 3). No horizonte A dos solos com alto teor de argila (LVdf-1, LAw e LBd), o ER_N variou de 5,9 a 6,5 vezes o teor inicial, após oito repetições do tratamento com HF. Já no solo LVdf-3, o ER_N foi menor (2,2). No horizonte B, para o solo LVdf-3, o tratamento teve pouco efeito no ER_N , sendo que após 8 repetições do tratamento com HF o ER_N foi de 1,3 vezes. Para os solos LAw, LBd e LVdf-1 o tratamento resultou em enriquecimento de 4,4, 4,1 e 6,3 vezes o teor inicial de N, respectivamente.

2.3.4 Remoção do Fe

Com exceção do solo LVdf-3, nos horizontes A e B dos solos estudados observou-se um incremento significativo no teor de ferro total (Fe_t) e de ferro extraído com ditionito (Fe_d) após duas repetições do tratamento com HF (Tabela 4). Isto indicou que, em solos argilosos, minerais contendo ferro foram preferencialmente preservados nos estágios iniciais do tratamento, resultando em seu enriquecimento relativo. Nos solos argilosos, após quatro vezes o tratamentos com HF, os minerais silicatados e os óxidos de ferro foram em grande parte solubilizados, conforme mostraram os teores de Fe_t e Fe_d (Tabela 4), sendo que após seis repetições do tratamento observou-se uma estabilização no processo.

TABELA 4 – Teores de Fe_t e Fe_d , e razão Fe_d/Fe_t nos tratamentos com HF e suas respectivas recuperações.

Solo	Número de tratamentos com HF	Fe_t na amostra (g kg ⁻¹)	Fe_d na amostra (g kg ⁻¹)	% Fe_t recuperado	% Fe_d recuperado	Fe_d/Fe_t	Fe_t na amostra (g kg ⁻¹)	Fe_d na amostra (g kg ⁻¹)	% Fe_t recuperado	% Fe_d recuperado	Fe_d/Fe_t
----- Horizonte A -----						----- Horizonte B -----					
LVdf-1	sem	122,1	101,1	100,0	100,0	0,8	126,1	101,3	100,0	100,0	0,8
	2	211,0	183,3	78,6	82,5	0,9	192,6	181,5	62,6	73,4	0,9
	4	102,9	44,9	11,7	6,2	0,4	114,1	55,4	6,8	4,1	0,5
	6	91,7	41,7	7,5	4,1	0,5	107,7	49,1	3,5	2,0	0,5
	8	94,9	38,0	6,8	3,3	0,4	117,5	44,4	3,2	1,5	0,4
LVdf-3	sem	43,7	35,8	100,0	100,0	0,8	57,3	38,5	100,0	100,0	0,7
	2	21,0	16,0	25,1	23,4	0,8	49,3	39,9	39,8	48,0	0,8
	4	14,8	3,4	14,2	3,9	0,2	18,9	4,1	10,7	3,4	0,2
	6	12,1	3,2	9,3	3,0	0,3	13,7	3,6	6,2	2,4	0,3
	8	9,4	3,5	5,7	2,7	0,3	17,2	3,6	5,9	1,9	0,2
LAW	sem	46,2	32,5	100,0	100,0	0,7	59,6	33,0	100,0	100,0	0,6
	2	126,0	64,6	59,4	43,1	0,5	138,9	83,0	85,9	93,2	0,6
	4	32,5	14,6	10,8	6,8	0,5	41,3	17,8	7,2	5,7	0,4
	6	14,5	5,1	3,9	1,9	0,3	12,8	4,6	1,6	1,1	0,4
	8	11,6	2,2	2,4	0,7	0,2	8,9	1,9	0,9	0,3	0,2
LBd	sem	108,5	94,7	100,0	100,0	0,8	135,7	95,7	100,0	100,0	0,7
	2	148,6	140,5	58,5	63,2	0,9	186,8	171,5	57,3	74,4	0,9
	4	72,8	23,1	9,9	3,7	0,3	124,4	33,0	8,6	3,3	0,3
	6	65,7	21,4	6,4	2,4	0,3	94,9	24,9	4,4	1,6	0,3
	8	61,2	21,0	5,5	2,2	0,3	86,1	12,3	3,0	0,6	0,1

No solo mais arenoso (LVdf-3), o decréscimo gradual do teor de Fe, pode ser atribuído à contínua solubilização de argilominerais e óxidos de ferro desde o início do tratamento.

Resultados semelhantes foram obtidos por Dai & Johnson (1999) que obtiveram um teor mínimo de Fe_t após o quinto tratamento com HF 2%. Estes autores sugerem ainda que, alguns minerais que contém ferro foram relativamente resistentes ao tratamento químico. Por fim, concluem que a eficiência da extração foi controlada principalmente pelo número de extrações, e menos pela duração da extração.

Após oito repetições do tratamento com HF, os teores remanescentes de Fe (Fe_t e Fe_d) mais elevados foram observados nos solos LVdf-1 e LBd, tanto no horizontes A quanto nos B (Tabela 4), possivelmente devido a estes solos possuírem os teores mais elevados deste elemento.

Tanto para Fe_d como para Fe_t , a recuperação diminuiu em todos os solos e horizontes ao longo do tratamento com HF. Essa diminuição foi mais significativa após o quarto tratamento com HF, sendo gradualmente progressiva quanto maior o número de tratamentos.

Após oito repetições do tratamento com HF, a menor recuperação de Fe_t e Fe_d foi observada no LAw. Esse solo apresenta uma maior concentração de Gibbsita (Macedo, 1986), refletindo um estágio de intemperismo mais avançado em comparação aos demais devido à dessilicação mais intensa (Macedo, 1996).

A diminuição da razão Fe_d/Fe_t ao longo dos tratamentos com HF indica que os óxidos de ferro foram preferencialmente dissolvidos em relação a outros minerais contendo ferro.

A diminuição na porcentagem de ferro recuperado, e principalmente no teor de ferro final na amostra, são efeitos desejados pelo tratamento químico. Ambos efeitos foram verificados com os sucessivos tratamentos com HF, sendo diferentes as intensidades nos diferentes solos e horizontes.

2.3.5 Qualidade espectral do RMN ^{13}C CP/MAS

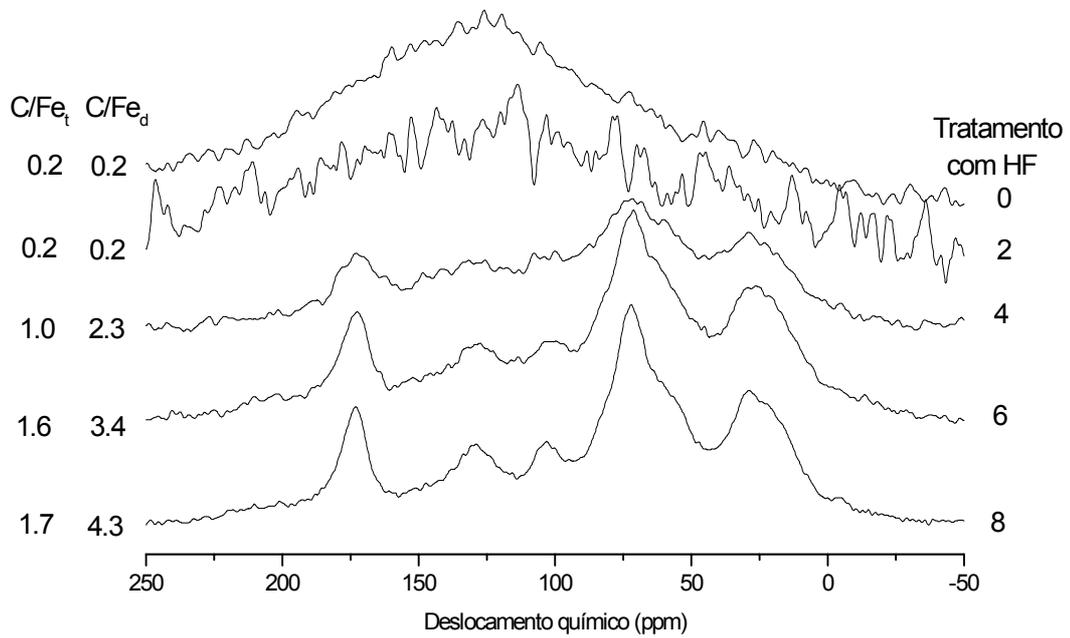
O efeito dos tratamentos com HF na qualidade dos espectros de RMN ^{13}C CP/MAS pode ser observado nas figuras 3 a 6. Nos horizontes A, verificou-se que a partir de duas repetições do tratamento com HF ocorreu um aumento da relação entre sinal/ruído (S/N). As primeiras etapas do tratamento possivelmente solubilizaram preferencialmente caulinita e gibbsita, causando um enriquecimento de Fe associado à MOS (Tabela 4). Conseqüentemente a obtenção de um bom espectro é dificultada devido a maior proximidade dos núcleos paramagnéticos com os ^{13}C da amostra, ocasionando efeitos de curto alcance (Brough et al., 1993; Aime et al., 1996).

Com exceção do horizonte A do solo LVdf-1, após dois tratamentos com HF não ocorreram alterações nas razões C/Fe_t e C/Fe_d nos solos e horizontes estudados, permanecendo os valores abaixo de 0,8 (Figura 7). Considerando-se o limite de $\text{C}/\text{Fe} > 1$ para a obtenção de um espectro de razoável qualidade (Arshad et al., 1988; Preston et al., 1994; Randall et al., 1995), este número de tratamentos mostrou-se insuficiente para alcançar tal condição. Entretanto, cabe ressaltar que, a resolução de espectros RMN ^{13}C CP/MAS frente ao nível de tratamento com HF é específico para cada solo.

Para os horizontes A, após quatro repetições do tratamento, foram obtidas razões C/Fe_t entre 1,0 e 3,1, o que aumenta a possibilidade de se conseguir uma boa relação entre sinal e ruído (S/N) durante a análise com RMN ^{13}C CP/MAS. Contrariamente, para os horizontes B, exceção feita ao LAw, os valores de C/Fe_t tendem a estabilizar em torno de 0,2 a 0,7 após 6 repetições do tratamento com HF (Figura 7).

Este comportamento diferenciado entre os dois horizontes está relacionado com a recuperação de Fe e de C ao longo dos tratamentos com HF. Nos horizontes A, o aumento das razões C/Fe_t e C/Fe_d são devidas simultaneamente à perda de Fe do sistema e à concentração de carbono no transcórter do tratamento. Já nos horizontes B, o aumento dessas razões é de magnitude bem inferior, uma vez que concomitantemente à perda de Fe do sistema, os teores de C recuperado são também relativamente baixos (< 29%, Tabela 3).

Horizonte A



Horizonte B

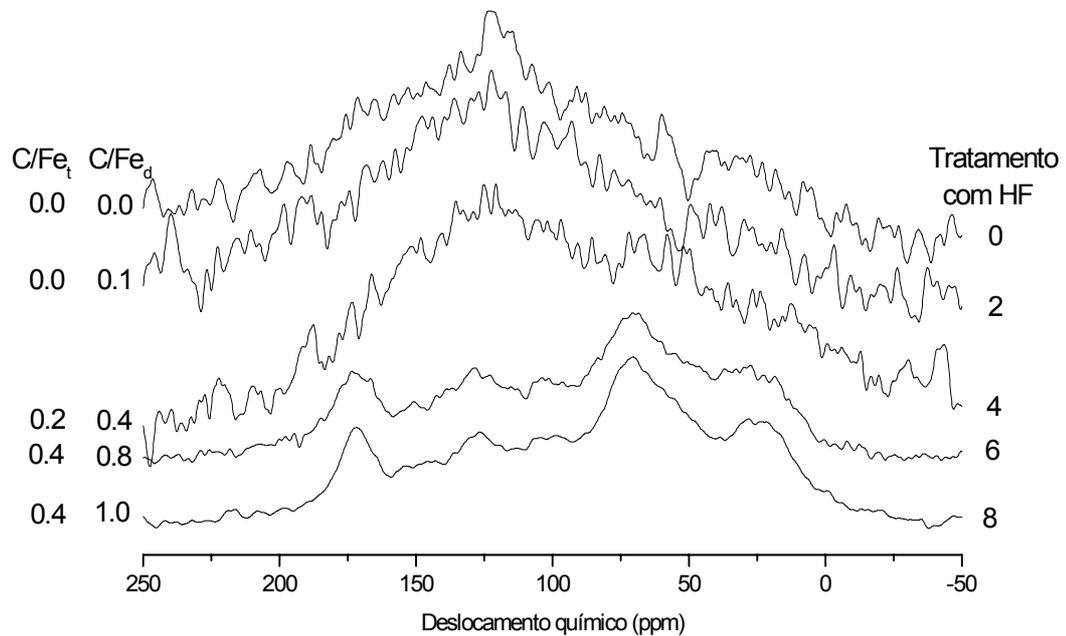
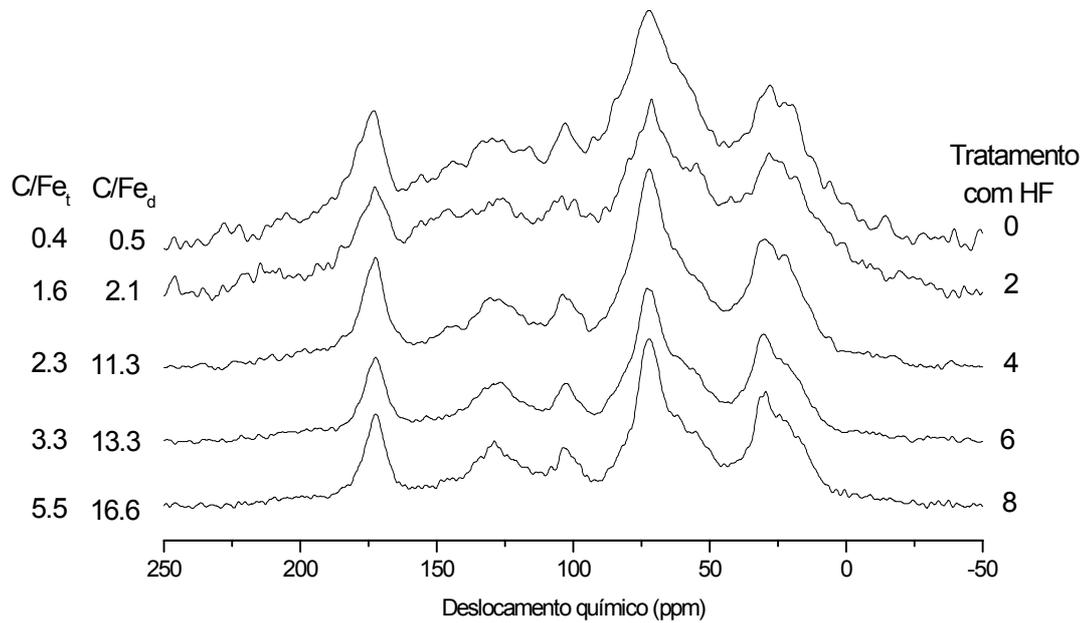


FIGURA 3 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS dos horizontes A e B do LVdf-1: (0) solo inteiro, (2) dois tratamentos com HF, (4) quatro tratamentos com HF, (6) seis tratamentos com HF, e (8) oito tratamentos com HF.

Horizonte A



Horizonte B

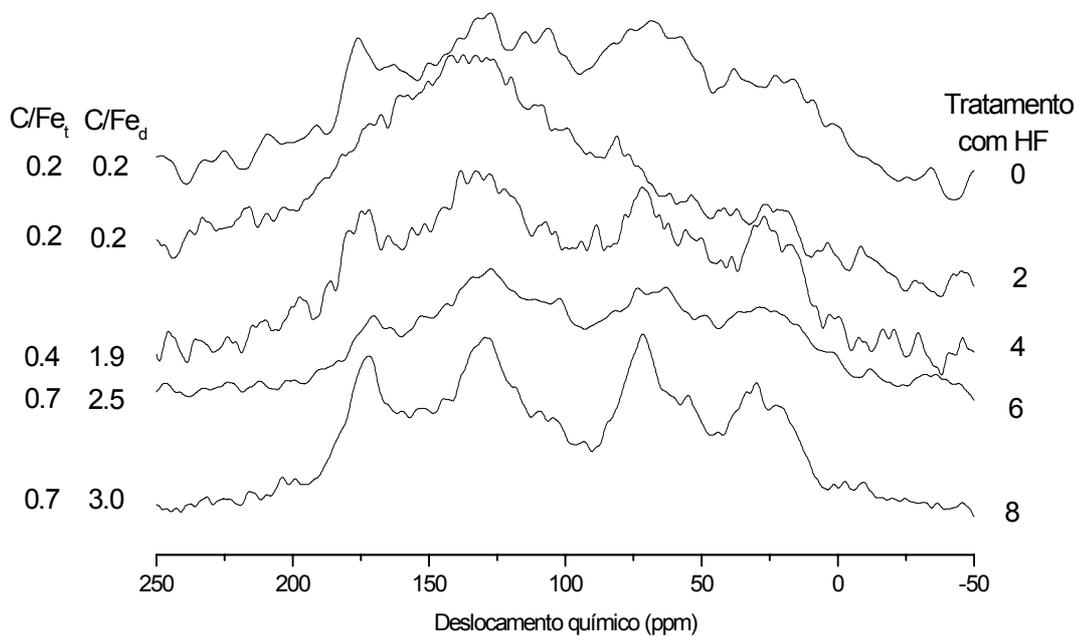
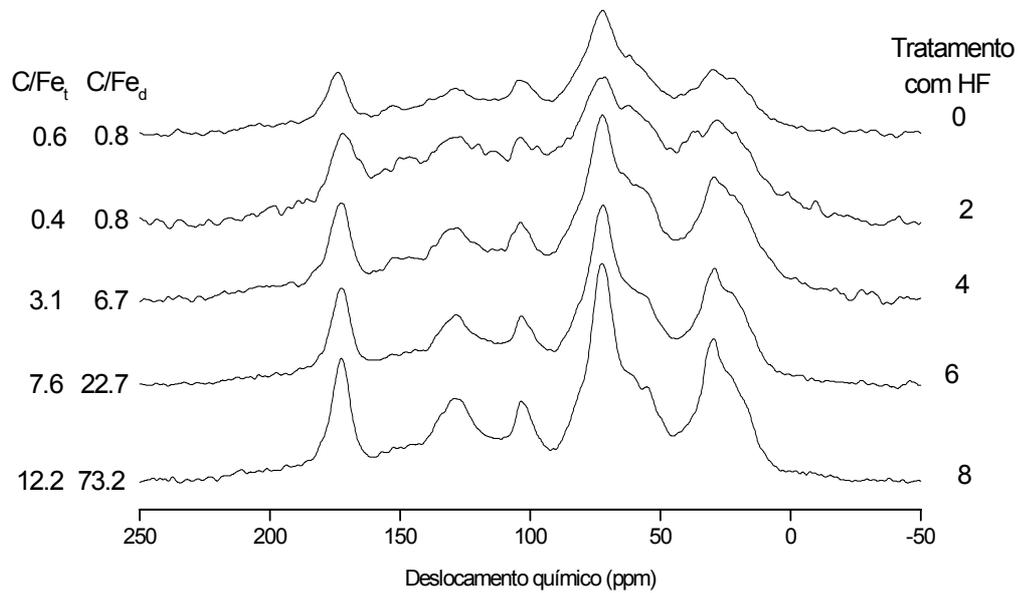


FIGURA 4 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS dos horizontes A e B do LVdf-3: (0) solo inteiro, (2) dois tratamentos com HF, (4) quatro tratamentos com HF, (6) seis tratamentos com HF, e (8) oito tratamentos com HF.

Horizonte A



Horizonte B

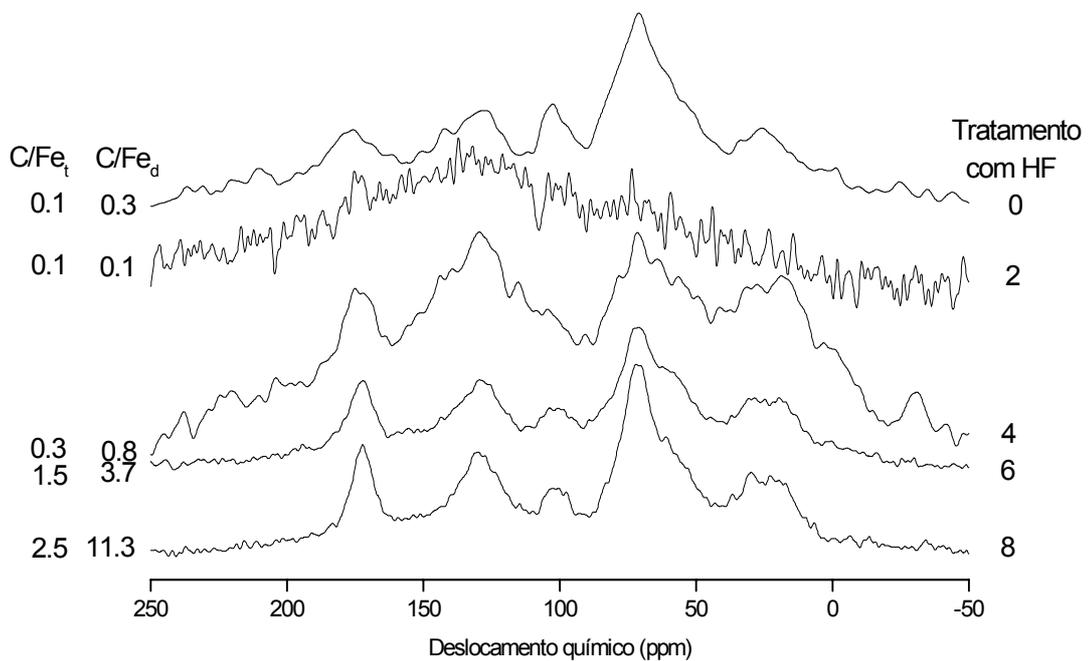
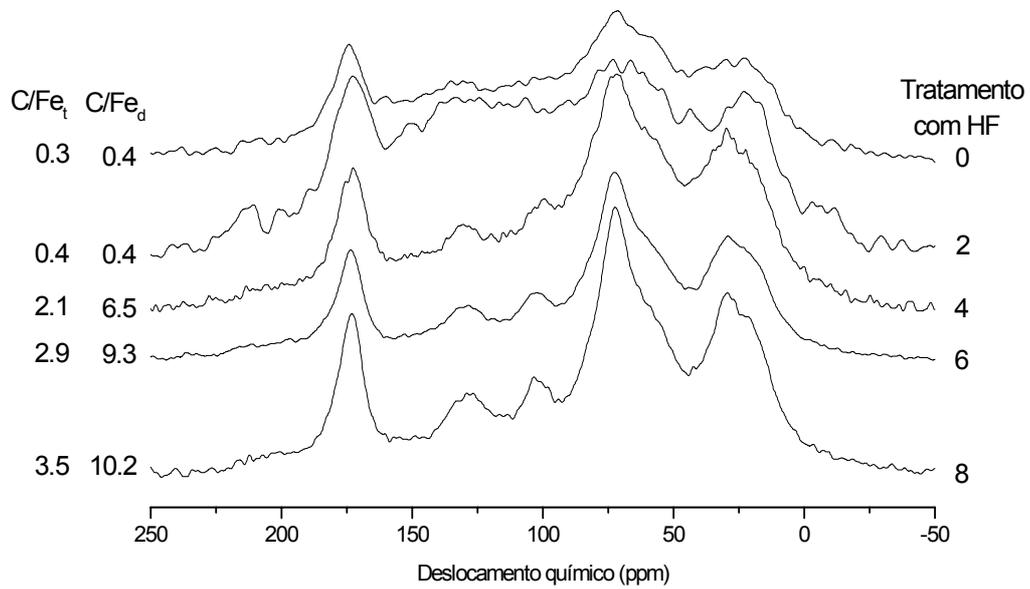


FIGURA 5 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS dos horizontes A e B do LAw: (0) solo inteiro, (2) dois tratamentos com HF, (4) quatro tratamentos com HF, (6) seis tratamentos com HF, e (8) oito tratamentos com HF.

Horizonte A



Horizonte B

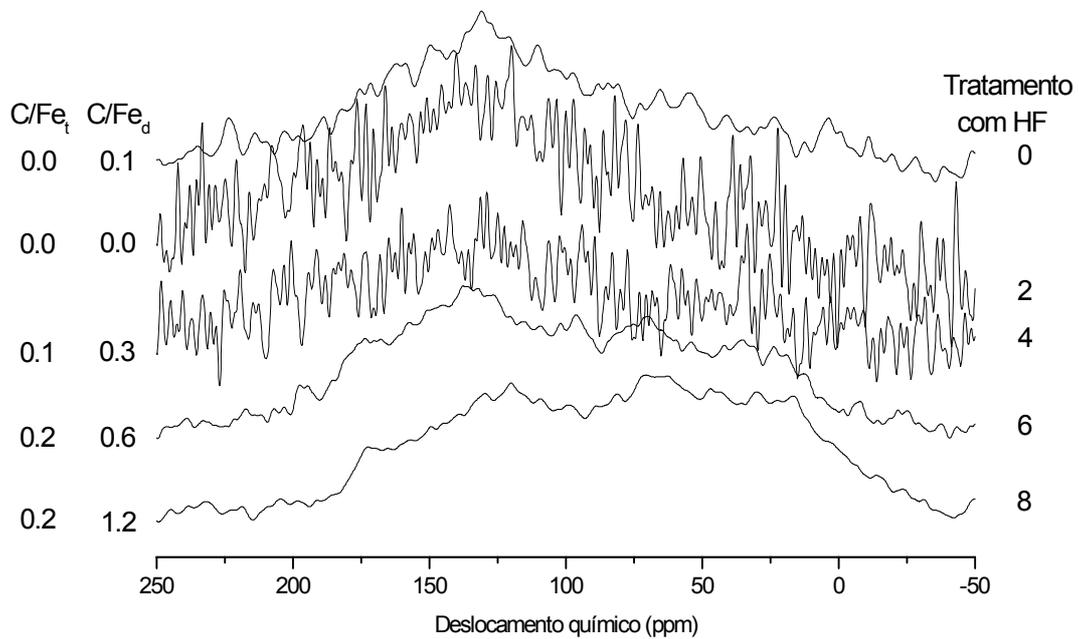


FIGURA 6 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS dos horizontes A e B do LBd: (0) solo inteiro, (2) dois tratamentos com HF, (4) quatro tratamentos com HF, (6) seis tratamentos com HF, e (8) oito tratamentos com HF.

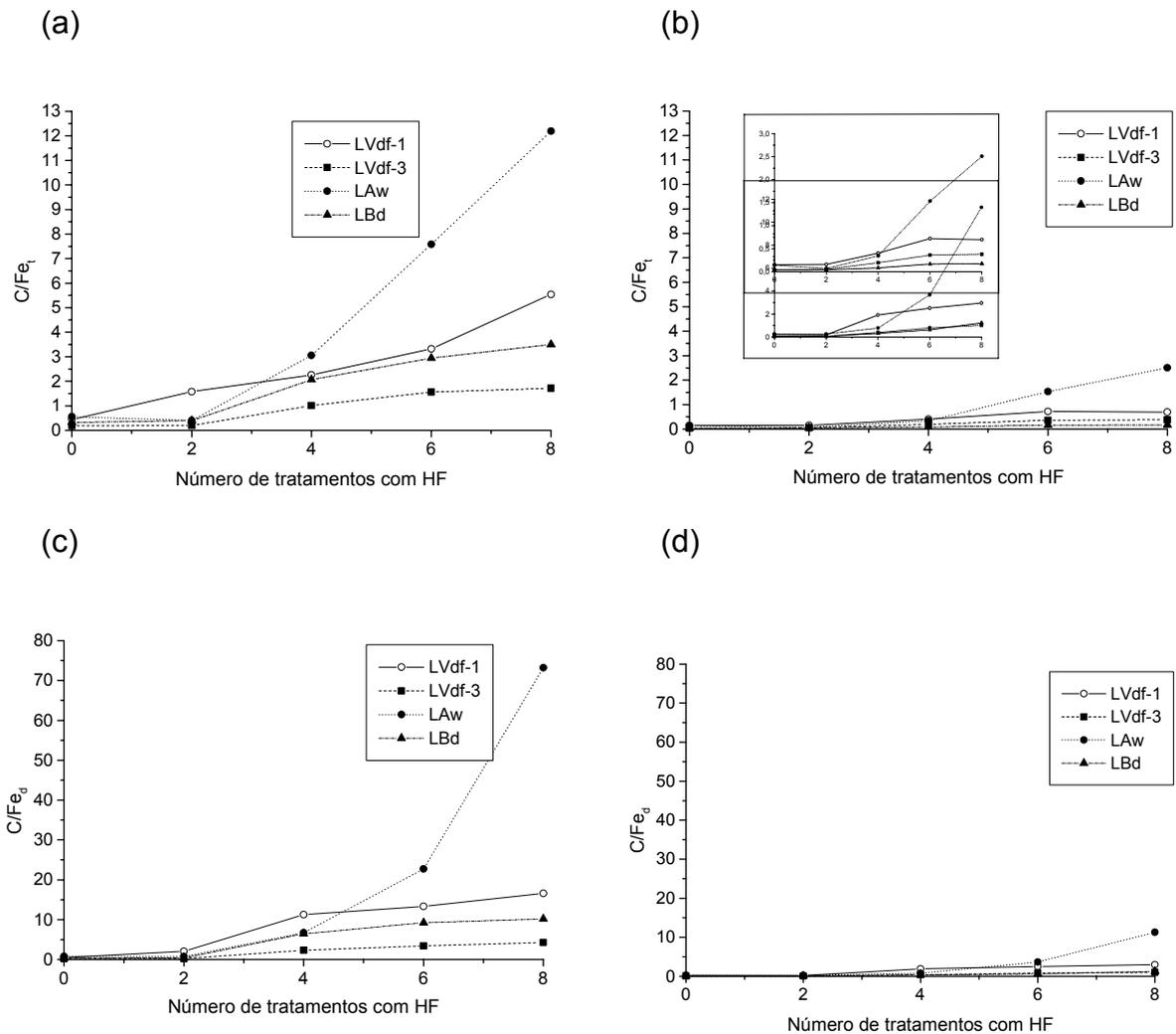


FIGURA 7 – Comportamento da relação C/Fe_t (a, b) e C/Fe_d (c, d) nos horizontes A (a, c) e B (b, d) durante o tratamento com HF.

Para o horizonte A do LVdf-3, o espectro obtido no solo sem tratamento com HF já apresenta um grau de resolução relativamente bom (Figura 4), apesar de as razões C/Fe_t e C/Fe_d serem de 0,4 e 0,5, respectivamente. Para os solos LAw e LBd um grau de resolução razoável foi obtido somente a partir de 4 repetições do tratamento com HF, sendo as razões C/Fe_t de 3,1 e 2,1 e as razões C/Fe_d de 6,7 e 6,5, respectivamente (Figura 5 e 6). Para o solo LVdf-1 este grau de resolução ocorreu somente a partir de 6 repetições do tratamento com HF, onde a razão $C/Fe_t = 1,1$ e $C/Fe_d = 2,3$ (Figura 3). Estes resultados indicaram que a utilização da razão C/Fe_t como índice de previsão de resolução espectral foi adequada para os

solos argilosos e com teores de ferro médio a alto (LVdf-1, LAw e LBd, Tabela 4) enquanto que para o solo mais arenoso e com baixo teor de ferro (LVdf-3) este índice não se aplicou.

Nos horizontes B foi observado um comportamento aleatório entre as amostras. No LAw observou-se um efeito positivo do tratamento com HF sobre a qualidade do espectro, obtendo-se após 8 vezes tratamento com HF um espectro de resolução razoável (Figura 5). Este resultado deve estar relacionado com a alta razão C/Fe_t obtida nesta amostra a partir de 6 vezes tratamento com HF (Figura 7).

Para o LVdf-3 um espectro de resolução razoável foi obtido somente após oito repetições do tratamento com HF, ainda que na etapa com 6 tratamentos os valores de Fe_t ($g\ kg^{-1}$) e de C/Fe_t tenham sido semelhantes aos observados no final do tratamento completo (8 vezes) (Tabela 4).

No horizonte B do solo LVdf-1 após 8 repetições do tratamento com HF, o espectro obtido apresentou melhor resolução do que equivalente do LBd (Figuras 3 e 6). Ambos os solos são relativamente semelhantes quanto aos teores de argila, Fe_t , Fe_d e C (Tabela 1), porém diferem no tipo de óxido de ferro dominante (Tabela 1). Estes resultados sugerem que a mineralogia do solo pode exercer influência nas características da matéria orgânica. A diferença na razão C/Fe_t entre o horizonte B do LBd e o do LVdf-1 é muito pequena (0,15 para o LBd e 0,25 para o LVdf-1) e é pouco provável que possa explicar a diferença de comportamento espectral observada. Outra possível razão para este comportamento pode ser o menor enriquecimento de C observado no LBd (Tabela 3).

A distribuição dos grupos funcionais determinada por espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS encontra-se na tabela 5. Em geral os solos apresentam composição molecular semelhante, destacando-se a elevada proporção de grupos C O-alquil na molécula.

No que se refere ao efeito do número de repetições do tratamento com HF, não foram observadas diferenças relevantes na composição da matéria orgânica em um mesmo solo e horizonte. A semelhança nos dados de RMN ^{13}C CP/MAS entre o material original e o residual após o tratamento corroboram a perda não seletiva de matéria orgânica já indicada pelo fator R.

TABELA 5 – Distribuição dos grupos funcionais do C determinados por RMN ^{13}C CP/MAS nos tratamentos com HF.

Solo	Número de tratamentos com HF	Tipo de C / deslocamento químico (ppm)				
		C alquil 10-50	C O-alquil 50-110	C aromático 110-160	C carboxílico 160-200	C carbonílico 200-220
----- Horizonte A -----						
LVdf-1	sem	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-
	4	23,1	43,1	20,4	9,9	3,4
	6	26,2	44,4	15,8	9,6	4,0
	8	25,3	45,2	15,5	10,1	3,8
LVdf-3	sem	23,2	43,1	19,9	9,8	4,0
	2	23,6	40,3	22,2	9,6	4,2
	4	25,6	43,5	17,0	10,5	3,3
	6	25,0	43,3	18,2	10,4	3,0
	8	26,1	43,3	17,4	10,6	2,5
LBd	sem	22,8	40,7	20,8	11,5	4,1
	2	21,4	36,4	25,0	12,1	5,1
	4	26,6	44,2	15,3	10,2	3,6
	6	26,6	45,6	12,9	10,8	4,0
	8	27,4	44,9	13,5	11,1	3,2
LAW	sem	21,2	47,0	19,2	9,5	3,1
	2	23,0	41,2	23,4	9,4	2,9
	4	25,5	43,6	18,4	9,3	3,2
	6	23,8	44,7	18,7	10,2	2,6
	8	23,9	43,9	18,7	10,9	2,7

(continua na próxima página)

TABELA 5 (continuação)

Solo	Número de tratamentos com HF	Tipo de C / deslocamento químico (ppm)				
		C alquil 10-50	C O-alquil 50-110	C aromático 110-160	C carboxílico 160-200	C carbonílico 200-220
----- Horizonte B -----						
LVdf-1	sem	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-
	6	21,2	42,3	22,0	10,7	3,8
	8	22,6	44,1	21,0	9,7	2,5
LVdf-3	sem	19,0	35,1	28,0	11,5	6,4
	2	-	-	-	-	-
	4	17,7	33,1	31,9	12,0	5,3
	6	21,3	35,9	31,9	9,0	1,9
	8	18,9	32,4	30,7	13,7	4,3
LBd	sem	12,9	30,3	37,9	11,7	7,1
	2	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-
	6	19,7	31,6	28,9	12,2	7,6
	8	20,4	33,4	27,6	12,4	6,1
LAW	sem	18,8	43,4	22,4	9,3	6,1
	2	-	-	-	-	-
	4	22,1	33,3	28,4	10,1	6,0
	6	20,8	41,7	23,0	10,9	3,5
	8	19,2	43,5	22,8	11,2	3,3

Schmidt et al. (1997) também não encontraram alterações das espécies de C por RMN ^{13}C CP/MAS em estado sólido em função do tratamento com HF. Segundo os autores, se ocorreram alterações qualitativas da matéria orgânica devido ao tratamento com HF, elas afetaram todas espécies de C na mesma extensão e não puderam ser detectadas pela espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS. No mesmo sentido, em solo inteiro e em

amostras tratadas com solução de HF 1 e 2%, Skjemstad et al. (1994) não encontraram alteração significativa na distribuição dos grupos funcionais da matéria orgânica.

2.4 Conclusões

Os sucessivos tratamentos com HF 10% (v/v) foram efetivos na diminuição do teor de Fe, no aumento do teor de C e da intensidade dos sinais de RMN ^{13}C CP/MAS nas amostras analisadas.

Elevadas perdas de C ocorreram durante os tratamentos com HF, as quais foram mais pronunciadas nos horizontes B. Entretanto não foram observadas alterações consistentes na distribuição dos grupos funcionais de carbono determinados por RMN ^{13}C CP/MAS após o tratamento químico com HF, sugerindo não se tratarem de perdas seletivas relevantes de grupamentos carbonados.

A razão C/Fe_t como índice de previsão de resolução espectral foi adequada para os solos argilosos e com teores de ferro médio a alto, e não se aplicou para o solo mais arenoso e com baixo teor de ferro.

A resolução espectral melhorou à medida que o tratamento com HF foi repetido. No horizonte A, para Latossolos com elevado teor de areia ($> 400 \text{ g kg}^{-1}$), a repetição de quatro tratamentos com HF é suficiente para se obter espectros com razoável definição. Para Latossolos argilosos, os tratamentos com HF em horizontes A devem ser repetidos oito vezes.

Nos horizontes B, os espectros de RMN ^{13}C CP/MAS obtidos foram de qualidade inferior, indicando que para os horizontes B de todos os Latossolos é necessária a realização de pelo menos oito repetições do tratamento com HF para a obtenção de um espectro de razoável resolução.

3 ESTUDO 2

Caracterização da matéria orgânica do horizonte A de oito Latossolos brasileiros sob vegetação nativa

3.1 Revisão Bibliográfica

3.1.1 Latossolos

Os Latossolos são solos altamente intemperizados, muito evoluídos, encontrados em superfícies geomórficas antigas, cobrindo extensas áreas nas regiões tropicais e subtropicais da América do Sul e África, e menores na Ásia, Austrália e América Central (Klamt & Van Reeuwijk, 2000). Constituem-se em solos minerais, não hidromórficos, fortes a moderadamente drenados, muito profundos (normalmente superiores a 2 m), sendo a espessura do *solum* raramente inferior a um metro, e com uma capacidade de troca de cátions (CTC) baixa, inferior a $17 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de argila sem correção para carbono (EMBRAPA, 1999).

Devido a sua avançada maturidade, os Latossolos são destituídos de minerais primários e secundários facilmente intemperizáveis (Bennema & Camargo, 1964; Camargo et al., 1987; Camargo et al., 1988; Oliveira et al., 1992), predominando aluminossilicatos de camada 1:1 do grupo das caulinitas, óxidos de Fe (Goethita e Hematita), Al (Gibbsita) e Ti (Rutilo e Anatásio) e alguns minerais primários altamente resistentes ao intemperismo (Quartzo, por exemplo), em variáveis proporções, dependendo do material de origem e grau de intemperização do solo (Sanchez, 1976; Fontes & Weed, 1991). Nesses solos, também são encontrados minerais pedogenéticos de camada 2:1 com

hidróxi-Al entre camadas (2:1 HE), provavelmente devido a sua grande estabilidade em meio ácido, cuja presença nos Oxisols é prevista no Soil Taxonomy (Soil Conservation Service, 1975; Möller & Klamt, 1982).

3.1.2 Matéria Orgânica do Solo

A matéria orgânica do solo (MOS), quando comparada com os depósitos de carbono contidos em oceanos e sedimentos, representa uma pequena fração do carbono global total. Apesar disso, o carbono presente na MOS é tido como a forma mais abundante deste elemento quando se considera o ciclo global do carbono na superfície, excedendo o conteúdo da atmosfera e da biomassa terrestre na maioria dos ecossistemas terrestres. Isto porque são estes os compartimentos em que o carbono está prontamente disponível para participar do ciclo global (Stevenson, 1994). Através de estudos de biomassa em ecossistemas, constatou-se que sua acumulação é inversamente proporcional à intensidade de uso do solo (Salomão et al., 1996). Frente a isto, grande importância deve ser dada ao uso e manejo do solo, buscando-se aprofundar o conhecimento das interações da matéria orgânica com as frações minerais do solo, além dos compartimentos e mecanismos de preservação que a MOS está submetida.

Os fatores que determinam a estabilidade da matéria orgânica do solo à decomposição microbiana podem ser: (1) a recalcitrância química da fração orgânica (*estabilidade química*); (2) resultantes de sua interação com os minerais do solo, tornando-a protegida no interior de agregados e, portanto, inacessível a microbiota e suas enzimas (*estabilidade física estrutural*); (3) resultante das interações entre compostos orgânicos e minerais, através da formação de ligações de coordenação (*estabilidade física coloidal*) (Duxbury et al., 1989; Sollins et al., 1996). Com respeito às interações e à acessibilidade, a estabilização do C orgânico no solo pode ser influenciada pelo teor de argila e pelos fatores que controlam o grau de agregação.

A capacidade de cada mecanismo de proteção da matéria orgânica é finita e é uma função das propriedades químicas do solo, tamanho e mineralogia das partículas minerais, e do arranjo tridimensional das

partículas minerais e do espaço poroso no volume de solo. Para definir a capacidade de proteção dos solos com respeito a matéria orgânica, é essencial considerar as implicações que metodologias experimentais terão em todos os mecanismos de proteção (Baldock & Skjemstad, 2000).

A formação de complexos organo-minerais pode retardar a progressão da recalcitrância química dos materiais durante a decomposição. Matéria orgânica com estruturas químicas potencialmente lábeis podem ser removidas de compartimentos biologicamente disponíveis da matéria orgânica por mecanismos de proteção oferecidos pela matriz do solo. A estrutura química da MOS terá, portanto, uma característica diferente na ausência de mecanismos de proteção (Baldock & Skjemstad, 2000).

As interações entre a MOS e os componentes minerais nos solos das regiões subtropicais e tropicais não são bem conhecidas e é de fundamental importância a realização de pesquisas sobre este tema. Através destes estudos obter-se-ão informações que servirão de subsídios no entendimento dos processos que atuam na dinâmica da MOS.

3.1.3 Interação MOS—mineral

Na avaliação da estabilidade da MOS, não apenas a quantidade de C orgânico no solo é importante, mas também suas propriedades físicas e químicas (Feller & Beare, 1997; Zech et al., 1997). A fração mineral, especificamente a fração argila do solo, tem um importante papel na estabilização da MOS. A dessorção da matéria orgânica associada a variáveis tamanhos de partículas envolve diferentes níveis de energia termal, sendo que para a fração tamanho argila o calor de reação é mais elevado do que para a fração tamanho silte. Este comportamento, em um estudo conduzido por Schulten e Leinweber (1993), foi atribuído a presença de uma menor quantidade de sítios de ligações no silte que na argila.

Estudos sobre a interação MOS e minerais têm sido usualmente conduzidos com moléculas orgânicas de estrutura e composição conhecidas, que apresentam semelhanças químicas e reatividade comparáveis às substâncias húmicas (SH's). Adicionalmente, muitas vezes os minerais

utilizados também são de origem sintética ou sedimentar, diferindo morfológicamente dos minerais pedogênicos que usualmente apresentam menor cristalinidade (Oades, 1989; Varadachari et al., 1997). Estes fatos limitam a transposição das conclusões destes estudos sobre mecanismos de interação das SH's com os minerais para o ambiente do solo. Além do que, os estudos de interação entre húmus e a superfície dos minerais podem ser de difícil interpretação devido à complexidade química e estrutural destes compostos e aos inúmeros fatores que podem influir na interação.

A interação das SH's com superfícies oxídicas têm sido evidenciada através de testes de adsorção, onde o mecanismo de adsorção preponderante é a troca de ligantes (Parfitt et al., 1977; Tipping, 1981; Gu et al., 1994). Neste tipo de reação, grupos funcionais da matéria orgânica, principalmente os ácidos carboxílicos, interagem diretamente com os átomos de Fe e Al da superfície dos óxidos através de reações de coordenação. A interação de ácidos húmicos com a superfície da goethita e da hematita sintéticas pode ser tanto através de pontes de cátions como através de reações de coordenação diretamente nos sítios hidroxilados, sendo que as ligações tendem a ser mais fortes na hematita (Varadachari et al., 1997). A adsorção de SH's em sítios Al—OH de óxidos de alumínio e de caulinita (faces laterais) pode ocorrer num amplo intervalo de pH (2 a 10), o que é indicativo de uma forte interação (Schulthess & Huang, 1991).

Vários estudos que avaliaram a interação da MOS com minerais de alta CTC (tipo 2:1), mostraram que em solos com este tipo de argila a retenção de carbono é elevada. No entanto, em solos tropicais onde os minerais predominantes na fração argila são a caulinita e os óxidos, estudos sobre a retenção de carbono são escassos (Martin & Haider, 1986; Zech et al., 1990). Sendo que, existem indicações de que a MOS associada às superfícies oxídicas apresentam teores mais elevados de grupos alifáticos e carboxílicos, que a MOS associada a outros aluminossilicatos comuns nas condições tropicais quentes e úmidas (Oades, 1989).

A formação de complexos organo-minerais pode também influenciar as características químicas e estruturais das SH's. Um menor teor de semi-quinonas determinado por EPR, e portanto, um menor grau de humificação foi verificado na matéria orgânica associada à fração argila de um Latossolo

Vermelho, em comparação às frações mais grosseiras deste mesmo solo (Bayer, 1996). A associação com os óxidos de ferro conferiu uma estabilidade coloidal à matéria orgânica e retardou o processo de humificação. O uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), possibilitou a observação de que a matéria orgânica das frações argila e silte podem apresentar maior proporção de estruturas alifáticas do que aromáticas em sua molécula (Randall et al., 1995). Este resultado indica que a matriz mineral do solo influi relevantemente no processo de humificação.

A partir do anteriormente exposto, conclui-se que a proteção física proporcionada pela fração mineral do solo dificulta o ataque de microrganismos a MOS, e que, uma das formas mais eficientes de proteção ocorre pela interação química da MOS, principalmente com a fração argila, devido as suas cargas de superfície e a elevada área superficial específica. Este fenômeno pode conduzir a diferenças qualitativas nas SH's associadas às frações minerais de diferentes tamanhos de partículas (Catroux & Schnitzer, 1987), sendo as formas mais estáveis de carbono usualmente ligadas a minerais da fração argila (Dalal & Mayer, 1986; Balesdent et al., 1988).

A presença dos óxidos de Fe e Al nos solos tropicais tende a afetar o comportamento dos colóides orgânicos, que por sua vez apresentam uma elevada importância em relação aos minerais dos solos de carga permanente. Em geral, no estudo da matéria orgânica em solos tropicais, é dada pouca importância à mineralogia do solo, preocupando-se apenas em relacionar sua dinâmica no solo com a textura que este apresenta ou clima em que ocorre (Cerri et al., 1996). Embora estes sejam fatores importantes, o estudo da mineralogia da fração argila pode ser importante para avaliar-se o comportamento do C orgânico nos solos tropicais de carga variável.

Os óxidos de ferro pedogênicos cristalinos possuem menor teor de matéria orgânica associada do que os óxidos de baixa cristalinidade. Em geral, quanto maior o teor de C orgânico no solo, maior a razão entre o Fe extraído por oxalato (Fe_o) em relação ao Fe extraído por ditionito (Fe_d) (Oades, 1989). Devido a elevada afinidade das SH's pelas superfícies de óxidos de ferro e alumínio, a matéria orgânica é um dos principais constituintes do solo que

inibem sua cristalização (Schwertmann, 1966; Schwertmann et al., 1986; Singer & Huang, 1993).

3.1.4 Fracionamentos químico e físico da MOS

No estudo da MOS, apesar de ser amplamente utilizado o fracionamento químico, onde as SH's são separadas com base no critério de solubilidade em meio alcalino e ácido, há uma série de críticas, que residem principalmente na possibilidade de alterações estruturais das SH's ocasionada pelos reagentes relativamente concentrados utilizados durante a extração. Contudo são escassas as evidências que comprovam que extrações com soluções alcalinas diluídas, sob atmosfera de N₂, alterem a estrutura química e propriedades de ácidos fúlvicos e húmicos (Schnitzer & Khan, 1978; Dick & Burba, 1999).

O fracionamento físico da MOS é empregado quando se pretende estudar os compartimentos orgânicos do solo, definidos como compartimentos funcionais, por entender-se que cada uma destas frações da MOS apresenta uma função específica. Seu princípio está na não utilização de agentes químicos, minimizando assim o risco de alteração da estrutura química das moléculas de SH's, além de possibilitar o isolamento do tipo de matéria orgânica em função da sua densidade e/ou textura (Baldock & Skjemstad, 2000; Christensen, 2000). O uso desta técnica permitiu identificar que a ciclagem de nutrientes não depende somente do tipo e qualidade da matéria orgânica aportada, mas também do compartimento a que está associada (Stevenson, 1994).

3.1.5 Matéria orgânica leve livre e matéria orgânica associada às frações minerais

A matéria orgânica leve livre (MOL) representa a fração de material orgânico incorporado ao solo que apresenta composição simples e se encontra livre ou apenas parcialmente ligada à fração mineral do solo. Consiste principalmente de material vegetal pouco alterado, com alta proporção de

lignina intacta, formando uma matéria orgânica lábil, pouco decomposta e pouco humificada (Lehmann et al., 2001). Devido a MOL não ser protegida por interação com argilominerais (Young & Spycher, 1979) ou por outros mecanismos, ela é facilmente acessível aos microrganismos e à atividade de enzimas. A MOL é um material que, por estar em íntimo contato com a massa do solo e não ser recalcitrante está em constante interação com a microbiota do solo, podendo, conforme sua quantidade e qualidade, beneficiar ou prejudicar a atividade desta. Foi observado que o teor de MOL no solo se correlacionou diretamente com as taxas de respiração do solo e com a biomassa microbiana, sugerindo que a MOL pode ser uma importante fonte de C e energia para a microbiota do solo (Janzen et al., 1992).

O estudo da fração MOL é fundamental para melhor compreensão da dinâmica do material orgânico adicionado ao solo, principalmente sabendo-se que este compartimento de material orgânico é susceptível as alterações na prática de manejo (Barrios et al., 1996; Gregorich et al., 1996), sendo mais sensível que o teor de C orgânico total aos efeitos das práticas de cultivo (Shaymukhametov et al., 1984; Dalal & Mayer, 1987). Conseqüentemente, a MOS constitui um importante e válido indicador dos efeitos de diferentes aportes orgânicos nas propriedades da MOS (Lehmann et al., 2001). Entretanto, embora a MOL forneça uma medida sensível e de razoável precisão das mudanças da matéria orgânica, ela é transitória e provavelmente reflete apenas efeitos de curto prazo (Janzen et al., 1992; Lehmann et al., 1998). Uma vantagem da determinação da MOL está no seu fácil procedimento analítico, comparado com o fracionamento por tamanho de partículas em Latossolos fortemente agregados (Lehmann et al., 2001).

Em estudo sobre a introdução de pastagem em um Latossolo sob cerrado nativo, encontrou-se na MOS associada à fração tamanho areia um sensível indicador (Guggenberger et al., 1995), servindo como indicador de alterações recentes (Christensen, 1992). Entretanto, deve-se considerar que uma pequena variação no substrato, por exemplo, em sua textura, influencia significativamente a distribuição de C nos compartimentos sensíveis da MOS (MOL e tamanho areia) (Guggenberger & Zech, 1999).

A maior parte dos constituintes da MOS associada à fração tamanho areia é oriunda da MOL (Cambardella & Elliot, 1992). Devido à presença de resíduos de plantas parcialmente humificadas, foi obtida, nesta fração, maior quantidade de N aminoácido que nas frações mais finas (Watson & Parsons, 1974). Considerando-se que a fração tamanho areia não é homogênea em si, a fração liteira (serrapilheira) do solo ($> 250 \mu\text{m}$), pode ser mais sensível para detectar diferenças de manejo do solo do que a fração $> 53 \mu\text{m}$ inteira (Barrios et al., 1996).

A fração 20-2 μm , chamada de 'complexo organo-silte' são compostos de restos de plantas altamente humificados e restos de fungos associados com microagregados organo-minerais muito estáveis que não são facilmente rompidos durante o processo de fracionamento. Já a fração $< 2 \mu\text{m}$, chamada de 'complexo organo-argila' tem uma predominância de matéria orgânica coloidal, que atua como cimento na matriz argila (Feller & Beare, 1997).

Algumas correlações positivas tem sido encontradas entre o teor de C orgânico nativo do solo e o teor de argila (Schimel et al., 1985; Spain, 1990); e entre a quantidade de carbono residual de substrato retido no solo e o teor de argila (Amato & Ladd, 1992; Ladd et al., 1993). Entretanto, as correlações entre o teor de argila e a dinâmica da MOS pode ser difícil de interpretar, haja visto que o teor de argila se correlaciona bem com outros fatores, como retenção de umidade e capacidade de troca de cátions, que por sua vez influenciam na produção de detritos de plantas e na atividade microbiana (Sollins et al., 1996).

3.1.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C CP/MAS)

A espectroscopia RMN ^{13}C CP/MAS é uma técnica muito poderosa, pois se constitui em uma técnica não destrutiva que possibilita a análise da MOS *in situ*, permitindo a caracterização da estrutura química dos tipos de C que compõem a MOS. Os espectros adquiridos por RMN ^{13}C CP/MAS são normalmente divididos em quatro regiões de deslocamento químico (C alquil, C

O-alquil, C aromático e C carbonila), devido à natureza heterogênea da mistura de diferentes tipos de C orgânico que compõem a MOS (Baldock & Nelson, 1999).

Baldock et al. (1992) sugerem que há uma decomposição contínua da liteira para a fração argila, onde durante os estágios iniciais de decomposição, estruturas labéis, como celulose e hemicelulose, seriam preferencialmente degradadas pela comunidade microbiana, resultando em um decréscimo da intensidade da área da região do C O—alquil. Em consequência haveria um aumento do sinal de C aromático devido à preservação seletiva destes compostos orgânicos mais recalcitrantes (p.e. lignina). Após a degradação preferencial de grupos C O—alquil na liteira, o segundo estágio de decomposição seria iniciado, ocorrendo decomposição do C aromático. No espectro de RMN ^{13}C CP/MAS este processo corresponde ao decréscimo da intensidade da área da região do C aromático. O terceiro e final estágio de decomposição seria caracterizado pela acumulação de C alquil.

A partir deste modelo poderia ser obtido que, diferenças na composição da MOS podem estar relacionadas com o decréscimo do teor de carboidratos (C O—alquil) através da decomposição da celulose e hemicelulose, e pela preservação seletiva de lignina (C aromático) (Hatcher, 1987) e compostos alifáticos (C alquil) durante a decomposição da liteira e processos de humificação (Melillo et al., 1989; Hempfling et al., 1991).

De fato, com base nos resultados obtidos por RMN ^{13}C CP/MAS, pode-se assumir que os C alquil constituem uma grande parte da MOS (Oades, 1988, 1989; Theng et al., 1989, Newman & Tate, 1991; Zech et al., 1992; Mahiew et al., 1999). Entretanto o C alquil presente no solo pode ser derivado diretamente de plantas e tecidos de micorrizas (Baldock et al., 1992; Hempfling et al., 1991), ao contrário de resultar dos processos de estabilização do carbono que estejam operando no solo. No entanto, parte do C alquil pode resultar da síntese microbiana (Sollins et al., 1996), utilizando carboidratos e/ou frações aromáticas do material orgânico (Baldock et al., 1992). Entretanto, esta última possibilidade não está comprovada, pois necessita-se melhor

entendimento de como os microrganismos efetuariam a viabilização de seu balanço energético.

Um decréscimo na quantidade de C O—alquil, e um aumento nos C aromáticos, C alquil e C carbonila são tipicamente observados com o aumento da densidade e o decréscimo no tamanho de partícula do solo (Oades et al., 1987; Preston et al., 1989; Quideau et al., 2001). Conseqüentemente, a razão C aromático/C O—alquil constitui-se em um indicador do primeiro e segundo estágios de decomposição (Baldock et al., 1992). Através deste índice, Quideau et al. (2000) constataram que o segundo estágio de decomposição foi obtido mais brevemente sob *Pinus* que sob *Carvalho*.

Outro índice usado como estimativa de extensão da decomposição da matéria orgânica é a razão C alquil/C O—alquil (Baldock & Preston, 1995; Baldock et al., 1997). Em um estudo com solos florestais, a razão C alquil/C O—alquil aumentou progressivamente da fração liteira em direção a fração tamanho argila (Quideau et al., 2000) o que, segundo os autores, é consistente com o aumento do grau de decomposição. Quideau et al. (2001) sugere também a razão C carbonila/C O—alquil como indicativo do processo de decomposição.

A aplicação da razão C alquil/C O—alquil em solos minerais requer cuidados em sua utilização, haja visto que durante a decomposição biológica, componentes da matéria orgânica adicionada ou produtos metabólicos podem ser seletivamente estabilizados contra o ataque microbiano pela adsorção na superfície dos minerais (Baldock et al., 1997). Estes mesmos autores observaram um aumento no teor de C O—alquil nas frações menores que 2 μm , o que atribuíram à adsorção de metabolitos microbianos ricos em carboidratos na superfície coloidal das argilas.

Deve-se considerar que diferenças no funcionamento do ecossistema também contribuem para a distinção química da MOS e que estas diferenças são mais completamente expressadas nos produtos finais dos processos de decomposição, como a MOS associada com minerais do solo (Quideau et al., 2001). Em função disto, a comparação de índices obtidos em

solos com grandes diferenças climáticas, granulométricas e mineralógicas fica comprometida e não é aconselhável.

A caracterização da MOS associada às frações minerais de Latossolos é escassa. Neste sentido, o objetivo do presente estudo foi caracterizar a MOS presente em diferentes frações de horizontes A de Latossolos do Brasil, bem como caracterizar a mineralogia das frações mais finas ($< 20 \mu\text{m}$) destes Latossolos e constatar possíveis associações MOS—mineral existentes nestas frações.

3.2 Material e métodos

Amostras do horizonte A de oito Latossolos foram obtidas em perfis modais escolhidos por apresentarem diferenças significativas entre si (Tabela 6). Os solos foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) e com o *Revised Legend of the Soil Map of the World* (FAO, 1998; International Society of Soil Science Working Group RB, 1998a, b). A profundidade de coleta variou entre 0-19 e 0-35 cm. Os perfis se encontravam sob quatro tipos de vegetação: 1) campo nativo (LVaf, LVdf-1, LVdf-2, LVdf-3, LVdf-4 e LBd), que no Rio Grande do Sul é constituído predominantemente por *Paspalum ssp.*; 2) floresta amazônica brasileira (LAd), e 3) cerrado (LAW). Todos os solos foram coletados e descritos conforme Lemos e Santos (1996).

O preparo das amostras (secagem, destorroamento e peneiramento a 2 mm), as análises físicas, químicas e a separação da fração argila, além do teor dos óxidos de ferro da fração argila, foram realizados no Laboratório de Química do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As análises mineralógicas foram realizadas no Centro de Agronomia e Veterinária da Universidade de Desenvolvimento do Estado de Santa Catarina (UDESC). A caracterização da MOS solo foi realizada no Instituto de Solos da Universidade Técnica de Munique em Freising-Weihenstephan – Alemanha.

TABELA 6 – Algumas características dos horizontes A dos oito Latossolos.

Local	Classificação	Legenda	Profundidade (cm)	Vegetação	Material de origem	Precipitação média anual (mm)	Temperatura média anual (°C)
Tenente Argolo, RS	Latossolo Vermelho Aluminoférrico (típico heavy clay Rhodic Ferralsol)	LVaf	0-22	Campo Nativo	Basalto	1750	16,7
Augusto Pestana, RS	Latossolo Vermelho Distroférrico típico (heavy clay Rhodic Ferralsol)	LVdf-1	0-23	Campo Nativo	Basalto	1712	19,3
Lagoa Vermelha, RS	Latossolo Vermelho Distroférrico típico (heavy clay Rhodic Ferralsol)	LVdf-2	0-27	Campo Nativo	Basalto	1700	16,0
Passo Fundo, RS	Latossolo Vermelho Distrófico típico – fase argilosa (clayey Rhodic Ferralsol)	LVdf-3	0-33	Campo Nativo	Arenito/ Basalto	1700	17,5
Cruz Alta, RS	Latossolo Vermelho Distrófico típico – fase franco-arenosa (sandy loam Rhodic Ferralsol)	LVdf-4	0-35	Campo Nativo	Arenito	1700	18,4
Vacaria, RS	Latossolo Bruno Distrófico húmico (Humic Ferralsol)	LBd	0-30	Campo Nativo	Basalto	1700	15,2
Manaus, AM	Latossolo Amarelo Distrófico (Xanthic Ferralsol)	LAd	0-20	Floresta Tropical	Sedimentos argilosos	2503	25,0
Planaltina, DF	Latossolo Amarelo Ácrico (Geric Ferralsol)	LAW	0-19	Cerrado	Sedimentos argilosos	1500	20,0

Kämpf & Schwertmann (1983), Secretaria de Agricultura do estado do RS e EMBRAPA.

3.2.1 Análises físicas e químicas

A determinação da composição granulométrica (areia, silte e argila) foi realizada após dispersão das amostras com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitação mecânica por 2 horas. A fração areia foi separada por tamisagem úmida em peneira com malha de 0,053mm. A fração argila foi determinada pelo método da pipeta e o silte calculado por diferença (EMBRAPA, 1997).

O teor de ferro total (Fe_t) das amostras foi determinado no extrato obtido por digestão ácida com HCl 6 mol L⁻¹ a quente (Dick & Kämpf, 1988). O teor de ferro constituinte dos óxidos de ferro pedogênicos totais (Fe_d) foi determinado no extrato obtido pela extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a 80°C (Mehra & Jackson, 1960) e o teor de ferro dos óxidos de baixa cristalinidade (Fe_o) foi determinado no extrato obtido por solução ácida de oxalato de amônio no escuro (Schwertmann, 1964).

3.2.2 Análises mineralógicas

A caracterização mineralógica foi realizada nas frações silte, argila grossa e argila fina obtidas pelo fracionamento físico (descrito posteriormente). O teor dos óxidos de ferro nestas frações foi obtida através de tratamento com solução de NaOH 5 mol L⁻¹ fervente (Kämpf & Schwertmann, 1982).

A difratometria de raios-X (DRX) da fração óxidos de ferro concentrada em pó foi realizada em um equipamento PHILIPS PW 1830, com tubo de cobre em voltagem de 35 kV e corrente de 25 mA. As amostras foram irradiadas no intervalo de 18° a 47°2θ com velocidade de varredura de 0,03°/5 segundos. A relação goethita/(goethita+hematita) (Gt/(Gt+Hm)) foi determinada segundo metodologia descrita por Almeida et al. (2000).

As áreas dos reflexos da goethita no plano 110 e da hematita no plano 012, previamente selecionados, foram obtidas utilizando-se o software APD (Phillips Analytical X-ray Almelo, 1995). Como a intensidade do reflexo da hematita corresponde a 30% da intensidade do reflexo da goethita nos planos indicados, multiplicou-se a área do reflexo da goethita por 0,3.

A área superficial específica (ASE) da goethita foi obtida pela equação de Schulze & Schwertmann (1984), estabelecida para goethitas sintéticas:

$$ASE_{Gt} = (1049/DMC_{Gt100}) - 5$$

onde DMC_{Gt100} é a dimensão média do cristalito perpendicular ao plano 100 da goethita, o qual é obtido através da equação proposta por Kämpf (1981):

$$DMC_{Gt100} = DMC_{Gt110} \times 0,42$$

A ASE da hematita foi obtida considerando uma forma cilíndrica para os cristais, de raio $r = DMC_{Hm110} \times 0,71/2$, altura $h = DMC_{Hm012} \times 0,59$ e densidade $d = 5,26 \text{ kg L}^{-1}$, proposta por Kämpf (1981):

$$ASE_{Hm} = 2 \times (r + h) \times 10^3 / r \times h \times d$$

A dimensão média do cristalito (DMC) da goethita, perpendiculares aos planos 110 e 111; e da hematita, perpendiculares aos planos 012 e 110, foram obtidos pela largura a meia altura (LMA), empregando-se a equação de Scherrer (Klug e Alexander, 1954), sendo corrigido o efeito instrumental, utilizando o reflexo do mineral padrão (quartzo):

$$DMC_{hkl} = (K \times \lambda \times 57,3) / (\beta \times \cos \theta)$$

onde, o fator K é uma constante e refere-se a cristalinidade ($K = 0,9$); λ é o comprimento de onda da radiação utilizada; 57,3 é o fator de conversão de graus em radianos; β é a diferença entre a largura a meia altura do mineral considerado e a largura a meia altura do mineral padrão; θ é o ângulo de Bragg obtido pela posição do reflexo (em $2^\circ\theta$) no plano hkl, dividido por 2.

A substituição isomórfica de ferro por alumínio da goethita foi calculada pela equação proposta por Schulze (1984):

$$\text{Al (mol mol}^{-1}\text{)} = 17,30 - 5,72c$$

onde: $c = 1/(1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{1/2}$, sendo d_{111} e d_{110} os espaçamentos basais (nm) da goethita nos planos 111 e 110, respectivamente.

A substituição isomórfica de ferro por alumínio da hematita foi calculada pela equação proposta por Schwertmann et al. (1979):

$$\text{Al (mol mol}^{-1}\text{)} = 31,09 - (6,17c)$$

onde: $c = d_{110} \times 2$, sendo d_{110} o espaçamento basal (nm) da hematita no plano 110.

3.2.3 Caracterização da matéria orgânica do solo

3.2.3.1 Fracionamento físico do solo

A metodologia descrita a seguir foi adaptada de Christensen (1992; 2000) e Shang & Tiessen (1997; 1998) (Apêndice 4).

Uma amostra de 30,000 g de solo da fração terra fina seca ao ar foi transferida para frasco plástico de 250 mL, onde foram adicionados 120 mL de Politungstato de Sódio ($\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; $d = 1,8 \text{ g cm}^{-3}$). Após fechamento do frasco, a amostra foi agitada manualmente por 5 vezes, conforme sugerido por Golchin et al. (1994). Posteriormente o frasco foi conduzido à centrifugação por 15 minutos a 3500 rpm. O sobrenadante foi peneirado (malha 20 μm), onde foi coletada a matéria orgânica leve livre (MOL). Este procedimento foi repetido uma vez. Após a extração da MOL, foi removido o excesso de politungstato de sódio do solo, adicionando-se à amostra 200 mL de água destilada. A amostra foi agitada manualmente até o solo dispersar nesta solução, e centrifugou-se a suspensão por 1 hora a 2000 rpm. Posteriormente o sobrenadante foi descartado. Este procedimento foi repetido uma vez.

A seguir, a amostra foi transferida para um copo de vidro de parede dupla, entre as quais passa água gelada corrente para evitar aquecimento, e

foram adicionados 100 mL de água destilada. Este sistema foi submetido ao tratamento em um ultrasonicador Branson Sonifier 250 (Branson, CT, USA) com 200 W de saída no conversor, equipado com sonda de titânio (12,5 mm de diâmetro), onde se aplicou uma energia de 450 J mL^{-1} , previamente calibrada seguindo o procedimento sugerido por Schmidt et al. (1999). Após a sonificação, o solo foi conduzido a um conjunto de duas peneiras, 200 e $20 \mu\text{m}$, onde foram obtidas por peneiramento úmido, respectivamente, as frações areia grossa e areia fina. As frações silte ($20\text{-}2 \mu\text{m}$), argila grossa ($2\text{-}0,2 \mu\text{m}$) e argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$), dispersas no sobrenadante, foram então separadas por centrifugação, conforme procedimento sugerido por Jackson (1956). A fração argila fina foi floculada com cloreto de magnésio e sifonado o sobrenadante. Todas frações obtidas foram secadas em estufa com circulação forçada de ar a uma temperatura de 35°C .

3.2.3.2 Concentração da matéria orgânica do solo

Visando uma maior qualidade do sinal dos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) (descrito mais adiante), optou-se pela concentração da matéria orgânica do solo com ácido fluorídrico (HF) 10% (v/v), conforme Schmidt et al. (1997). Utilizaram-se aproximadamente 20 gramas das frações silte, argila grossa e argila fina para concentração da matéria orgânica, fazendo-se o tratamento com 50 mL de HF 10% (v/v). A suspensão foi agitada por 2 horas, e após centrifugação (3500 rpm por 15') retirou-se o sobrenadante que foi desprezado. Este procedimento foi repetido por oito vezes. As amostras tratadas foram lavadas por três vezes com água destilada para remoção do HF residual e liofilizadas (-60°C e pressão de ar 8 Pa).

3.2.3.3 Determinação do teor de C e de N

Os teores de C orgânico e N total foram determinados por combustão seca, em duplicata, utilizando-se um analisador Elementar Vario EL (com nível mínimo de detecção de C e N: $0,1 \pm 0,3 \text{ g kg}^{-1}$).

3.2.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{13}C no estado sólido (RMN ^{13}C CP/MAS)

Os espectros de RMN ^{13}C CP/MAS foram obtidos em um Bruker DSX 200 (Karlsruhe, Germany) operando a uma frequência de 50,3 MHz usando rotores de zircônio de 7 mm OD com KEL-F-caps. A técnica da polarização cruzada com ângulo mágico de spin (CP/MAS) foi aplicada (Schaefer & Stejskal, 1976). Durante o ângulo mágico de spin, o rotor estava a 6.8 kHz. Os deslocamentos químicos do ^{13}C foram referenciados ao tetrametilsilano. Os espectros foram plotados entre -100 e 300 ppm.

Para a obtenção dos dados semiquantitativos, os espectros foram subdivididos através da integração das áreas das regiões por tipo de carbono (Kögel-Knabner, 1997; Randall et al., 1995): C carbonílico (220-160 ppm), C aromático_(COR ou CNR) (160-140 ppm), C aromático_(C-H) (140-110 ppm), C anomérico (110-90 ppm), C carboidrato (90-60 ppm), C metoxil (60-45 ppm), C metileno (45-25 ppm) e C metil (25-0 ppm). Estes tipos de carbono foram agrupados nos quatro grande grupos de carbono da matéria orgânica (Schmidt et al., 1997; Kögel-Knabner, 1997): C carbonílico (220-160 ppm), C aromático (160-110 ppm), C O—alquil (110-45 ppm) e C alquil (45-0 ppm).

Devido a sua relação com o estágio de decomposição/humificação da matéria orgânica do solo (Stevenson, 1994; Baldock et al., 1997; Kögel-Knabner, 1997), foram monitoradas as variações das razões sugeridas por Quideau et al. (2000): C alquil/C O—alquil (razão A/O—A)(45-0 ppm/115-45 ppm) e C aromático/C O—alquil (razão Arom./O—A)(165-115 ppm/115-45 ppm) entre as frações para cada solo.

3.2.4 Cálculo da área superficial específica total dos óxidos de ferro

Inicialmente foi calculada a massa molar da hematita (Hm) e da goethita (Gt) presentes nas frações silte, argila grossa e argila fina, segundo as equações:

$$M_{Hm} = [Fe \times 2 \times (1 - sub_{Hm})] + [(Al \times 2 \times sub_{Hm}) + (O \times 3)]$$

$$M_{Gt} = [Fe \times (1 - sub_{Gt})] + [(Al \times sub_{Gt}) + (O \times 2) + H]$$

onde: M_{Hm} é a massa molar da Hm; M_{Gt} é a massa molar da goethita; Fe é a massa molar do elemento ferro ($55,84 \text{ g mol}^{-1}$); Al é a massa molar do elemento alumínio ($26,98 \text{ g mol}^{-1}$); O é massa molar do elemento oxigênio ($15,999 \text{ g mol}^{-1}$); H é massa molar do elemento hidrogênio ($1,0079 \text{ g mol}^{-1}$); sub_{Hm} é a substituição de Al^{3+} na hematita (mol mol^{-1}) obtida por difração de raio X e sub_{Gt} é a substituição de Al^{3+} na goethita (mol mol^{-1}) obtida por difração de raio X.

Posteriormente foi calculada a massa de ferro por mol de Hm e Gt, através das seguintes equações:

$$M_{Fe_{Hm}} = [M_{Hm} / [Fe \times 2 \times (1 - sub_{Hm})]]$$

$$M_{Fe_{Gt}} = [M_{Gt} / [Fe \times (1 - sub_{Gt})]]$$

onde: $M_{Fe_{Hm}}$ é a massa de ferro por unidade de massa de hematita; $M_{Fe_{Gt}}$ é a massa de Fe por unidade de massa de goethita.

A seguir, foi calculada a quantidade de ferro presente nos óxidos de ferro de alta cristalinidade Gt e Hm (Fe_c) subtraindo-se o teor de ferro obtido por extração com oxalato de amônio (g kg^{-1}) do teor de ferro obtido por extração com ditionito da amostra (g kg^{-1}).

A quantidade de ferro presente na Hm e na Gt, foi calculada através das equações que se seguem:

$$Fe_{Hm} (\text{g kg}^{-1}) = Fe_c \times [1 - (\text{razão Gt}/(\text{Gt}+\text{Hm}))]$$

$$Fe_{Gt} (\text{g kg}^{-1}) = Fe_c \times (\text{razão Gt}/(\text{Gt}+\text{Hm}))$$

onde: Fe_{Hm} é a quantidade do ferro cristalino contido na Hm; Fe_{Gt} é a quantidade de ferro cristalino contido na Gt; razão $Gt/(Gt+Hm)$ obtida por difração de raio x.

Posteriormente foi obtida a quantidade total de Hm (Hm_{total}) e Gt (Gt_{total}) presente na amostra, através das seguintes equações:

$$Hm_{total} \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = Fe_{Hm} \times \text{Massa Molar}_{Hm}$$

$$Gt_{total} \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = Fe_{Gt} \times \text{Massa Molar}_{Gt}$$

A área de superfície total contida na Hm e Gt da amostra foi calculada pelas equações:

$$ASE \text{ Hm}_{total} \text{ (m}^2 \text{ kg}^{-1}\text{)} = Hm_{total} \times ASE_{Hm}$$

$$ASE \text{ Gt}_{total} \text{ (m}^2 \text{ kg}^{-1}\text{)} = Gt_{total} \times ASE_{Gt}$$

onde: $ASE \text{ Hm}_{total}$ é a área superficial total presente nas hematitas por kg da amostra; $ASE \text{ Gt}_{total}$ é a área superficial total presente nas goethitas por kg da amostra; ASE_{Hm} é a área superficial da Hm ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) obtido por difração de raios-X; e ASE_{Gt} é a área superficial da Gt ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) obtida por difração de raios-X.

A área superficial total dos óxidos de ferro ($ASE_{ox,Fe}$) ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$) foi obtida pelo somatório de $ASE \text{ Hm}_{total}$ e $ASE \text{ Gt}_{total}$. Por fim, calculou-se a área superficial dos óxidos presente na fração em análise, pela seguinte equação:

$$ASE_{ox.fração} = ASE_{ox,Fe} \times (\text{massa}_{fração} / 1000)$$

onde: $ASE_{ox.fração}$ é a área superficial (m^2) atribuída aos óxidos de ferro presentes na fração analisada; $\text{massa}_{fração}$ é a massa da fração analisada (g kg^{-1}) dentro da massa total do solo analisado.

3.2.5 Cálculo do teor total dos grupos funcionais da matéria orgânica, determinados por RMN ^{13}C CP/MAS, nas frações físicas menores que 20 μm

A quantidade de um dado grupo funcional da matéria orgânica presente numa dada fração granulométrica foi obtida através da seguinte equação:

$$\text{GF}_{\text{quant.}} = [(\% \text{GF} / 100) \times \text{C} \times (\text{massa}_{\text{fração}} / 1000)]$$

onde: $\text{GF}_{\text{quant.}}$ é a quantidade do grupo funcional; %GF é o percentual da área de integração do grupo funcional determinado por RMN ^{13}C CP/MAS e C é o teor de C (g kg^{-1}) contido na fração que está sendo analisada; $\text{massa}_{\text{fração}}$ é a quantidade de silte ou argila grossa ou argila fina recuperados durante o fracionamento físico (g kg^{-1}).

3.2.6 Análises complementares

As amostras foram analisadas quanto ao pH em água ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), pH em cloreto de potássio (pH_{KCl}), H^+ + Al^{3+} seguindo a metodologia proposta por EMBRAPA (1997). Adicionalmente foram determinados os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} por espectroscopia de absorção atômica, os teores de K^+ e Na^+ por fotometria de chama, o teor de fósforo assimilável por espectrofotometria e o teor de Al^{3+} por titulação, seguindo a metodologia proposta por Tedesco et al. (1995). De posse destes resultados foram calculados a soma de bases, capacidade de troca de cátions e porcentagem de saturação de bases (EMBRAPA, 1997).

3.2.7 Análises estatísticas

As relações entre os vários parâmetros foram avaliadas pelos coeficientes de determinação (r^2) de equações lineares e polinomiais.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Características gerais dos solos

Os solos estudados apresentaram diferenças texturais acentuadas (Figura 8), sendo que os teores de argila determinados pelo método da pipeta ($\text{argila}_{\text{pipeta}}$) variaram entre 203 e 633 g kg^{-1} , estando de acordo com os limites de 150 e 800 g kg^{-1} de argila usualmente encontrados para Latossolos (Adámoli et al., 1985). O teor de areia quantificado pelo método químico tradicional ($\text{areia}_{\text{pipeta}}$), variou entre 46 e 733 g kg^{-1} , e constitui uma fração muito estável, que em ambientes tropicais e subtropicais é formada predominantemente por quartzo (Klamt & Van Reeuwijk, 2000). A classificação textural destes solos variou entre franco argilo arenosa e muito argilosa.

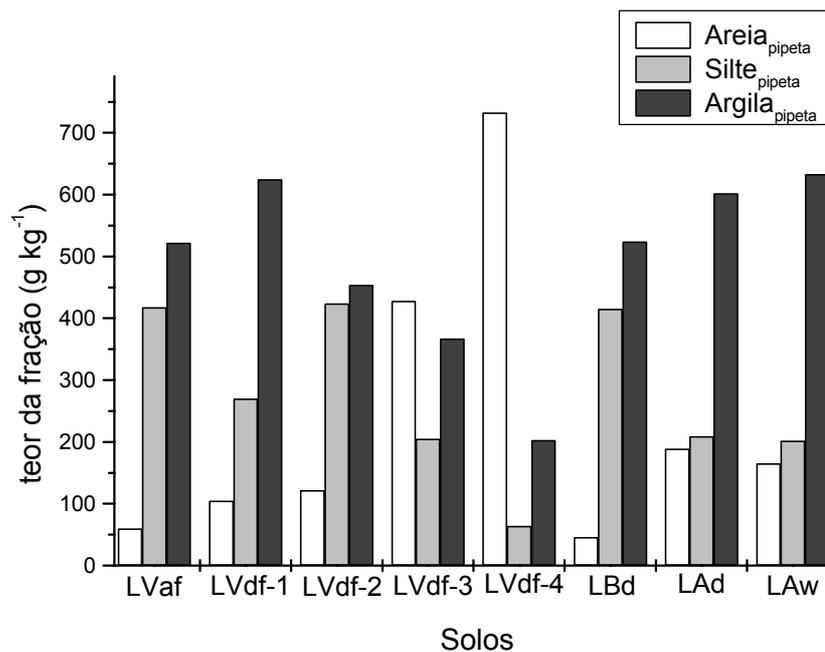


FIGURA 8 – Distribuição granulométrica (< 2 mm) de oito Latossolos brasileiros, obtida por dispersão química padrão (método da pipeta).

Os teores de silte determinados pelo método da pipeta ($\text{silte}_{\text{pipeta}}$), variaram entre 64 e 424 g kg^{-1} , o que conflita com o critério aceito para Latossolos, que estabelece que o teor de silte deve apresentar-se

relativamente constante quaisquer que sejam as combinações entre argila e areia, situando-se entre 100 e 200 g kg⁻¹ (Adámoli et al.,1985), ou apresentando valores de silte inferiores a 150 g kg⁻¹ e a relação silte/argila inferior a 0,7 (Vieira, 1981). Os altos valores de silte encontrados podem ser devidos à presença de microagregados de argila cimentados por óxidos de ferro, resistentes ao tratamento de dispersão recomendado por EMBRAPA (1997), formando falsos grãos de areia (pseudo-areia) e falsos grãos de silte (pseudo-silte), o que já foi constatado em estudos anteriores (Moura Filho & Buol, 1976; Ferreira et al., 1999; Donagemma, 2000).

A relação silte/argila variou entre 0,32 e 0,93 para os solos deste estudo, sendo semelhante para os solos LVdf-4, LAd e LAw ($0,33 \pm 0,02$) (Figura 9). Esta relação tem sido usada como índice de intemperismo e parâmetro para classificação do solo (EMBRAPA, 1999; Klamt & Van Reeuwijk, 2000), onde solos com relação silte/argila < 0,15 são considerados altamente intemperizados (Young, 1976). Entretanto, os valores obtidos no presente estudo estão acima deste limite, o que pode ser devido à dispersão incompleta de partículas de tamanho argila. Comportamento semelhante também foi observado por Carvalho Junior (2000), que encontrou valores superiores a 0,4 para alguns Latossolos. Quanto à influência da mineralogia, Donagemma (2000) observou que os valores de silte mais elevados ocorreram nos solos mais oxídicos e os valores menores nos solos mais caulíníficos. Segundo este autor, microagregados de argila cimentados por óxidos de ferro foram quantificados como silte.

No presente estudo, ainda que não tenham sido obtidas correlações estatisticamente significativas entre os teores de Fe_d e relação silte/argila, os maiores valores para esta razão (> 0,70) foram obtidos nos solos em que o teor de Fe_d foi superior a 40 g kg⁻¹.

Com base nos resultados obtidos e nas referências apresentadas, observa-se que o método tradicional de dispersão não conseguiu individualizar totalmente as partículas de argila, fazendo com que elas fossem quantificadas como silte (pseudo-silte) ou areia (pseudo-areia). A ocorrência deste fenômeno foi verificada em Latossolos, apesar do aumento da concentração do

dispersante e do tempo de contato da amostra com a solução (Carvalho Junior, 2000).

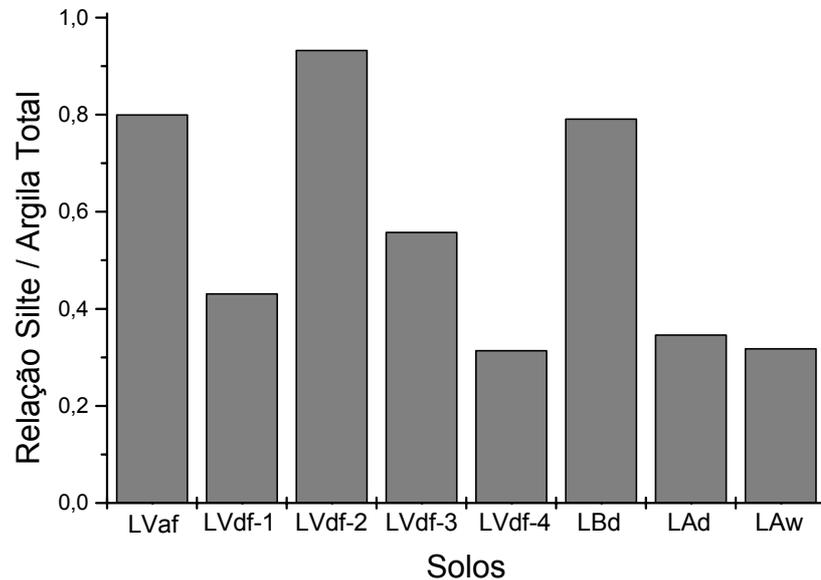


FIGURA 9 – Relação entre o teor de silte e o teor de argila total, obtidos por dispersão química padrão (método da pipeta), nos horizontes A de oito Latossolos brasileiros.

Alto teor de silte também foi encontrado em quatro perfis oxídicos originários de diferentes países (Klamt & Van Reeuwijk, 2000), o que foi atribuído à forte agregação das partículas e à ineficiência da dispersão dos métodos utilizados. A partir da utilização de agentes especiais de dispersão sob condições específicas, Uehara (1979) obteve um aumento substancial do teor de argila em todos os horizontes de Latossolos, que anteriormente foram quantificadas como silte.

O tempo de sedimentação das amostras para coleta da alíquota de argila e silte pode também contribuir para a superestimação das frações mais grosseiras. Solos mais ricos em óxidos de ferro apresentam altos valores de densidade de partícula, chegando a atingir $4,0 \text{ g cm}^{-3}$ (Carvalho Junior, 2000), sendo que para a hematita constatou-se uma densidade de $5,26 \text{ g cm}^{-3}$ (Schwertmann & Kämpf, 1985). No método proposto pela EMBRAPA (1997), o tempo de sedimentação, seguindo a lei de Stokes, considera uma densidade de partícula média de $2,65 \text{ g cm}^{-3}$, o que pode levar a obtenção de menores

teores de argila na análise textural em solos mais oxídicos. Ao diminuir o tempo de sedimentação de Latossolos com densidade de partícula maior que $2,65 \text{ g cm}^{-3}$, obteve-se um aumento na quantificação da fração argila (Donagemma, 2000).

Os solos estudados apresentaram valor de pH ácido, tanto em água como em solução de KCl (Tabela 7). Estes valores estão de acordo com um estudo de uma população de 40 Latossolos, onde 80% dos valores de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ estavam abaixo de 5,7 (Klamt & Van Reeuwijk, 2000). O valor de ΔpH foi negativo ($-0,1 \leq \Delta\text{pH} \leq -1,0$), indicando que estes solos apresentam carga líquida de superfície negativa (Tabela 7). Este fenômeno deve-se, provavelmente, ao fato de as cargas negativas do complexo orgânico serem suficientemente altas para contrabalançar possíveis cargas positivas, resultantes da fração mineral desses solos (Sposito, 1989).

TABELA 7 – Algumas características químicas dos horizontes A dos oito Latossolos.

Solo	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}	ΔpH	Al	CTC	Saturação de
				(cmol _c kg ⁻¹)		Bases (%)
LVaf	4,7	4,1	- 0,6	1,7	9,5	44,1
LVdf-1	4,8	4,0	- 0,8	2,4	5,7	30,1
LVdf-2	5,2	4,4	- 0,8	0,7	9,2	47,7
LVdf-3	4,8	4,0	- 0,8	3,4	5,6	20,7
LVdf-4	5,1	4,1	- 1,0	1,3	2,4	23,9
LBd	4,7	4,0	- 0,7	2,4	6,6	26,9
LAd	3,4	3,3	- 0,1	4,8	7,3	10,4
LAW	4,8	4,2	- 0,6	0,7	1,1	6,0

O baixo pH destes solos é reflexo do seu elevado grau de intemperização (Raj & Peech, 1972; Keng & Uehara, 1974; Sanchez, 1976; Uehara, 1979; Bowden et al., 1980; Uehara & Gillman, 1980). Esta condição faz com que elementos nutritivos essenciais tornem-se deficientes dada à intensa lixiviação (Vieira et al., 1988).

De maneira geral, os valores baixos de CTC e de saturação de bases (Tabela 7), confirmam a tendência de empobrecimento dos Latossolos extensivamente observada por outros autores (Resende, 1976; Camargo et al., 1987; Curi & Franzmeier, 1987; Ker, 1997; Carvalho Junior, 2000). Os solos estudados são compostos predominantemente por caulinita e óxidos, o que explica a baixa CTC encontrada ($1,1 \leq \text{CTC} \leq 9,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$). Para Latossolos do Brasil Central também foram obtidos valores muito baixos de CTC, o que foi relacionado à ocorrência de teores abundantes de óxidos de ferro e de alumínio e à elevada acidez desses solos, determinando a baixa atividade da matéria orgânica (Macedo, 1986; 1996).

Não se encontrou correlações significativas entre CTC e teor de C e entre CTC e o teor de argila ($r = 0,46$). Isto diverge do observado em estudo anterior, onde foi encontrada alta correlação entre CTC_{solo} e o teor de C orgânico para 40 amostras de horizontes A e B de Latossolos estudados ($r = 0,66$), ao que os autores atribuíram a uma significativa contribuição da matéria orgânica para a CTC (Klamt & Van Reeuwijk, 2000).

O teor de ferro total apresentou intervalo de variação entre 25 e 151 g kg^{-1} (Tabela 8), estando este elemento contido principalmente nos óxidos de ferro pedogênicos e pouco como óxido de ferro de baixa cristalinidade ($0,02 \leq \text{Fe}_o/\text{Fe}_d \leq 0,26$). A presença de grande parte de ferro nos óxidos (entre 27 e 88%), é o comportamento esperado para Latossolos (Oliveira et al., 1992). O baixo teor de Fe_o e a baixa relação Fe_o/Fe_d caracterizam a natureza cristalina destes óxidos de ferro, sendo o que normalmente se apresenta para os Latossolos.

O teor de C variou de baixo a alto ($6,4 < \text{C} < 71,1 \text{ g kg}^{-1}$) (Tabela 8). A quantidade de N presente nos solos também apresentou ampla variação ($0,5 < \text{N} < 4,9 \text{ g kg}^{-1}$), sendo que a relação C/N oscilou em torno de $13,6 \pm 1,4$. Valores de relação C/N de 10 a 12 são usualmente observados para solos sob vegetação nativa (Stevenson, 1994; Sparks, 1995).

Foram testadas correlações entre o teor de Fe_d e a razão Fe_o/Fe_d em relação aos seguintes parâmetros: Δ_{pH} , teor de C, teor de N e relação C/N. Em nenhum dos casos foram obtidos resultados estatisticamente significativos.

TABELA 8 – Teores de ferro, carbono e nitrogênio dos horizontes A dos oito Latossolos estudados.

Solo	Teor de Ferro			Teor de carbono	Teor de nitrogênio	Fe _o	Fe _d	C/N
	Total	Ditionito	Oxalato			—	—	
	----- mg g ⁻¹ -----			----- g kg ⁻¹ -----		Fe _d	Fe _t	
LVaf	114,9	101,1	4,3	0,04	2,2	0,04	0,88	13,8
LVdf-1	114,0	97,6	2,4	22,5	1,8	0,02	0,86	12,5
LVdf-2	151,1	108,4	4,9	32,6	2,4	0,05	0,72	13,6
LVdf-3	48,6	43,3	1,7	19,6	1,5	0,04	0,89	13,1
LVdf-4	30,5	10,2	0,8	6,4	0,5	0,08	0,33	12,8
LBd	148,5	90,5	3,1	35,1	2,8	0,03	0,61	12,5
LAd	25,0	13,7	3,5	71,1	4,9	0,26	0,55	14,5
LAW	59,1	32,5	1,2	25,7	1,6	0,04	0,55	16,1

3.3.2 Compartimentos da matéria orgânica separados fisicamente

3.3.2.1 Matéria orgânica leve livre (MOL)

A quantidade de MOL encontrada nos solos estudados, exceção feita ao LAd, foi baixa ($< 11,2 \text{ g kg}^{-1}$) (Tabela 9). Os valores encontrados situaram-se no intervalo obtido por Janzen et al. (1992), para a MOL de amostras de experimentos de rotação de culturas de longo tempo no Canadá. O alto valor de $73,3 \text{ g kg}^{-1}$ obtido para o LAd (solo da Amazônia), justifica-se por sua localização sob uma vegetação de floresta tropical (Tabela 6).

A MOL, embora represente apenas uma pequena fração do total do solo (em geral menor que 11 g kg^{-1}), representa importante reserva de C e N, devido às elevadas concentrações obtidas destes elementos ($216 \text{ g kg}^{-1} \leq \text{C} \leq 358 \text{ g kg}^{-1}$ e $8,3 \text{ g kg}^{-1} \leq \text{N} \leq 16,2 \text{ g kg}^{-1}$). Nos solos sob campo nativo (LVdf's, LVaf e LBd), a MOL representa uma considerável parcela do C total ($5,1 \pm 1,1\%$) e N total ($2,4 \pm 0,5\%$) presentes nestes solos, ainda que ocorra em baixas quantidades ($< 7,1 \text{ g kg}^{-1}$ de solo). No solo sob vegetação de cerrado, a MOL conteve mais C e N total do solo do que os solos sob campo nativo. No

solo sob vegetação de floresta (LAd), o teor de C e N presentes nesta fração foi ainda mais significativa (35,1% do C total e 25,7% do N total). Exceção feita ao solo LAd, a parcela de C e N total do solo atribuída a MOL, está de acordo com os valores máximos de 17% do C e 12% do N do solo, obtidos por Janzen et al. (1992).

TABELA 9 – Distribuição da quantidade e teores de C e N da matéria orgânica leve livre.

Solo	Matéria seca	C	N	C	N	C/N
	- g kg ⁻¹ do solo -	--- % do total ---		----- g kg ⁻¹ -----		
LVaf	6,7	6,39	3,01	286,8	10,6	27,1
LVdf-1	3,2	4,53	2,15	261,2	10,0	26,1
LVdf-2	7,1	5,34	2,34	251,4	8,3	30,3
LVdf-3	4,0	6,09	2,75	272,9	8,8	31,0
LVdf-4	1,6	4,83	2,69	215,7	10,1	21,4
LBd	4,1	3,45	1,58	267,0	9,5	28,1
LAd	73,3	35,08	25,68	357,8	16,2	22,1
LAW	11,2	14,01	6,49	340,0	8,3	41,0

Neste estudo obteve-se ainda uma relação C/N na MOL variando entre 21 e 41, ao passo que Janzen et al. (1992) obteve variação para C/N entre 15 e 32 em solos do Canadá. Observando-se a relação C/N da MOL, pode-se inferir, exceção feita ao solo LAW, que esta se constitui em fonte potencial de N para o crescimento microbiano devido a sua relação C/N ser menor do que 28, que é o valor comumente aceito como de equilíbrio para crescimento de microrganismos.

O solo LAW encontra-se sob vegetação de cerrado, que não contribui para a incorporação de grandes quantidades de material vegetal. Entretanto, o teor de MOL foi de 11,2 g kg⁻¹, o que possivelmente se justifica pela elevada relação C/N (41,0) deste material, que dificulta sobremaneira sua degradação pela microbiota do solo. No solo LAd, a alta quantidade de C na MOL pode resultar em alta incorporação de matéria orgânica nos

compartimentos mais estáveis da MOS, contribuindo para a formação de agregados (Lehman et al., 2001).

3.3.2.2 Frações areia grossa e areia fina obtidas por sonicação a 450 J mL⁻¹

Os solos apresentaram uma ampla distribuição das frações areia obtidas por sonicação a 450 J mL⁻¹ ($100 \text{ g kg}^{-1} \leq \text{areia total}_{\text{ultrasom}} \leq 755 \text{ g kg}^{-1}$) (Figura 10). Estas, por constituírem uma característica intrínseca destes solos (Tabela 6).

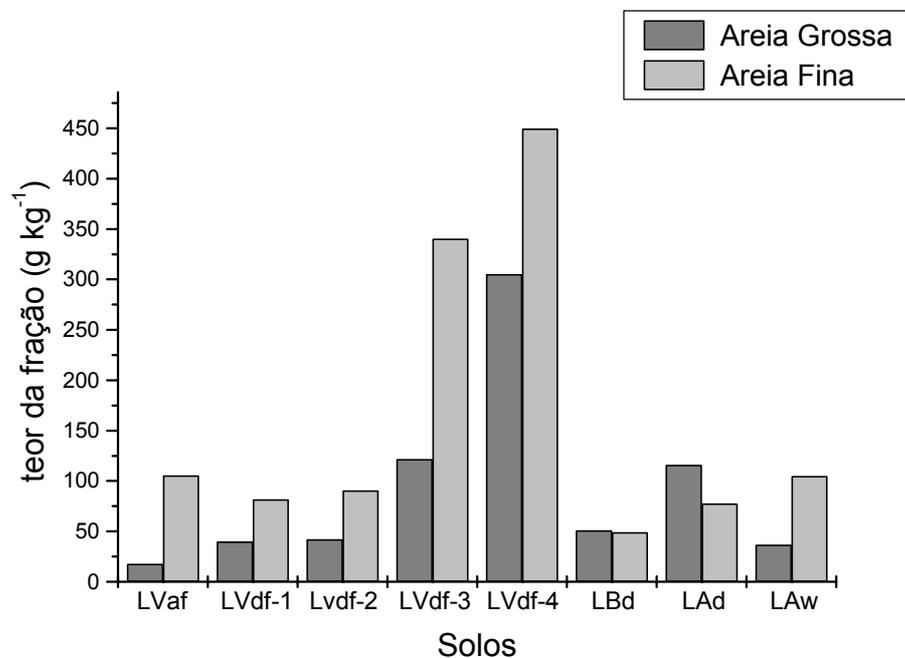


FIGURA 10 – Distribuição das frações areias obtidas por sonicação nos oito solos estudados.

O teor de C e N nas frações tamanho areia (Tabela 10) foi inferior à encontrada na MOL (Tabela 9). Estes valores, entretanto não podem ser diretamente comparados, devido à presença de fração mineral nas amostras das areias, o que ocasiona a diluição da matéria orgânica presente nesta fração. No entanto, Guggenberger & Zech (1999) encontraram indícios da presença de silte e argila aderida a MOL.

TABELA 10 – Porcentagem e teor do C e N total e relação C/N nas frações areia grossa e areia fina obtidas por sonicação nos oito solos.

Solo	C	N	C	N	C/N
	----- % do total -----		----- g kg ⁻¹ -----		
----- Areia Grossa (2000-200 µm) -----					
LVaf	0,7	0,5	12,6	0,7	18,0
LVdf-1	0,6	0,3	3,0	0,1	30,0
LVdf-2	1,0	0,8	8,3	0,5	16,6
LVdf-3	0,7	ND*	1,0	ND	ND
LVdf-4	ND	ND	ND	ND	ND
LBd	1,6	1,0	10,2	0,5	20,4
LAd	0,9	0,7	6,0	0,3	20,0
LAW	0,9	0,8	6,6	0,3	22,0
----- Areia Fina (200-20 µm) -----					
LVaf	8,0	6,7	22,9	1,5	15,3
LVdf-1	3,5	2,2	8,1	0,4	20,3
LVdf-2	4,3	2,9	15,7	0,8	19,6
LVdf-3	1,7	2,6	0,9	0,1	9,0
LVdf-4	ND	ND	ND	ND	ND
LBd	3,1	2,8	20,3	1,4	14,5
LAd	7,0	6,1	67,8	3,6	18,8
LAW	4,0	2,9	10,3	0,4	25,8

* Não detectado.

Em relação ao total do solo, a quantidade de C na areia grossa foi inferior a 1,6% e a quantidade de N foi inferior a 1,0%. Já na areia fina, as quantidades foram superiores, sendo de até 8,0% para o C e de até 6,7% para o N.

Em solos altamente intemperizados como os Latossolos, a fração mineral não possui carbono em sua composição, possibilitando comparações entre a natureza da matéria orgânica presente na MOL e nas areias através da relação C/N. Observa-se que a relação C/N variou entre 21,4 e 41,0 para a

MOL (Tabela 9), entre 16,7 e 30,0 para a areia grossa e entre 9,0 e 25,8 para a areia fina (Tabela 10). Estes resultados sugerem que, partindo-se das frações mais grosseiras para as mais finas, ocorreu um enriquecimento relativo em nitrogênio à medida que diminuiu o tamanho das partículas.

Na fração da MOS associada ao tamanho areia foram obtidos 28 e 11% de C e N total, respectivamente, em um solo sob sistemas de cultura com milho e leguminosas (Barrios et al., 1996). Já em solos norte americanos sob plantio direto, 25% do C total do solo e 12% do N total do nestas frações (Cambardela & Elliott, 1992). Watson & Parsons (1974), por outro lado, obtiveram valores de N-total próximos a zero nas frações areia. As diferenças destes trabalhos em relação ao presente estudo podem ser devido aos diferentes aportes de material orgânico, bem como as diferentes taxas de decomposição. Estes fatores, por sua vez, dependem diretamente do clima.

3.3.2.3 Frações silte, argila grossa e argila fina obtidas por sonicação a 450 J mL⁻¹

Os teores de silte ($\text{silte}_{\text{ultrasom}}$) e de argila total ($\text{argila}_{\text{ultrasom}}$) obtidos por sonicação apresentaram grande variação entre os solos estudados (Figura 11). A fração $\text{silte}_{\text{ultrasom}}$ variou de 54 a 412 g kg⁻¹, a fração $\text{argila grossa}_{\text{ultrasom}}$ de 75 a 384 g kg⁻¹ e a fração $\text{argila fina}_{\text{ultrasom}}$ de 113 a 408 g kg⁻¹.

Os solos foram submetidos à dispersão pelo método da pipeta (EMBRAPA, 1997) e pela sonicação da amostra em suspensão. Comparações entre as frações granulométricas obtidas pelos dois métodos são possíveis apenas para a argila total, haja visto que as frações silte e areia apresentaram limites de tamanho de partículas distintos entre as duas metodologias empregadas. Excetuando-se os solos LVaf e LVdf-4, o teor de argila obtido por sonicação ($\text{argila}_{\text{ultrasom}}$) foi de 2 a 25% superior ao teor de $\text{argila}_{\text{pipeta}}$ (Apêndice 5). Naqueles dois solos, o teor de $\text{argila}_{\text{ultrasom}}$ foi até 13% menor que o teor de $\text{argila}_{\text{pipeta}}$, sugerindo que nestas amostras a energia de sonicação foi insuficiente para dispersão total dos agregados. Em um Latossolo de Uberlândia foram obtidos, após sonicação a 1500 J mL⁻¹, 25% de agregados de

argila e 10% de argila dispersa, em oposição a 70% de argila obtida pela dispersão química (Amelung & Zech, 1996). Os autores sugerem que a dispersão por sonicação foi incompleta e que cerca da metade do teor de argila total ainda formava estruturas de pseudo-silte ($> 2 \mu\text{m}$). Isto demonstra que a energia de sonicação adequada para dispersão total de cada solo requer calibração específica.

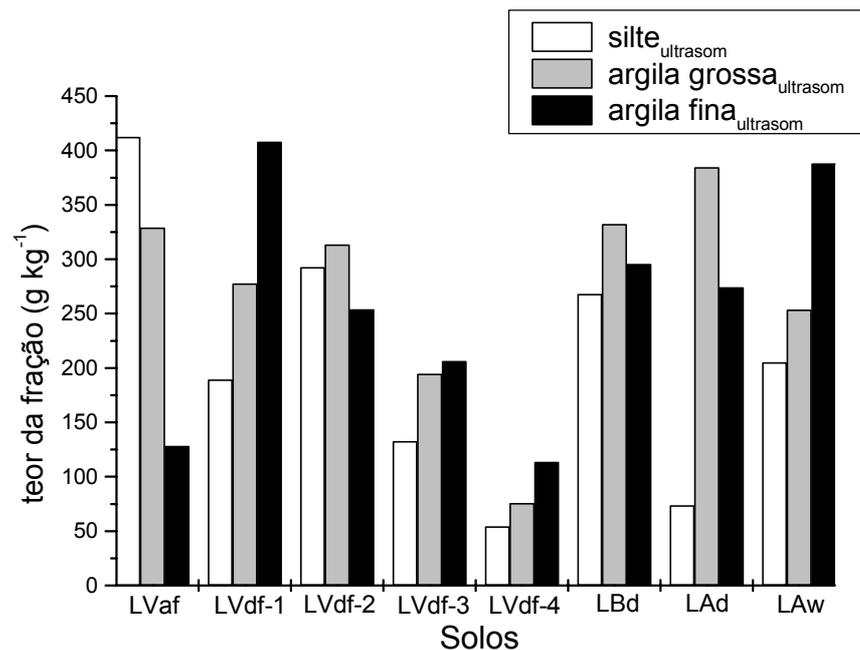


FIGURA 11 – Distribuição das frações granulométricas $< 20 \mu\text{m}$ obtidas com sonicação.

Os solos apresentaram $89,3 \pm 4,8\%$ do C e $93,7 \pm 2,8\%$ do N nas frações silte_{ulttrasom} e argila_{ulttrasom}, exceção feita ao LAd, que apresentou 57 e 68%, do C e N nestas frações, respectivamente (Tabela 11). Uma maior contribuição relativa para o carbono do solo advinda da MOS tamanho silte e argila do que da MOL e da MOS tamanho areia, também foi obtida por outros autores (Barrios et al., 1996; Guggenberger & Zech, 1999). Em um Latossolo Amarelo da Amazônia, de condições ambientais semelhantes ao LAd, Lehmann et al. (2001) encontraram 68% do C orgânico na fração silte e argila, e apenas 10% na fração areia grossa.

TABELA 11 – Porcentagem e teor do C e N total e relação C/N nas frações silte e argilas (< 20 µm) obtidas por sonicação dos oito solos.

Solo	C	N	C	N	C/N
	% do total *		g kg ⁻¹		
----- Silte (20-2 µm) -----					
LVaf	38,7	38,2	28,4	2,2	12,9
LVdf-1	21,1	16,3	20,9	1,3	16,1
LVdf-2	26,9	24,3	30,8	2,1	14,7
LVdf-3	26,2	23,6	35,8	2,3	15,6
LVdf-4	11,6	10,2	14,8	1,1	13,5
LBd	20,6	19,4	24,6	1,8	13,7
LAd	18,9	18,2	190,8	11,4	16,7
LAW	27,9	27,2	37,0	1,9	19,5
----- Argila Grossa (2-0,2 µm) -----					
LVaf	35,7	40,2	32,8	2,9	11,3
LVdf-1	36,6	38,6	24,7	2,1	11,8
LVdf-2	39,2	43,5	41,8	3,5	11,9
LVdf-3	37,5	40,7	34,8	2,7	12,9
LVdf-4	42,9	44,2	39,3	3,4	11,6
LBd	42,6	45,5	41,0	3,4	12,1
LAd	25,7	33,3	49,9	4,0	12,5
LAW	26,2	35,5	28,0	2,0	14,0
----- Argila Fina (< 0,2 µm) -----					
LVaf	10,5	11,4	24,7	2,1	11,8
LVdf-1	33,5	40,5	15,4	1,5	10,3
LVdf-2	23,3	26,2	30,7	2,6	11,8
LVdf-3	27,9	30,4	24,4	1,9	12,8
LVdf-4	40,7	42,9	24,9	2,2	11,3
LBd	28,6	29,7	30,9	2,5	12,4
LAd	12,4	16,0	33,8	2,7	12,5
LAW	27,0	27,1	18,9	1,0	18,9

* (g kg⁻¹ de C ou N x g da fração) / g kg⁻¹ de C ou N recuperado

A MOS associada à fração argila apresentou uma maior proporção de C total do solo que a MOS da fração silte (Tabela 11). Resultados semelhantes foram obtidos por Guggenberger & Zech (1999). Christensen (1992) afirma que o teor de C geralmente aumenta na ordem areia < silte < argila, sendo que no presente estudo, apenas metade dos solos (LVaf, LVdf-2, LVdf-4 e LBd) (Apêndice 2) apresentou este comportamento. Nas frações estudadas, o teor de C decresceu da fração tamanho silte para a fração tamanho argila grossa nos solos LVdf-3, LAd e LAw, e decresceu da fração tamanho argila grossa para a fração tamanho argila fina em todos os solos estudados.

Guggenberger & Zech (1999) encontraram um teor de C relativamente alta na fração areia e no silte de um solo da Costa Rica, o que atribuíram a uma incompleta dispersão do solo. Esta hipótese encontra respaldo no trabalho de Gregorich et al. (1988), que observaram um decréscimo no teor de C nas frações tamanho areia e silte e um aumento do teor de C na fração argila com o aumento da dispersão do solo. A ênfase apresentada por estes trabalhos, é que as partículas minerais de menor tamanho (argila), devido as suas elevadas área superficial específica e capacidade de troca de cátions, apresentam uma maior interação de superfície com a MOS. Conseqüentemente, isto ocasionaria uma concentração relativa maior de carbono nas frações mais finas. No presente trabalho, no entanto, ao confrontar-se os teores de C encontradas no silte, na argila grossa e na argila fina, esta hipótese não se verifica em nenhum dos solos estudados. Deve-se ressaltar que, os resultados obtidos por Watson & Parsons (1974), indicam que uma proporção significativa da MOS pode também estar associada com a fração silte.

Um bom acompanhamento de como se comporta a matéria orgânica na fração silte e nas argilas pode ser feito através da relação C/N. Nos solos LVdf-1, LVdf-2, LVdf-3 e LVdf-4 ocorreu um decréscimo contínuo na relação C/N do silte em direção a argila fina (Tabela 11). Já o solos LBd e LAd apresentaram relação C/N entre as argilas semelhante, e inferiores a observada no silte. Já os solos LVaf e LAw apresentaram um comportamento distinto, com maior relação C/N no silte, inferior na argila grossa e intermediário

na argila fina. Estudos anteriores obtiveram um decréscimo na razão C/N da MOS com o decréscimo do tamanho de partícula, sugerindo um enriquecimento de N nos compostos orgânicos das frações tamanho argila (Kyuma et al., 1969, Swift & Posner, 1972; Watson & Parsons, 1974; Turchenek & Oades, 1979; Tiessen & Stewart, 1983; Zhang et al., 1988; Feller & Beare, 1997), o que não pode ser aplicado a todos os solos deste estudo.

3.3.3 Teor de óxidos de ferro nas frações < 20 µm

O teor de ferro ditionito (Fe_d) nas frações < 20 µm permite inferir sobre a quantidade de óxidos de ferro pedogênicos presentes nas mesmas. Os solos LVaf, LVdf-1 e LVdf-2 apresentaram concentrações de Fe_d semelhantes nestas frações, destacando-se o maior teor na fração tamanho argila grossa (Figura 12). O solo LBd também apresentou um teor de Fe_d relativamente alto na fração tamanho argila grossa. Os solos LAd e LAw são os solos menos oxidados, por terem como material de origem predominante sedimentos com baixo teor de ferro (Tabela 6). Os demais solos (LVdf-3 e LVdf-4) apresentaram comportamento intermediário, o que se atribui também ao seu material de origem arenito (Tabela 6).

As relativamente elevadas concentrações de Fe_d encontradas na fração tamanho silte (Figura 12), corroboram a hipótese feita anteriormente, de que parte desta fração é composta por microagregados de argila, demonstrando ser a energia de sonicação utilizada (450 J mL^{-1}) na dispersão da amostra insuficiente para completa separação das frações por tamanho de partícula.

3.3.4 Espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS

A composição dos materiais orgânicos contidos no solo é controlada principalmente por dois fatores: (1) a composição química do material orgânico adicionado, e (2) a natureza e magnitude dos processos de decomposição. Este último fator pode ser controlado pelo(s) tipo(s) de organismo(s) e seu(s) metabolismo(s), enquanto a magnitude pode ser regulada pelas condições

ambientais, tais como a temperatura média anual (Trumbore et al., 1993), e proteção oferecida aos materiais orgânicos via interação com a matriz mineral (Baldock et al., 1992). A formação de complexos organo-minerais, que é afetada pela mineralogia e textura do solo, confere à matéria orgânica maior resistência à decomposição (Torn et al., 1997; Quideau et al., 2000).

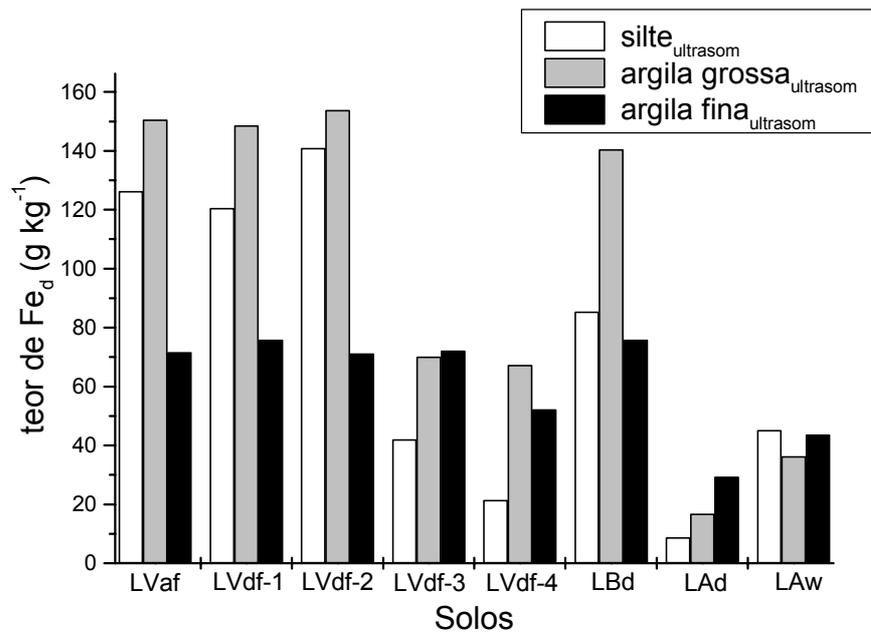


FIGURA 12 – Teor de ferro ditonito (Fe_d) ($g\ kg^{-1}$) das frações de tamanho $< 20\ \mu m$.

A partir destas informações optou-se por agrupar os solos estudados segundo semelhanças na região de ocorrência, no tipo de vegetação, nos teores de argila e areia e no clima. Assim, o Grupo 1 é formado pelos solos LVaf, LVdf-1, LVdf-2 e LBd, que são solos de ocorrência no Rio Grande do Sul, portanto sob condição climática relativamente semelhante e sob vegetação de campo nativo de composição florística semelhante, teor de areia_{pipeta} $< 122\ g\ kg^{-1}$, e o teor de argila variando entre $454\ g\ kg^{-1} < argila_{pipeta} < 625\ g\ kg^{-1}$ (Tabela 6 e Figura 8). Os solos LVdf-3 e LVdf-4 formam o Grupo 2, que também são de ocorrência no Rio Grande do Sul, em região de campo nativo, mas porém, apresentam teor de argila inferior e teor de areia superior aos valores encontrados no Grupo 1 ($203\ e\ 367\ g\ kg^{-1}$ de argila_{pipeta} e $733\ e\ 428\ g$

kg⁻¹ de areia_{pipeta}). Os solos LAd e LAw apresentam textura semelhante à dos solos do Grupo 1, mas diferem quanto à região de ocorrência, tipo de vegetação e clima, e compõem o Grupo 3. O LAd é da região amazônica, sob vegetação de floresta tropical e sob clima tropical úmido. O LAw ocorre no Distrito Federal, sob vegetação de cerrado e sob clima continental tropical com verão chuvoso e inverno seco (Macedo, 1996; Lehmann et al., 2001).

Os espectros RMN ¹³C CP/MAS da fração MOL apresentaram um padrão semelhante dentro de cada grupo de solos (Figuras 13 e 14). Como não ocorreram diferenças marcantes entre os grupos de solo (Tabela 12), optou-se por fazer uma análise média de todos os solos, obtendo-se uma elevada proporção de C O-alquil (56,8 ± 4,7%), seguido de semelhantes proporções de C aromático (17,2 ± 2,2%) e C alquil (16,3 ± 1,8%), e menores proporções de C carbonílico (9,7 ± 1,5%) (Tabela 12). A maior variação entre as amostras de um mesmo grupo ocorreu no C carboidratos (descrição dos prováveis componentes no Apêndice 3), e a menor no C metil.

Os espectros da matéria orgânica associada à fração tamanho silte (MOS_s) apresentaram padrões diferentes entre os grupos de solos estudados (Figuras 15 e 16), e semelhantes dentro de cada grupo. Entretanto, quando se observa os grupos funcionais (Tabela 13), verifica-se semelhanças entre os Grupos 1 e 3. Nesta fração, nos Grupos 1 e 3, a maior proporção foi encontrada para o C O—alquil (43,5 ± 4,2), seguindo do C alquil (26,4 ± 3,5), do C aromático (15,4 ± 3,1) e do C carbonílico (14,8 ± 1,3). Para o Grupo 2 obteve-se a mesma seqüência de abundância dos grupos, porém os valores médios foram 43,7 ± 1,8; 24,0 ± 3,0; 18,3 ± 4,3 e 13,9 ± 0,6, respectivamente para o C O—alquil, C alquil, C aromático e C carbonílico. Uma pequena diferença pode ser notada entre os Grupos 1 e 3 contra o Grupo 2, no que se refere à quantidade de C carboidrato e C metil.

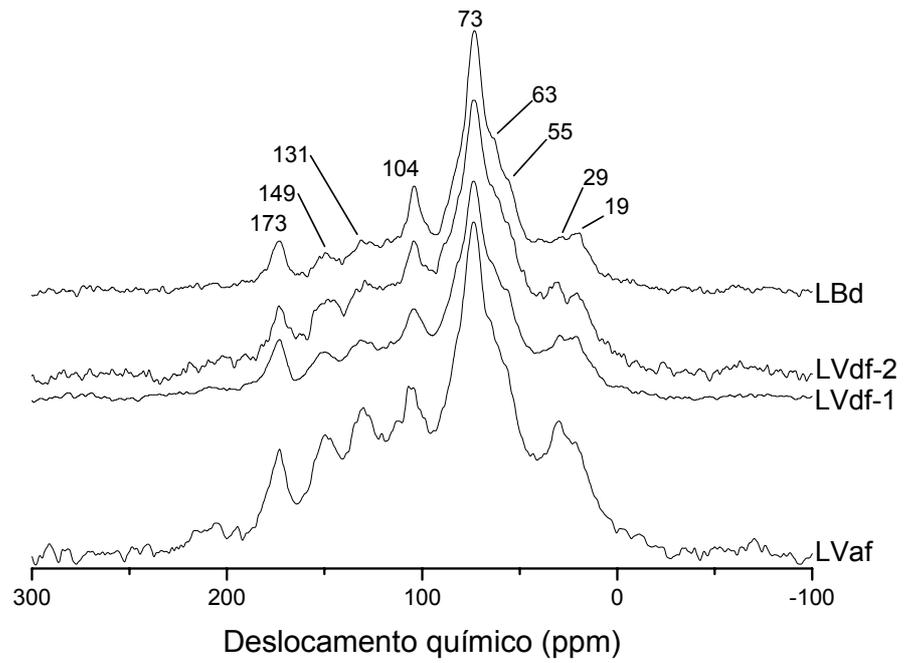
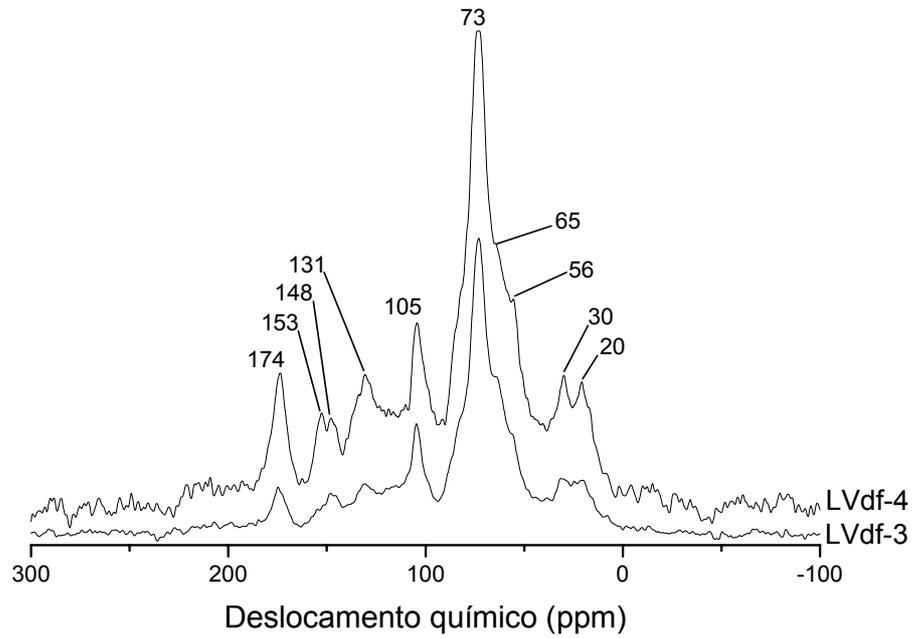


FIGURA 13 - Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na fração matéria orgânica leve livre do horizonte A dos solos do Grupo 1.

(a)



(b)

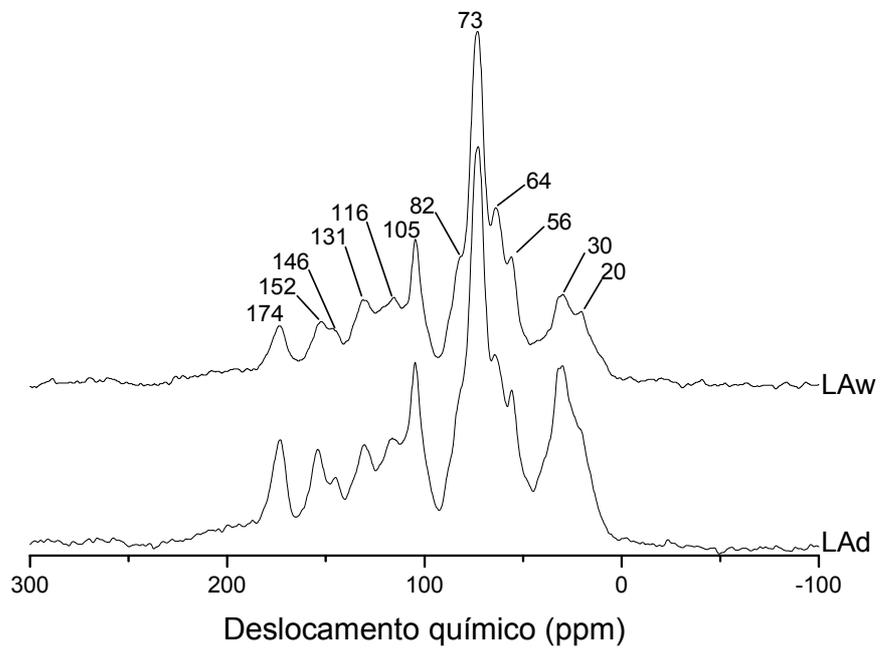


FIGURA 14 - Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na fração matéria orgânica leve livre do horizonte A dos solos (a) do Grupo 2 e (b) do Grupo 3.

TABELA 12 – Distribuição relativa de grupos funcionais da fração matéria orgânica leve livre determinadas nos espectros de RMN das figuras 13 e 14.

Solo	Tipo de C / deslocamento químico (ppm)							
	C carbonílico	C aromático		C O—alquil			C alquil	
	220-160	Aromático _(COR ou CNR) 160-140	Aromático _(C—H) 140-110	Anomérico 110-90	Carboidrato 90-60	Metoxil 60-45	Metileno 45-25	Metil 25-0
Grupo 1								
LVaf	11,6	8,5	11,8	12,0	29,6	9,5	9,4	7,6
LVdf-1	10,3	6,6	9,7	12,1	35,2	10,2	8,6	7,3
LVdf-2	9,6	7,3	11,3	12,6	32,0	10,7	9,2	7,5
LBd	7,6	4,9	9,7	12,1	39,6	11,0	8,3	6,9
Média	9,8 ± 1,7	6,8 ± 1,5	10,6 ± 1,1	12,2 ± 0,3	34,1 ± 4,3	10,3 ± 0,6	8,9 ± 0,5	7,3 ± 0,3
Grupo 2								
LVdf-3	7,7	5,1	9,0	11,0	43,2	9,9	7,6	6,5
LVdf-4	11,1	6,4	9,7	10,7	36,0	10,4	8,6	7,1
Média	9,4 ± 2,5	5,7 ± 0,9	9,4 ± 0,5	10,8 ± 0,2	39,6 ± 5,1	10,1 ± 0,4	8,1 ± 0,7	6,8 ± 0,4
Grupo 3								
LAd	10,7	7,3	10,7	10,2	32,3	8,5	12,7	7,6
LAW	9,4	7,2	12,2	10,1	36,6	8,8	9,0	6,7
Média	10,1 ± 0,9	7,2 ± 0,1	11,4 ± 1,0	10,2 ± 0,1	34,5 ± 3,0	8,7 ± 0,2	10,8 ± 2,6	7,1 ± 0,6
Média Geral	9,7 ± 1,5	6,6 ± 1,2	10,5 ± 1,1	11,4 ± 1,0	35,6 ± 4,4	9,9 ± 0,9	9,2 ± 1,5	7,2 ± 0,4

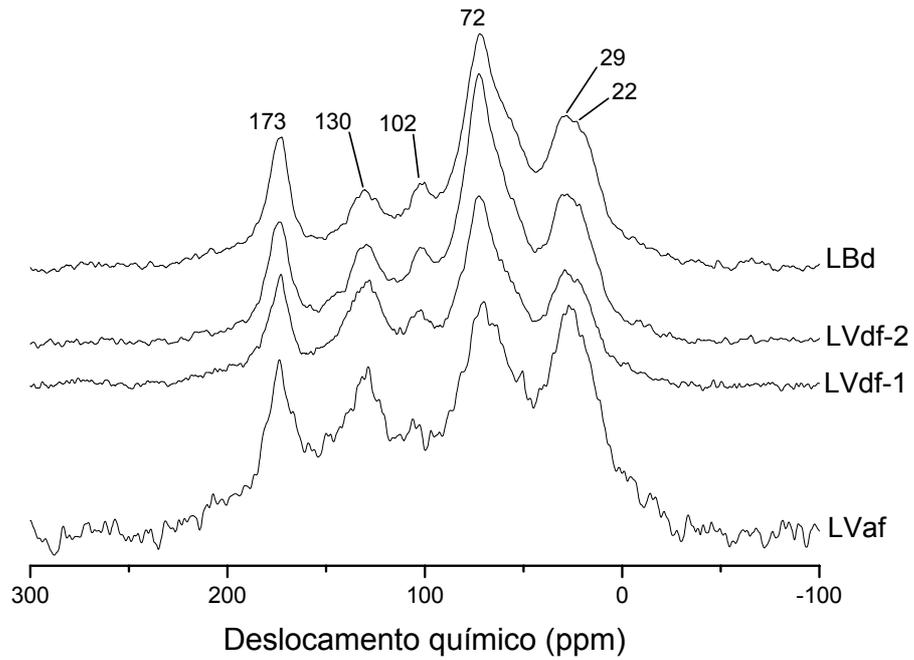
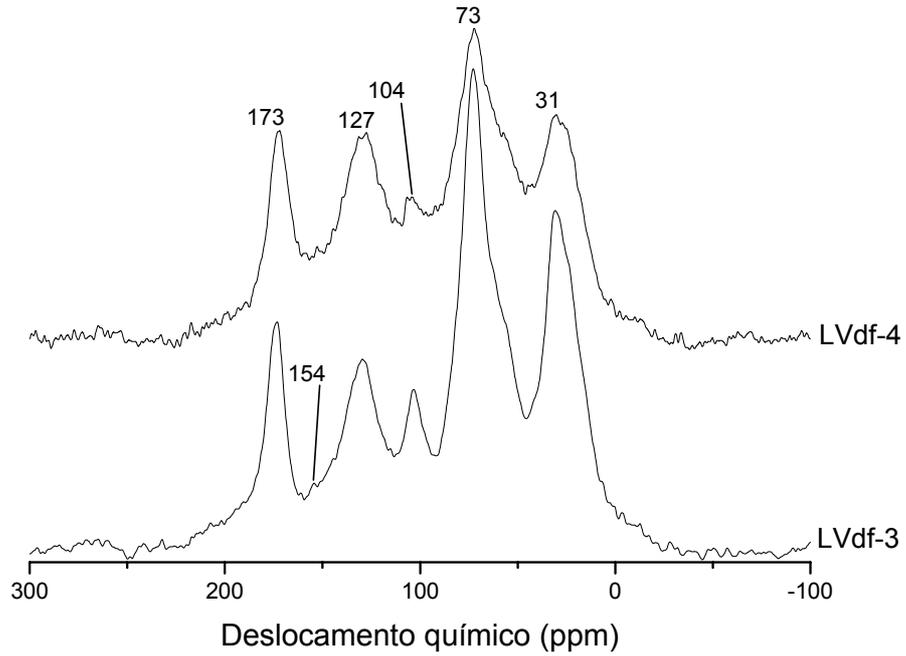


FIGURA 15 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho silte do horizonte A dos solos do Grupo 1.

(a)



(b)

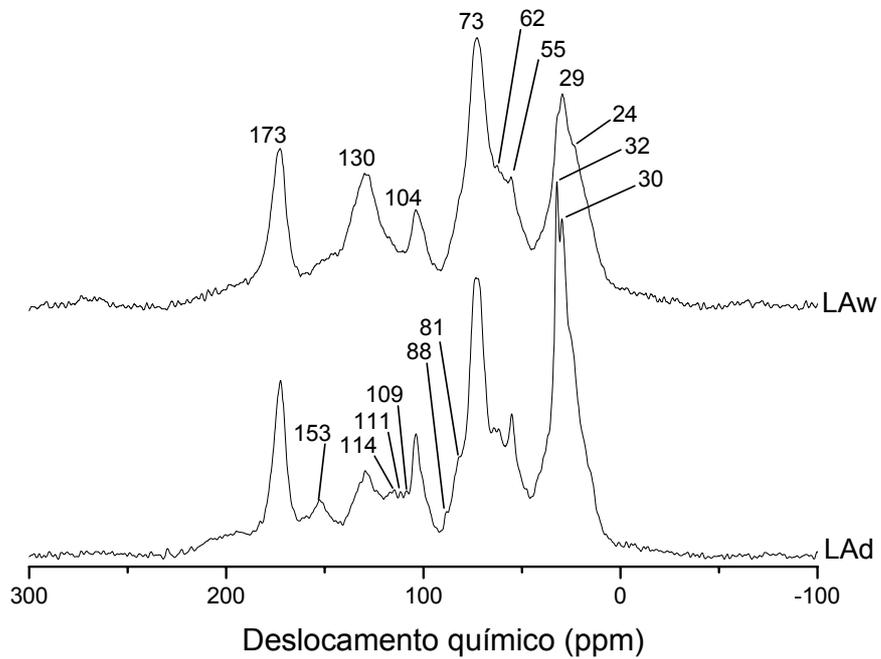


FIGURA 16 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho silte do horizonte A dos solos (a) do Grupo 2 e (b) do Grupo 3.

TABELA 13 – Distribuição relativa de grupos funcionais da matéria orgânica associada a fração tamanho silte determinados nos espectros de RMN das figuras 15 e 16.

Solo	Tipo de C / deslocamento químico (ppm)							
	C carbonílico	C aromático		C O—alquil			C alquil	
	220-160	Aromático _(COR ou CNR) 160-140	Aromático _(C—H) 140-110	Anomérico 110-90	Carboidrato 90-60	Metoxil 60-45	Metileno 45-25	Metil 25-0
Grupo 1								
LVaf	16,6	7,5	10,3	8,0	21,1	9,2	13,8	13,5
LVdf-1	15,1	5,9	12,2	8,7	26,7	9,2	11,9	10,3
LVdf-2	12,7	4,3	10,2	8,9	29,9	10,3	12,8	10,9
LBd	15,0	3,9	7,0	8,4	28,0	10,9	14,0	12,9
Média	14,9 ± 1,6	5,4 ± 1,6	9,9 ± 2,2	8,5 ± 0,4	26,4 ± 3,8	9,9 ± 0,9	13,1 ± 1,0	11,9 ± 1,6
Grupo 2								
LVdf-3	7,7	5,1	9,0	11,0	43,2	9,9	7,6	6,5
LVdf-4	11,1	6,4	9,7	10,7	36,0	10,4	8,6	7,1
Média	9,4 ± 2,5	5,7 ± 0,9	9,4 ± 0,5	10,8 ± 0,2	39,6 ± 5,1	10,1 ± 0,4	8,1 ± 0,7	6,8 ± 0,4
Grupo 3								
LAd	14,6	5,0	7,9	7,3	24,4	8,4	21,4	10,9
LAW	14,5	5,3	12,7	7,2	26,0	8,6	14,7	11,0
Média	14,6 ± 0,1	5,1 ± 0,3	10,3 ± 3,4	7,3 ± 0,1	25,2 ± 1,2	8,5 ± 0,1	18,1 ± 4,7	11,0 ± 0,0
Média Geral	14,6 ± 1,2	5,4 ± 1,2	10,7 ± 2,5	8,2 ± 0,7	26,0 ± 2,8	9,4 ± 0,8	14,6 ± 3,0	11,2 ± 1,4

Na matéria orgânica associada à fração tamanho argila grossa (MOS_{AG}), os espectros (Figuras 17 e 18) apresentaram uma relativa uniformidade dentro de cada grupo de solos e também entre os grupos (Tabela 14). Observou-se uma elevada proporção de C O-alquil ($51,8 \pm 4,9\%$), seguido do C alquil ($26,9 \pm 3,6\%$), C carbonílico ($12,8 \pm 0,7\%$), e em menor quantidade do C aromático ($8,5 \pm 1,6\%$) (Tabela 14).

A matéria orgânica associada à fração tamanho argila fina (MOS_{AF}), apresentou espectros (Figuras 19 e 20) mais homogêneos dentro de cada grupo de solos. Os Grupos 2 e 3 apresentaram semelhanças na região acima de 90 ppm (Tabela 15), sendo que a principal diferença entre todos os grupos ocorreu no C carboidrato, e alguma diferença nos C metileno e C metil.

Para se observar tendências gerais, agrupou-se os solos estudados em cada fração de tamanho, onde observa-se que a proporção de C metoxil (60—45 ppm) foi semelhante entre todas as frações (Figura 21). Os grupos C carbonílico (220—160 ppm), metilênico (45—25 ppm) e metílico (25—0 ppm) foram proporcionalmente inferiores na MOL e maiores e relativamente semelhantes nas demais frações. A proporção de C aromático (160—110 ppm) foi semelhante entre a MOL e a MOS_S , ocorrendo um decréscimo do C aromático para a MOS_{AG} e MOS_{AF} , que foram semelhantes entre si. O C anomérico (110—90 ppm) apresentou proporção levemente maior na MOL e menor e semelhante entre si nas demais frações. Já o carbono de estrutura C—O, apresentou proporções relativamente semelhantes entre a MOL, a MOS_{AG} e a MOS_{AF} , que foram superiores observado na MOS_S . A partir disto, pode-se constatar que as frações mais finas (MOS_{AG} e MOS_{AF}) são mais ricas em estruturas *a priori* mais labéis, que resistem a degradação microbiana possivelmente pela existência de mecanismos de proteção oferecidos pela maior superfície reativa destas frações.

Devido a existência de um relação entre o estágio de decomposição/humificação da matéria orgânica do solo e o comportamento da matéria orgânica no solo (Stevenson, 1994; Baldock et al., 1997; Kögel-Knabner, 1997) foram monitoradas as variações da proporção de C aromático,

C alquil, e das razões A/O—A e C aromático/C O—alquil entre as frações para cada solo.

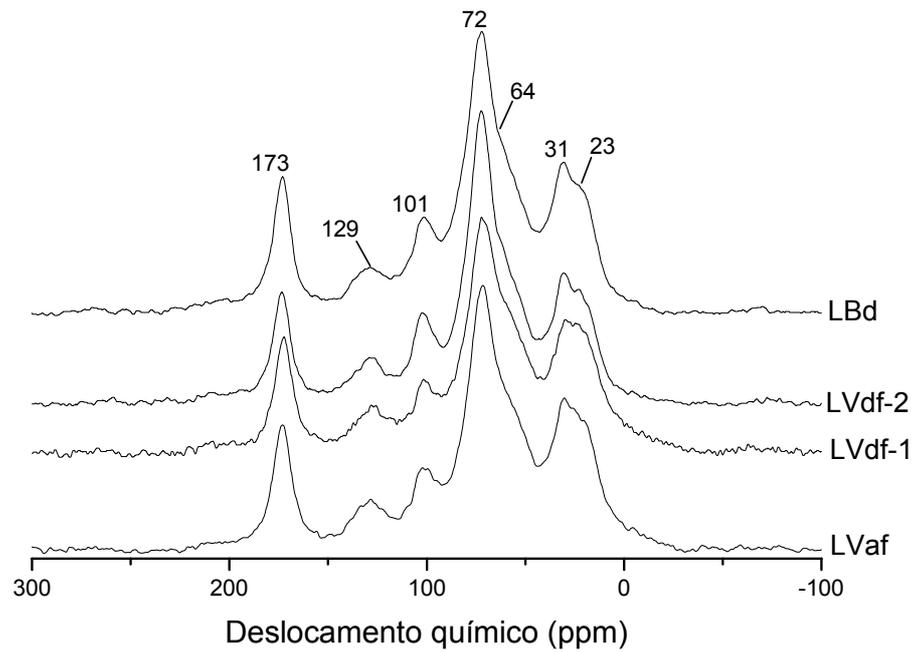
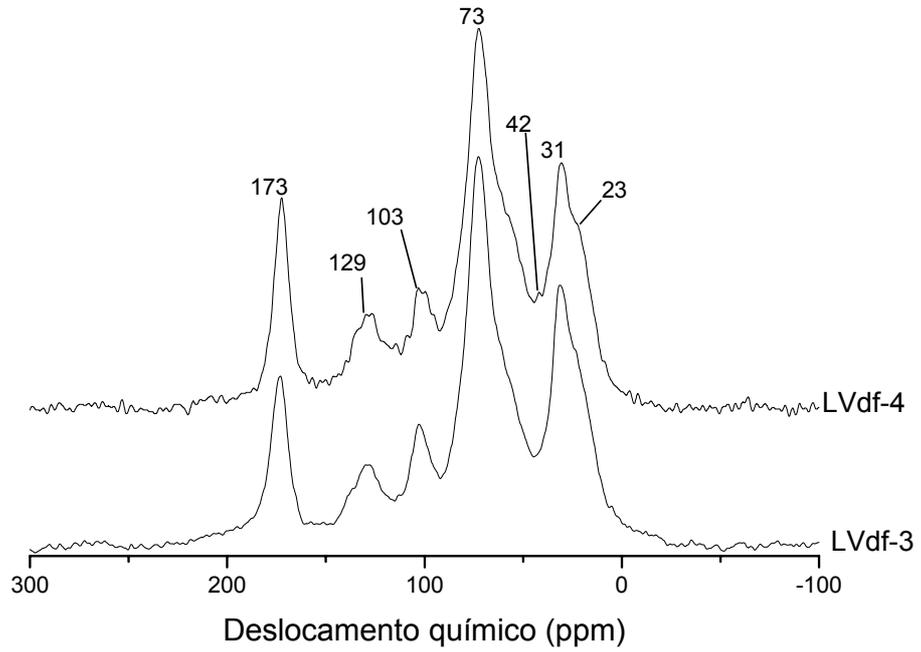


FIGURA 17 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho argila grossa do horizonte A dos solos do Grupo 1.

(a)



(b)

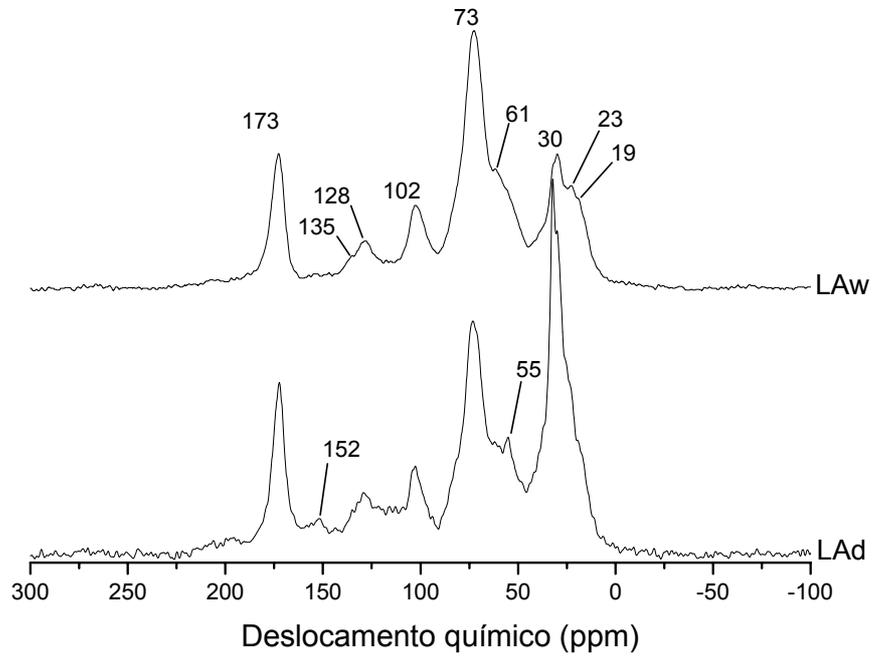


FIGURA 18 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho argila grossa do horizonte A dos solos (a) do Grupo 2 e (b) do Grupo 3.

TABELA 14 – Distribuição relativa de grupos funcionais da matéria orgânica associada a fração tamanho argila grossa determinados nos espectros de RMN das figuras 17 e 18.

Solo	Tipo de C / deslocamento químico (ppm)							
	C carbonílico	C aromático		C O—alquil			C alquil	
	220-160	Aromático _(COR ou CNR) 160-140	Aromático _(C—H) 140-110	Anomérico 110-90	Carboidrato 90-60	Metoxil 60-45	Metileno 45-25	Metil 25-0
Grupo 1								
LVaf	12,4	2,1	5,8	8,6	32,3	11,8	14,5	12,5
LVdf-1	12,2	2,0	5,7	8,0	32,2	12,1	14,0	13,8
LVdf-2	12,0	2,0	5,0	9,5	37,1	10,8	13,1	10,5
LBd	13,5	2,0	4,7	9,7	34,5	10,9	14,3	10,5
Média	12,5 ± 0,7	2,0 ± 0,1	5,3 ± 0,5	8,9 ± 0,8	34,0 ± 2,3	11,4 ± 0,6	14,0 ± 0,6	11,8 ± 1,6
Grupo 2								
LVdf-3	12,6	2,4	6,5	8,5	32,7	9,6	16,2	11,6
LVdf-4	12,3	2,7	8,3	8,5	31,8	10,6	15,4	10,3
Média	12,5 ± 0,2	2,6 ± 0,2	7,4 ± 1,3	8,5 ± 0,1	32,3 ± 0,6	10,1 ± 0,8	15,8 ± 0,6	11,0 ± 0,9
Grupo 3								
LAd	13,7	3,7	7,0	7,1	24,9	9,0	23,8	10,9
LAW	13,8	2,4	6,0	9,2	34,9	10,0	13,7	10,1
Média	13,8 ± 0,1	3,1 ± 0,9	6,5 ± 0,7	8,2 ± 1,5	29,9 ± 7,1	9,5 ± 0,8	18,7 ± 7,2	10,5 ± 0,6
Média Geral	12,8 ± 0,7	2,4 ± 0,6	6,1 ± 1,1	8,6 ± 0,8	32,5 ± 3,6	10,6 ± 1,1	15,6 ± 3,5	11,3 ± 1,3

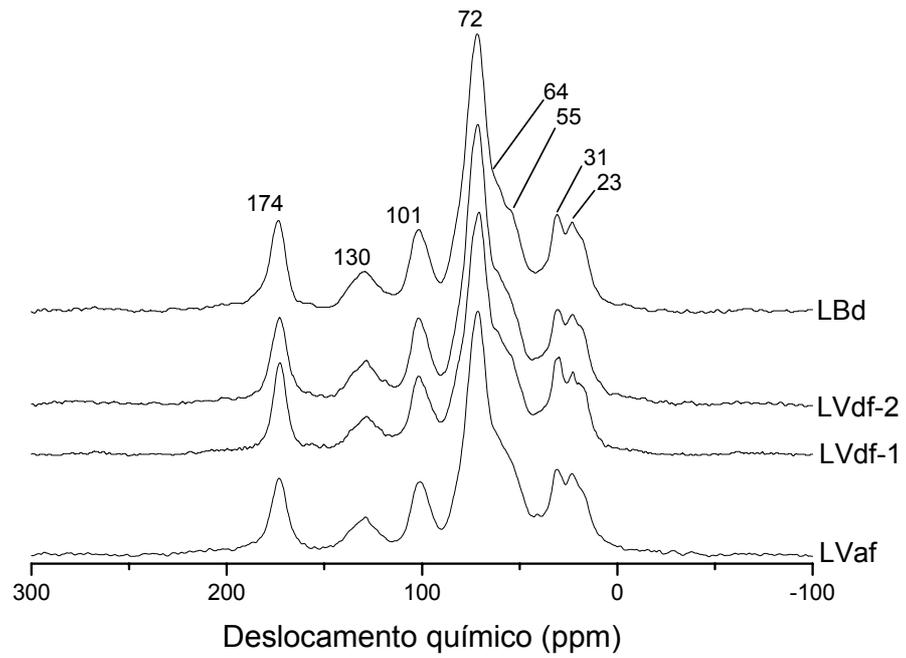
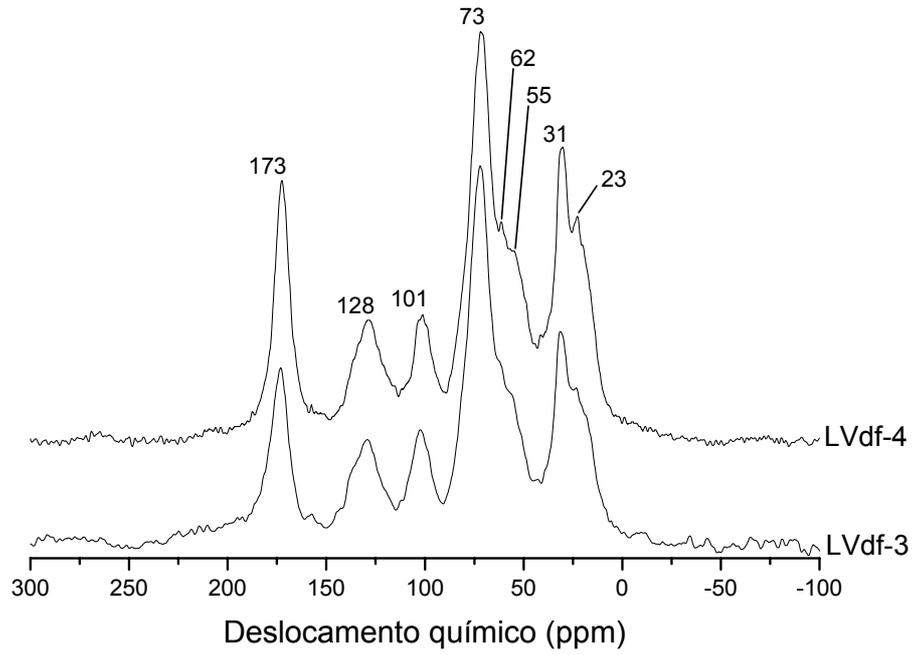


FIGURA 19 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho argila fina do horizonte A dos solos do Grupo 1.

(a)



(b)

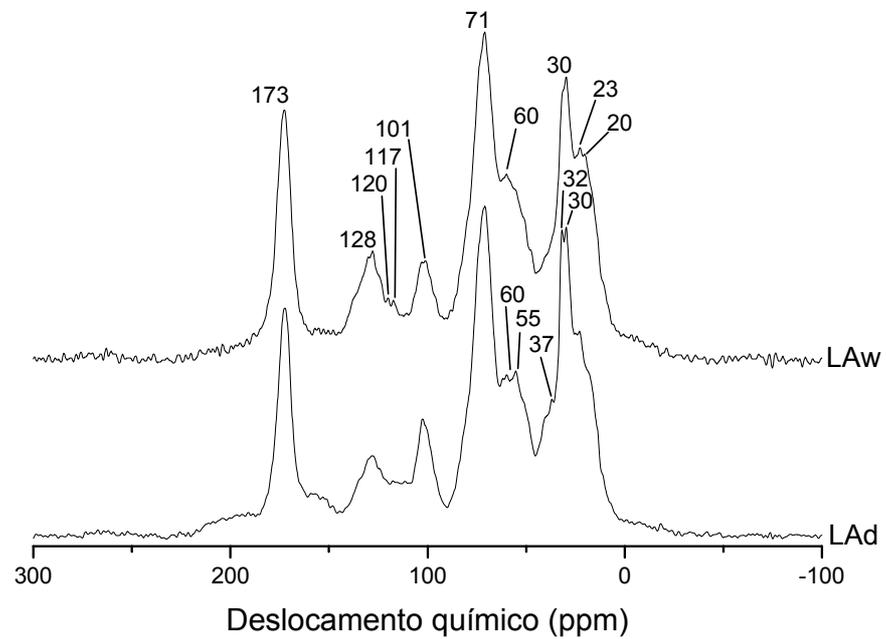


FIGURA 20 – Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS no estado sólido adquiridos na matéria orgânica associada a fração tamanho argila fina do horizonte A dos solos (a) do Grupo 2 e (b) do Grupo 3.

TABELA 15 – Distribuição relativa de grupos funcionais da matéria orgânica associada a fração tamanho argila fina determinados nos espectros de RMN das figuras 19 e 20.

Solo	Tipo de C / deslocamento químico (ppm)							
	C carbonílico	C aromático		C O—alquil			C alquil	
	220-160	Aromático _(COR ou CNR) 160-140	Aromático _(C—H) 140-110	Anomérico 110-90	Carboidrato 90-60	Metoxil 60-45	Metileno 45-25	Metil 25-0
Grupo 1								
LVaf	11,3	1,8	5,3	9,4	38,8	12,2	11,3	9,9
LVdf-1	10,4	1,7	6,2	9,9	38,6	12,1	11,8	9,3
LVdf-2	10,4	1,7	6,2	9,6	39,3	11,8	11,4	9,7
LBd	11,5	1,2	5,4	9,6	40,5	11,5	11,2	9,3
Média	10,9 ± 0,6	1,6 ± 0,3	5,8 ± 0,5	9,6 ± 0,2	39,3 ± 0,8	11,9 ± 0,3	11,4 ± 0,3	9,5 ± 0,3
Grupo 2								
LVdf-3	16,3	3,0	7,1	8,3	32,6	9,3	13,3	10,2
LVdf-4	14,9	2,7	8,9	7,4	29,0	10,7	15,0	11,5
Média	15,6 ± 1,0	2,8 ± 0,2	8,0 ± 1,2	7,8 ± 0,6	30,8 ± 2,6	10,0 ± 0,9	14,2 ± 1,2	10,9 ± 1,0
Grupo 3								
LAd	15,3	3,4	6,7	7,3	26,1	10,4	18,4	12,4
LAW	15,4	3,0	8,4	6,6	26,2	10,6	16,2	13,6
Média	15,4 ± 0,0	3,2 ± 0,3	7,5 ± 1,2	7,0 ± 0,5	26,1 ± 0,1	10,5 ± 0,1	17,3 ± 1,6	13,0 ± 0,9
Média Geral	13,2 ± 2,5	2,3 ± 0,8	6,8 ± 1,3	8,5 ± 1,3	33,9 ± 6,2	11,1 ± 1,0	13,6 ± 2,7	10,7 ± 1,6

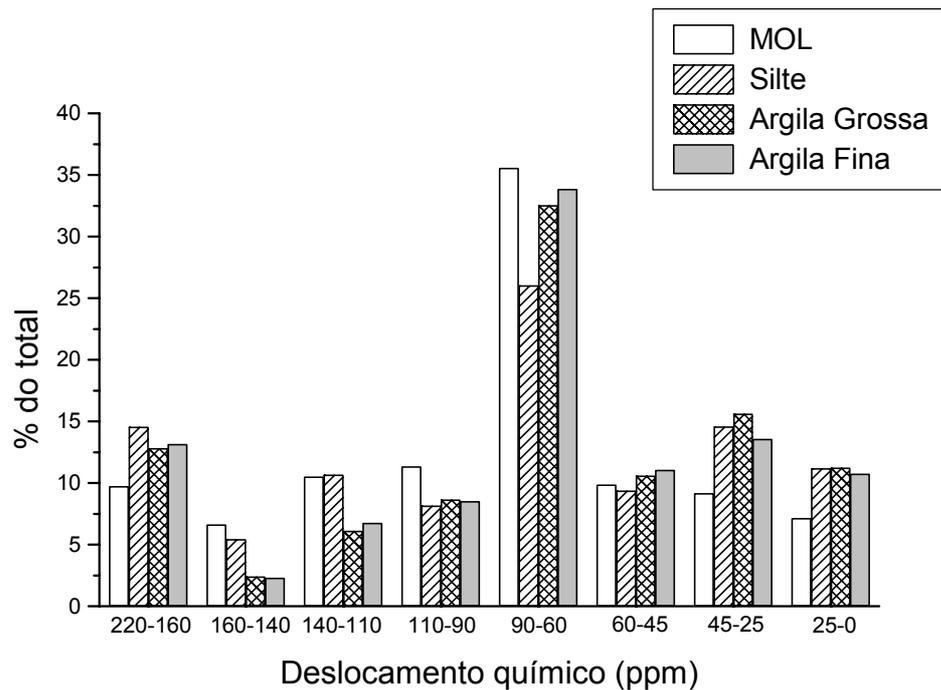


FIGURA 21 – Valores médios de distribuição do conteúdo relativo de grupos funcionais de quatro frações da matéria orgânica do solo determinadas nos espectros das figuras 13 a 20. (Atribuições dos deslocamento químico: ver Apêndice 3)

Em geral, a proporção de C aromático (160-110 ppm) decresceu com a redução do tamanho de partícula (Figura 22). As proporções de C aromático nas frações orgânicas analisadas no Grupo 1 foram superiores na MOL e na MOS_S e inferior nas MOS_{AG} e MOS_{AF}, que foram semelhantes entre si ($8,8 \pm 0,3\%$). No Grupo 2, a proporção de C aromático foi levemente superior na MOS_S ($20,0 \pm 3,8\%$), intermediária na MOL ($17,4 \pm 1,9\%$), e inferiores na MOS_{AF} ($12,9 \pm 0,3\%$) e MOS_{AG} ($11,3 \pm 1,0\%$), onde se verifica uma pequena tendência de incremento da proporção de C aromático da MOS_{AG} para a MOS_{AF}. O Grupo 3 apresentou comportamento de proporção de C aromático entre as frações semelhante aos solos do Grupo 1. Este comportamento pode estar relacionado com o maior teor de lignina na fração da MOS menos alterada (MOL). Comportamento semelhante foi observado por Christensen (1992) e Guggenberger et al. (1995).

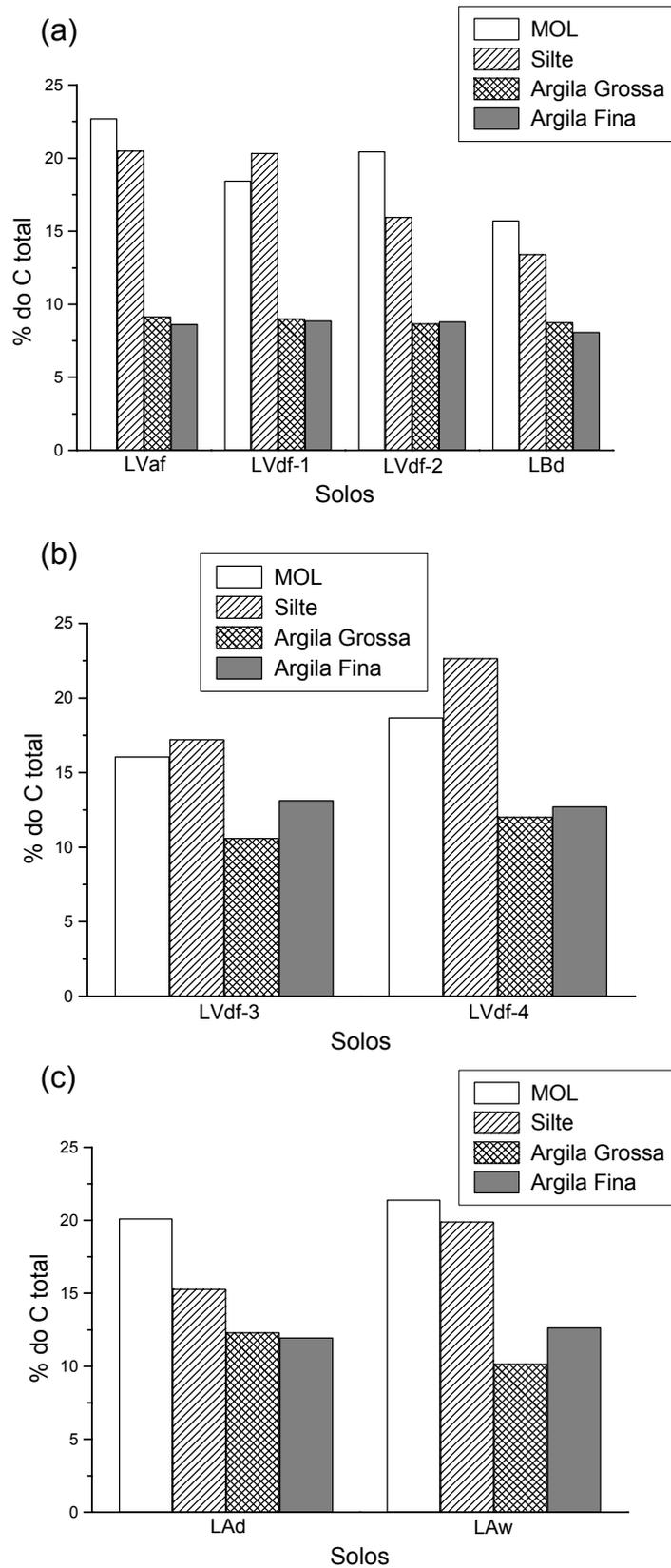


FIGURA 22 – Contribuição percentual relativa de C aromático adquirido por RMN ^{13}C CP/MAS de quatro frações da matéria orgânica do solo em cada um dos horizontes A dos solos (a) do Grupo 1, (b) do Grupo 2 e (c) do Grupo 3.

A variação da proporção de C alquil (45—0 ppm) apresentou, de forma geral, um comportamento individualizado para cada solo independente dos grupos anteriormente definidos (Figura 23). Entretanto, de forma geral, para todos os solos estudados, a proporção de C alquil foi inferior na MOL ($15,5 \pm 1,7\%$) e superior na média das demais frações ($24,7 \pm 3,6\%$), variando aleatoriamente entre as frações nos diversos solos. Resultados semelhantes foram encontrados por Quideau et al. (2001), que obtiveram um aumento da intensidade dos sinais de C alquil da fração liteira para a fração silte fino. O acúmulo de C alquil nas frações mais finas pode ser devido a preservação seletiva de materiais vegetais recalcitrantes, ou pela síntese microbiana de novos produtos tipo alquil (Baldock et al., 1992; Guggenberger et al., 1995), que ficariam adsorvidos nas superfícies das argilas.

Estudando a meia vida do carbono do solo, Quideau et al. (2000) observaram que o carbono associado com a fração tamanho silte fino era relativamente mais antigo, sugerindo ter havido pouca ou nenhuma entrada de carbono recente nesta fração. Ao passo que, a menor idade do carbono associado ao tamanho argila obtida naquele estudo, indica entrada mais recente, possivelmente de carbono orgânico dissolvido nas águas de percolação, ou como um resultado dos processos de mineralização da MOS nas frações de maior tamanho.

A razão A/O—A têm sido proposta como um índice de extensão da decomposição da matéria orgânica (Baldock & Preston, 1995). Sendo que Quideau et al. (2000), obtiveram um progressivo aumento na razão A/O—A da liteira para a fração tamanho silte fino e, finalmente, para a fração tamanho argila. Segundo estes autores, este comportamento é consistente com o aumento do grau de decomposição, entretanto, isto não se verificou nos solos deste estudo. Nos solos do Grupo 1, a razão A/O—A, menor na fração MOL ($0,28 \pm 0,04$), atingiu o valor máximo na fração silte ($0,55 \pm 0,10$), e decresceu com a diminuição do tamanho de partícula ($0,47 \pm 0,06$ na MOS_{AG} e $0,34 \pm 0,01$ na MOS_{AF}) (Figura 24-a). Estes resultados evidenciam o efeito de proteção da MOS na fração argila de solos argilosos. Provavelmente devido à interação MOS—mineral na fração argila, a decomposição do material orgânico

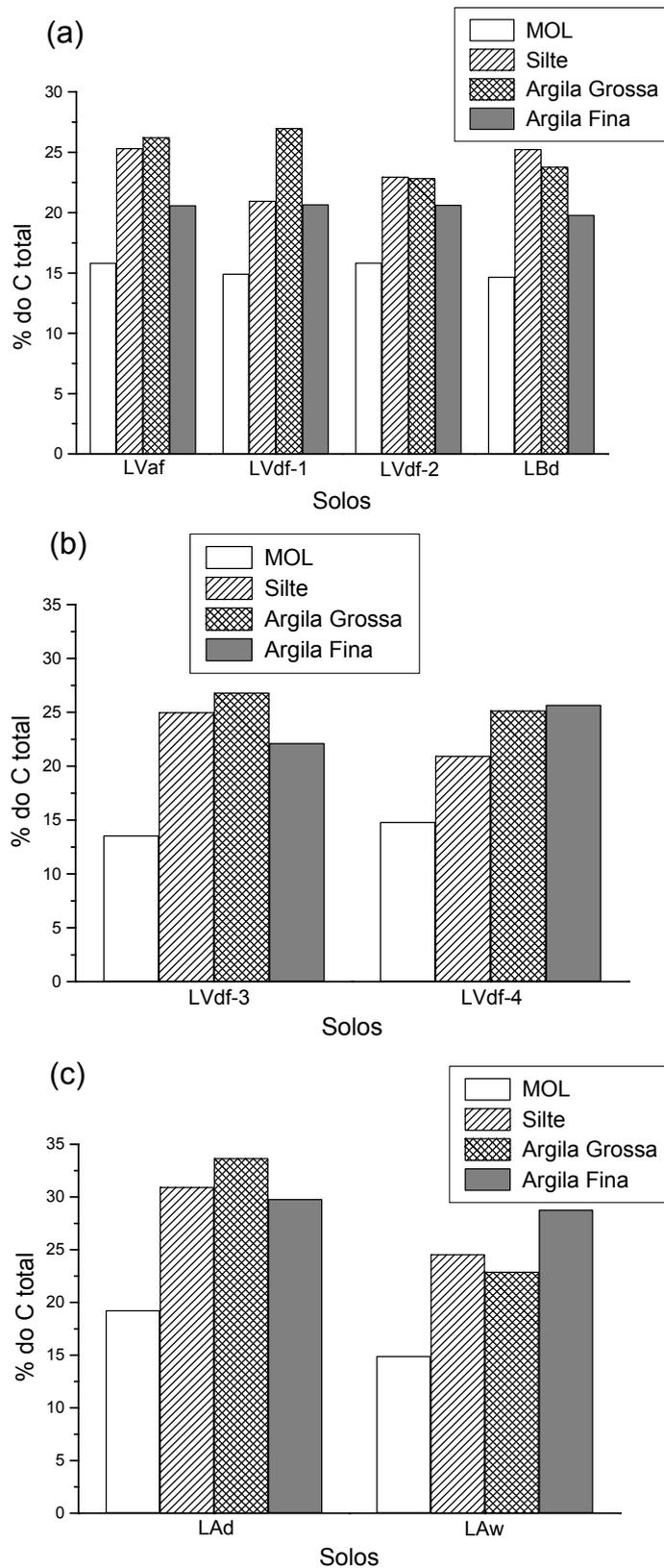


FIGURA 23 – Contribuição porcentual relativa de C alquil adquirido por RMN ^{13}C CP/MAS de quatro frações da matéria orgânica do solo em cada um dos horizontes A dos solos (a) do Grupo 1, (b) do Grupo 2 e (c) do Grupo 3.

foi retardada, conforme indica o aumento proporcional de estruturas C O—alquil em comparação com C alquil, com a diminuição do tamanho de partícula. Este comportamento diverge do sugerido por Christensen (1992), Baldock et al. (1992) e Guggenberger et al. (1995), que sugerem um incremento no conteúdo de C alquil e um decréscimo no conteúdo de C O—alquil com o progressivo decréscimo do tamanho de partícula.

Nos solos do Grupo 2, a razão A/O—A foi inferior na MOL ($0,24 \pm 0,04$), e manteve-se mais elevada e constante para o conjunto das demais frações ($0,51 \pm 0,04$) (Figura 24-b). Nestes solos, onde o teor de argila é menor, não ficou evidenciado o efeito de proteção da argila à decomposição da MOS.

Os solos do Grupo 3 apresentaram variação aleatória da razão A/O—A (Figura 24-c). No LAd ocorreu uma elevação contínua da razão A/O—A da MOL em direção a MOS_{AG} , com um posterior decréscimo para a argila fina. Apesar de apresentar teor de argila semelhante aos solos do Grupo 1, o efeito protetor da fração argila não foi acentuado neste solo. Neste caso, outros fatores como condições climáticas locais e tipo de vegetação (floresta tropical) podem estar condicionando este comportamento. No LAw, o menor valor desta razão, foi observado na fração argila grossa, diferindo do comportamento observado nos solos do Grupo 1. Neste solo, cujo teor de argila total é semelhante ao dos solos do Grupo 1, o efeito protetor manifestou-se na fração argila mais grosseira.

A razão Arom./O—A tem sido utilizada em alguns estudos como um indicador do primeiro e segundo estágio de decomposição, onde valores elevados indicam maior avanço da decomposição (Baldock et al., 1992; Quideau et al., 2000). Nos solos do Grupo 1, a razão Arom./O—A foi intermediária na MOL ($0,33 \pm 0,08$), superior na MOS_S ($0,40 \pm 0,12$) e inferior nas frações MOS_{AG} e MOS_{AF} , que foram semelhantes entre si ($0,15 \pm 0,01$) (Figura 25). Para os solos do Grupo 2, ocorreu um incremento na razão Arom./O—A da MOL ($0,27 \pm 0,06$) para a MOS_S , decrescendo nas frações argilas ($0,24 \pm 0,03$). Nos solos do Grupo 3, o LAd apresentou razão Arom./O—A semelhante entre a MOL e a MOS_S ($0,36$) e um pequeno

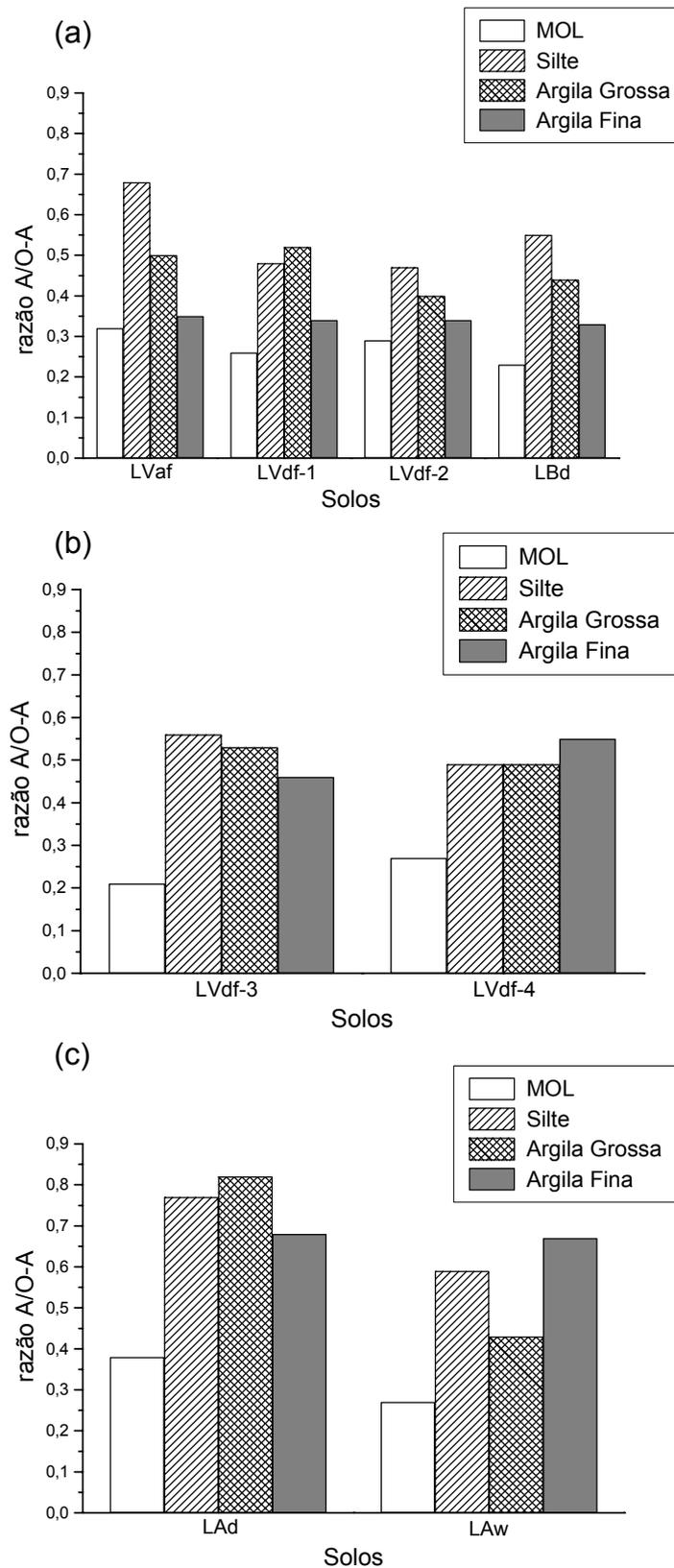


FIGURA 24 – Razão C alquil/C O—alquil calculada a partir dos dados de RMN ^{13}C CP/MAS de quatro frações da matéria orgânica do solo em cada um dos horizontes A dos solos (a) do Grupo 1, (b) do Grupo 2 e (c) do Grupo 3.

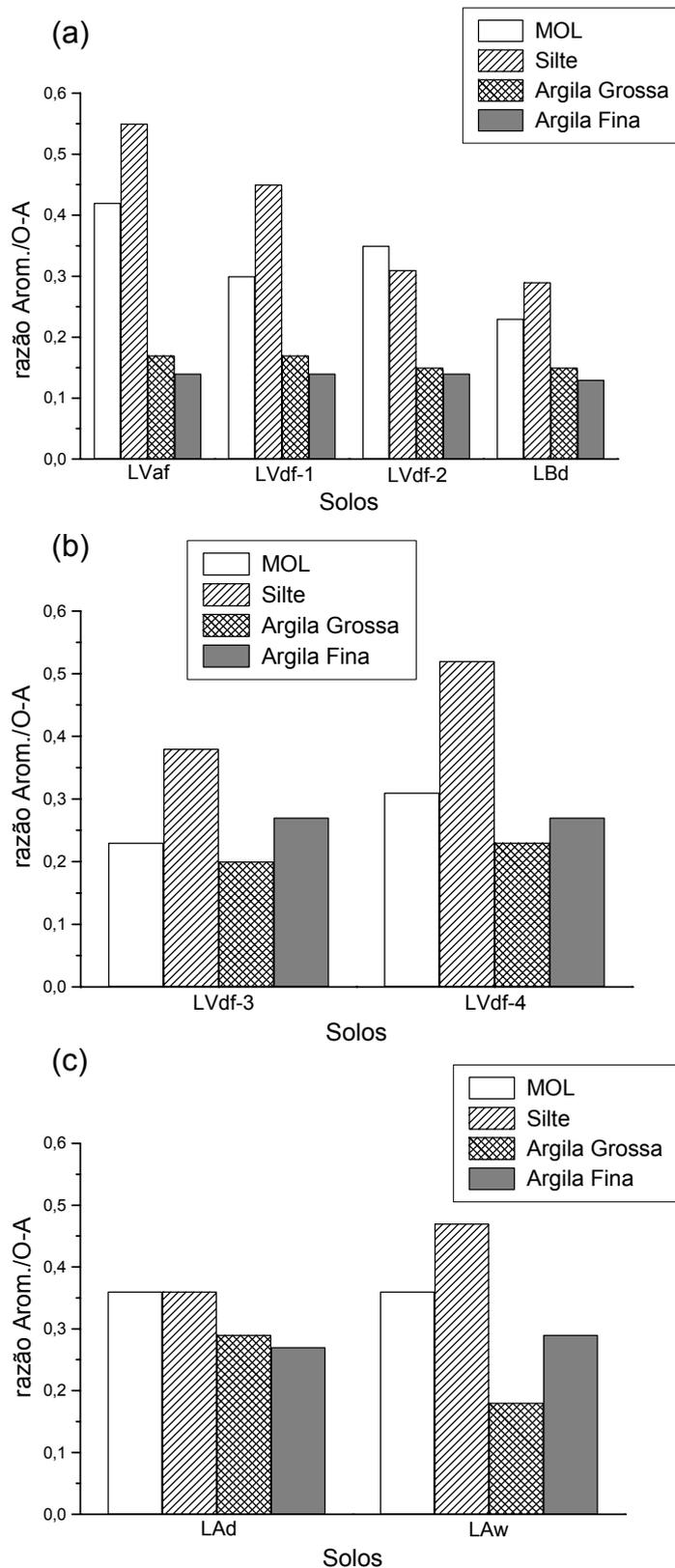


FIGURA 25 – Razão C aromático/C O—alquil calculada a partir dos dados de RMN ^{13}C CP/MAS de quatro frações da matéria orgânica do solo em cada um dos horizontes A dos solos (a) do Grupo 1, (b) do Grupo 2 e (c) do Grupo 3.

decréscimo para as frações MOS_{AG} e MOS_{AF} , que foram semelhantes entre si ($0,28 \pm 0,01$). O LAW apresentou comportamento semelhante aos solos do Grupo 2, mas com diferenças mais pronunciadas entre as frações analisadas.

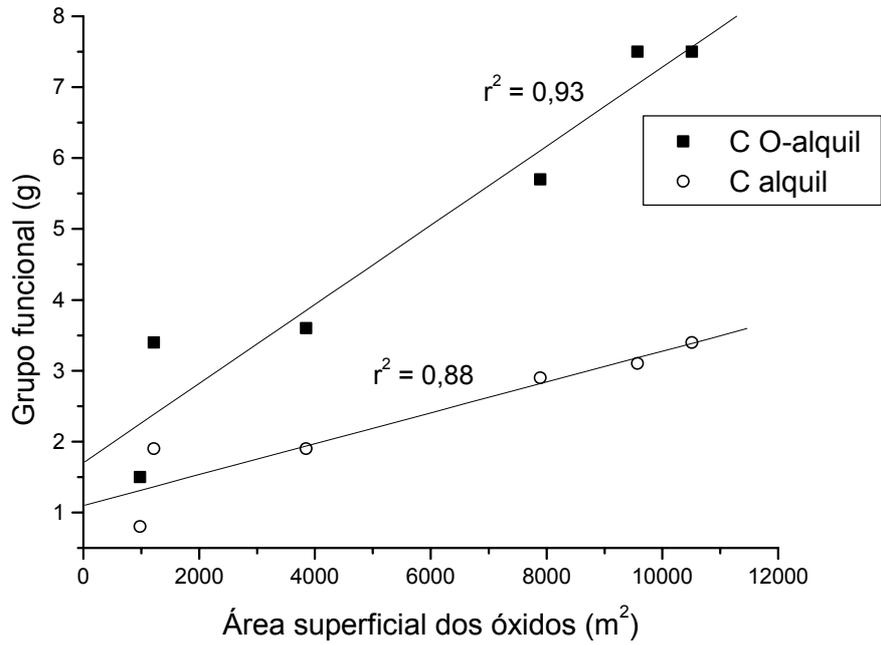
Os resultados obtidos com esta razão (Arom./O—A) permitem inferir que no Grupo 1, o estágio de decomposição tende a decrescer com a diminuição do tamanho de partícula, evidenciando o papel dos complexos organo—minerais na proteção da MOS em solos argilosos. Nos solos do Grupo 2, menos argilosos, este efeito novamente não se manifestou. Nos solos argilosos do Grupo 3, as diferenças climáticas, mineralógicas e florísticas afetam o comportamento da decomposição da MOS, dificultando a comparação com os solos do Rio Grande do Sul. Quideau et al. (2001), indicam que diferenças do ecossistema também contribuem para a distinção química da MOS.

3.3.5 Relação entre área superficial específica total dos óxidos de ferro e abundância dos grupos da MOS nas frações < 20 μm

A fim de avaliar-se a relação entre abundância de um determinado grupo funcional e a área superficial específica total dos óxidos de ferro (ASE_{Hm+Gt}) nas frações < 20 μm , foram estabelecidas correlações entre estes dois parâmetros nas amostras dos Grupos 1 e 2 (seis solos de ocorrência no estado do Rio Grande do Sul). Os solos do Grupo 3 não foram incluídos devido a serem originários de outra região do Brasil (Caracterização da mineralogia das frações < 20 μm : ver Apêndice 6).

Nas frações tamanho argila grossa e argila fina (< 2 μm), os grupos funcionais C O—alquil e C alquil da matéria orgânica apresentaram boas correlações ($r > 0,88$) com a área superficial específica total dos óxidos de ferro, demonstrando que há uma estreita ligação da matéria orgânica presente nestas frações com os óxidos de ferro ali presentes (Figura 26). Já para os grupamentos funcionais C carbonílico e C aromático os maiores valores de r foram obtidos na fração tamanho argila grossa ($r > 0,90$) quando comparados com os valores obtidos na fração argila fina ($r > 0,67$) (Figura 27). De forma

(a)



(b)

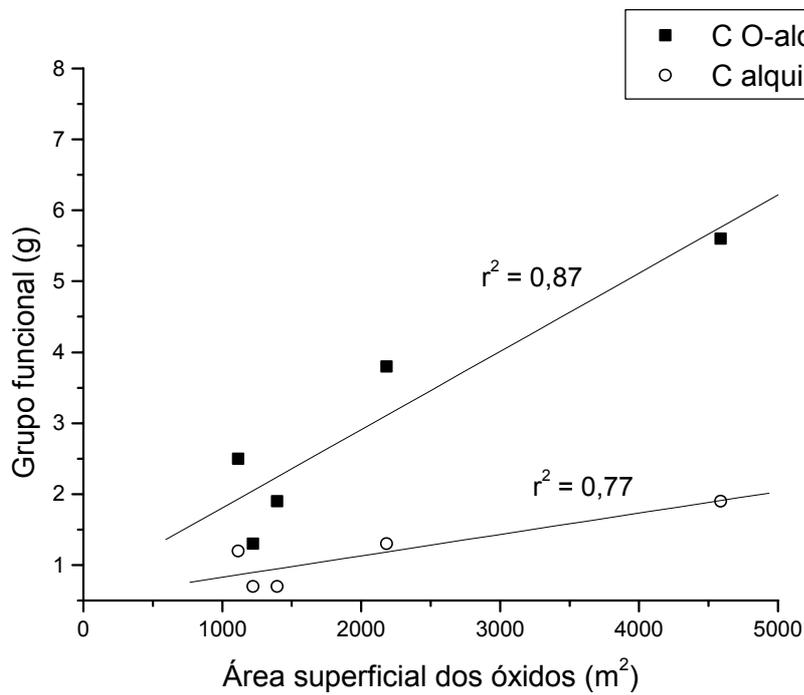
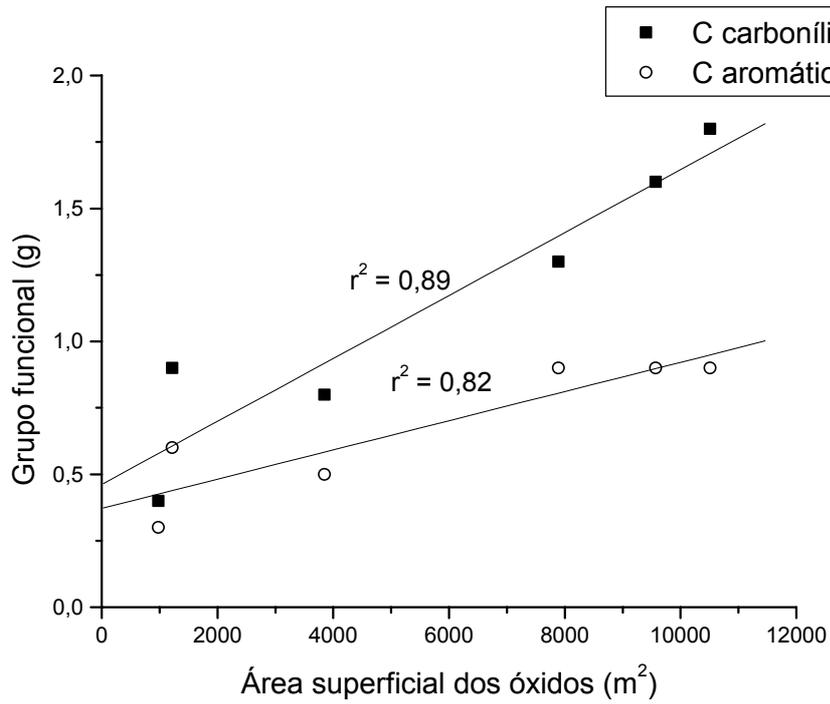


FIGURA 26 – Correlação entre a área superficial total (m^2) dos óxidos de ferro ($\text{ASE}_{\text{Hm+Gt}}$) e a quantidade (g) de C O-alkyl e C alkyl presentes nas frações tamanho (a) argila grossa e (b) argila fina.

(a)



(b)

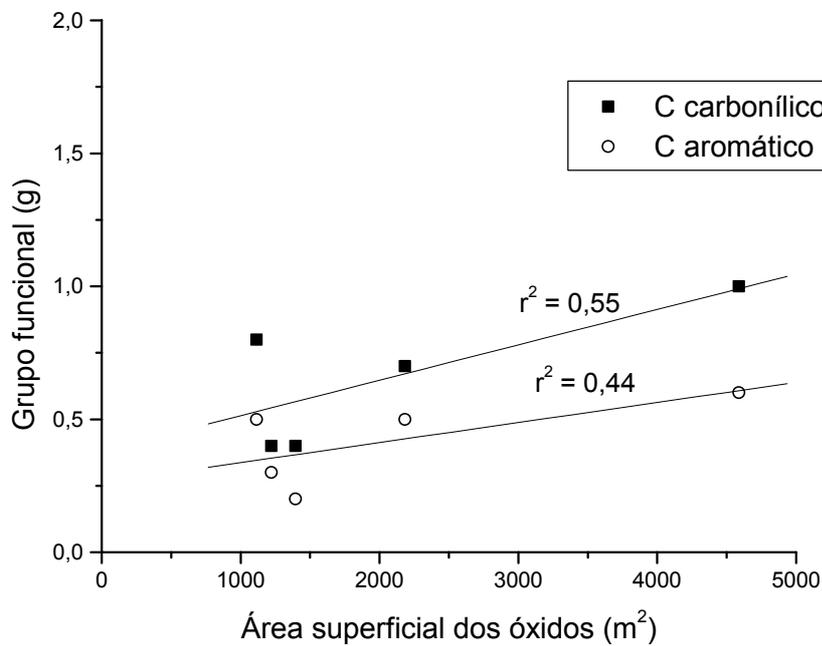


FIGURA 27 – Correlação entre a área superficial total (m^2) dos óxidos de ferro ($\text{ASE}_{\text{Hm+Gt}}$) e a quantidade (g) de C carbonílico e C aromático presentes nas frações tamanho (a) argila grossa e (b) argila fina.

geral, este comportamento da MOS presente nas frações tamanho argila demonstra a existência de uma contribuição direta dos óxidos de ferro presentes nestas frações para sua preservação contra o ataque microbiano.

Kaiser e Guggenberg (2000) constataram que o acúmulo de MOS em solos estava diretamente relacionada com a reatividade da superfície dos óxidos de Fe e de Al. Estes autores verificaram que frações da MOS contendo grupos carboxílicos ligados a estruturas aromáticas interagem com a superfície oxidada através de reações de coordenação e não são prontamente dessorvidos.

Na fração silte não foram obtidas correlações estatisticamente significativas entre estes dois parâmetros ($r^2 < 0,53$), o que indica que nesta fração ocorrem mecanismos de preservação da MOS distintos dos observados nas frações tamanho argila.

3.4 Conclusões

Os Latosolos estudados possuem microagregados de argila contendo óxidos de ferro, formando falsos grãos de silte (pseudo-silte), que foram resistentes ao tratamento químico tradicional (solução de NaOH diluída e agitação mecânica), demonstrando ser este método insuficiente para a individualização total das partículas de solo. Este comportamento se repetiu quando a dispersão foi feita através da sonicação da amostra aplicando-se uma energia de 450 J mL^{-1} , o que demonstra a necessidade de calibração específica para cada solo da energia a ser aplicada.

A matéria orgânica leve contribui em baixa proporção para as reservas de C e N nos solos estudados, exceção feita ao solo amazônico (LAd), onde provavelmente a vegetação e clima contribuíram para o enriquecimento desta fração. Nos outros solos, a maior parte do C ($89,3 \pm 4,8\%$) e do N ($93,7 \pm 2,8\%$) encontram-se concentradas nas frações $< 20 \mu\text{m}$.

A MOS associada as frações $< 20 \mu\text{m}$ é rica em estruturas tipo carboidratos que, *a priori*, são pouco resistentes ao ataque microbiano. A sua preservação nestas frações deve-se, possivelmente, a sua íntima associação

com os óxidos de ferro pedogênicos. Este efeito foi mais pronunciado nos solos argilosos do Rio Grande do Sul.

A MOS obtida em diferentes solos apresentou diferenças de características moleculares pronunciadas em função do tipo de clima e de vegetação de aporte, evidenciando que a comparação direta entre solos de regiões distintas é limitada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÁMOLI, J.; MACEDO, J.; AZEVEDO, L.G.; MADEIRA NETO, J. Caracterização da região dos Cerrados. In: GOEDERT, W.J. ed. **Solos dos cerrados**. São Paulo/Brasília. Nobel/EMBRAPA, 1985. p.33-74.

AIME, S.; BERTINI, I.; LUCHINAT, C. Considerations on high resolution solid state NMR in paramagnetic molecules. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v.150, p.221-242, 1996.

ALMEIDA, J.A.; MAÇANEIRO, K.C.; KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do planalto de Lages (SC). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p.815-828, 2000.

AMATO, M.A.; LADD, J.N. Decomposition of ^{14}C -labelled glucose and legume material in soils: properties influencing the accumulation of organic residue C and microbial biomass C. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.24, p.455-464, 1992.

AMELUNG, W.; ZECH, W. Organic compounds of ultrasonically dispersible and non-dispersible clay fractions in an Oxisol, Brazil. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 16., 1996, Montpellier, France. **Anais...** Montpellier, France. 1 CD-ROM.

ARSHAD, M.A.; RIPMEESTER, J.A.; SCHNITZER, M. Attempts to improve solid state ^{13}C NMR spectra of whole mineral soils. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.68, p.593-602, 1988.

BALDOCK, J.A.; OADES, J.M.; WATERS, A.G.; PENG, X.; VASSOLO, A.M.; WILSON, M.A. Aspects of the chemical structure of soil organic material as revealed by solid state ^{13}C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.16, p.1-42, 1992.

BALDOCK, J.A.; NELSON, P.N. Soil organic matter. In: SUMNER, M.E. **Handbook of soil science**. Boca Raton, FL, CRC Press, 1999. p.25-84.

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}C NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, East Melbourne, v.35, p.1061-1083, 1997.

BALDOCK, J.A.; PRESTON, C.M. Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. In: McFee, W.W., Kelly, J.M. (Eds.). **Carbon Forms and Functions in Forest Soils**. Madison, Soil Science Society American Inc., WI, 1995. p.89-117.

BALDOCK, J. A.; SKJEMSTAD, J. O. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.31, p.697-710, 2000.

BALESDENT, J.; WAGNER, G.H.; MARIOTTI, A. Soil organic matter turnover in long-term field experiments as revealed by carbon-13 natural abundance. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.52, p.118-124, 1988.

BARRIOS, E.; BURESCH, R.J.; SPRENT, J.I. Organic matter in soil particle size and density fractions from maize and legume cropping systems. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.28, p.185-193, 1996.

BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos**. 1996. 240f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

BENNEMA, J.; CAMARGO, M.N. **Segundo esboço parcial de classificação de solos brasileiros**. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1964. 17p.

BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M.; QUIRCK, J.P. Adsorption and charging phenomena in variable charge soils. In: THENG, B.K.G., ed. **Soils with variable charge**. Lower Hutt, Society Soil Science Soil Bureau, 1980. p.147-164.

BROUGH, A.R.; GREY, C.P.; DOBSON, C.M. Paramagnetic ions as structural probes in solid-state NMR: distance measurements in crystalline lanthanide acetates. **Journal American Chemical Society**, Washington, v.115, p.7318-7327, 1993.

CALDERONI, G.; SCHNITZER, M. Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids. **Geochemica and Cosmochimica Acta**, Oxford, v.48, p.2045-2051, 1984.

CAMARGO, M.N.; KLAMT, E.; KAUFFMAN, J.H. Classificação de solos usada em levantamento pedológico no Brasil. **Boletim informativo**. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.12, p.11-33, 1987.

CAMARGO, O.A.; JACOMINE, P.K.T.; CARVALHO, A.P.; OLMOS, J.I.L. The Brazilian classification of Latosols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP: CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF OXISOLS, 8., 1986. Part 1. **Proceedings...** EMBRAPA, SMSS, AID, UPR, Rio de Janeiro, Brasil, 1988. p.190-199.

CAMBARDELLA, C.A.; ELLIOTT, E.T. Particulate soil organic matter changes across a grassland cultivation séquense. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.56, p.777-783, 1992.

CARVALHO JÚNIOR, I.A. **Influência da mineralogia e da matéria orgânica na agregação, cor e radiometria de solos altamente intemperizados de Minas Gerais**. Viçosa, 2000. 184 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

CATROUX, G.; SCHNITZER, M. Chemical, spectroscopy, and biological characteristics of the organic matter in particle size fractions separated from and aquoll. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.51, p.1200-1207, 1987.

CERRI, C.C.; BERNOUX, M.; VOLKOFF, B.; MORAES, J.L. Dinâmica do carbono nos solos da Amazônia. In: ALVAREZ V., V.H.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. (Eds). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, MG : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. p.61-69.

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

CHRISTENSEN, B.T. **Organic matter in soil - structure, function and turnover**. Copenhagen: University of Copenhagen.Danish Institute of Agricultural Sciences, 2000. 95 f. Thesis (Ph.D) - University of Copenhagen.Danish Institute of Agricultural Sciences, Copenhagen, 2000.

CURI, N.; FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some oxisols in Brazil. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.51, p.153-158, 1987.

DAI, K.H.; JOHNSON, C.E. Applicability of solid-state ¹³C CP/MAS NMR analysis in Spodosols: chemical removal of magnetic materials. **Geoderma**, Amsterdam, v.93, p.289-310, 1999.

DALAL, R.C.; MAYER, R.J. Long-term trends in fertility of soils under continuous cultivation and cereal cropping in southern queensland. III. Distribution and kinetics of soil organic carbon in particle-size fractions. **Australian Journal of Soil Research**, East Melbourne, v.24, p.293-300, 1986.

DALAL, R.C.; MAYER, R.J. Long-term trends in fertility of soils under continuous cultivation and cereal cropping in southern Queensland. VI. Loss of total nitrogen from different particle-size and density fractions. **Australian Journal of Soil Research**, East Melbourne, v.25, p.83-93, 1987.

DALMOLIN, R.S.D. **Matéria orgânica e características físicas, químicas, mineralógicas e espectrais de Latossolos de diferentes ambientes**. 2002. 151f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

DICK, D. P. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos**. Porto Alegre, 1986. 196 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.

DICK, D.P.; BURBA, P. Extracting cinetics and molecular size fractionation of humic substances from two Brazilian soils. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.10, p.146-152, 1999.

DICK, D.P.; KÄMPF, N. Comparação da extração de ferro com HCl 6N, H₂SO₄ 1:1 e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em horizontes B latossólicos. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, Campinas, v.10, p.75-80, 1988.

DONAGEMMA, G.K. **Pré-tratamento na análise textural visando a minimização do pseudo-silte em Latossolos de Minas Gerais**. 2000. 89 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

DUXBURY, J.M.; SMITH, M.S.; DORAN, J.M. Soil organic matter as a source and a sink of plant nutrients. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu. University of Hawaii. Chapter 2, 1989. p.33-67.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1997.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, EMBRAPA Produção de Informação, 1999. 412 f. il.

FAO. **Soil Map of the World, Revised Legend**. FAO, Rome, Italy, 1990.

FELLER, C.; BEARE, M.H. Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v.79, p.69-116, 1997.

FERREIRA, M.M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.23, p.515-523, 1999.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected brazilian oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.55, p.1143-1149, 1991.

FITZPATRICK, R.W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, Amsterdam, v.27, p.335-347, 1982.

GOLCHIN, A.; OADES, J.M.; SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, O. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. **Australian Journal of Soil Research**, East Melbourne, v.32, p.285-309, 1994.

GREGORICH, E.G.; KACHANOSKI, R.G.; VORONEY, R.P. Ultrasonic dispersion of aggregates: distribution of organic matter in size fractions. **Canadian Journal Soil Science**, Ottawa, v.68, p.395-403, 1988.

GREGORICH, E.G.; MONREAL, C.M.; SCHNITZER, M.; SCHULTEN, H.R. Transformation of plant residues into soil organic matter: chemical characterization of plant tissue, isolated soil fractions, and whole soils. **Soil Science**, Baltimore, v.161, p.680-693, 1996.

GU, B.; SCHMITT, J.; CHEN, Z.; LANG, L.; MacCARTHY, J.F. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanism and models. **Environmental Science and Technology**, Washington, v.28, p.38-46, 1994.

GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Soil organic matter composition under primary forest, pasture, and secondary forest succession, Región Huertar Norte, Costa Rica. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.124, p.93-104, 1999.

GUGGENBERGER, G.; ZECH, W.; THOMAS, R.J. Lignin and carbohydrate alteration in particle size separates of an oxisol under tropical pasture following native grassland. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.27, p.1629-1638, 1995.

HATCHER, P.G. Chemical structure studies of natural lignin by dipolar dephasing solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.11, p.31-39, 1987.

HEMPFLING, R.; SIMMLEIT, N.; SCHULTEN, H.-R. Characterization and chemodynamics of plant constituents during maturation, senescence and humus genesis in spruce ecosystems. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.13, p.27-60, 1991.

INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE WORKING GROUP RB.
World Reference Base for Soil Resources: Introduction. DECKERS, J. A.;
 NACHTENGAELE, F. O.; SPAARGAREN, O. C. (Eds.). Leuven : Acco: ISRIC:
 FAO, 1998a. 165p.

INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE WORKING GROUP RB.
World Reference Base for Soil Resources: Atlas. DECKERS, J.A.;
 NACHTENGAELE, F.O.; SPAARGAREN, O.C. (Eds.). Leuven: Acco: ISRIC:
 FAO, 1998b. 79p.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis:** Advanced course. 2nd ed. Madison:
 Department of Soil Science [of the] University of Wisconsin, 1956. 894p.

JANZEN, H.H.; CAMPBELL, C.A.; BRANDT, S.A.; LAFOND, G.P.; TOWNLEY-
 SMITH, L. Light-fraction organic matter in soils from long-term crop rotations.
Soil Science Society of American Journal, Madison, v.56, p.1799-1806,
 1992.

KAISER, K.; GUGGENBERG, G. The role of DOM sorption to mineral surfaces
 in the preservation of organic matter in soils. **Organic Geochemistry**, Oxford,
 v.31, p.711-725, 2000.

KÄMPF, N. **Die eisenoxid mineralogie einer klimasequenz von böden aus
 eruptiva in Rio Grande do Sul, Brasilien.** Freising : Technischen Universität
 München, 1981. 217 f. Tese (Doutorado) - Technischen Universität München,
 Freising, 1981.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M – NaOH concentration treatment for
 iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.30, p.401-408, 1982.

KÄMPF, 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.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Avaliação da estimativa de substituição de
 Fe por Al em hematitas de solos. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**,
 Campinas, v.22, p.209-213, 1998.

KENG, J.C.W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols
 and Ultisols. **Soil and Crop Science Society of Florida. Annual
 Proceedings**, Gainesville, v.33, 1974, p.119-126.

KER, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, [s.l.], v.5,
 p.17-40, 1997.

KINCHESCH, P.; POWLSON, D.S.; RANDALL, E.W. ¹³C NMR studies of
 organic matter in whole soils: I. Quantitation possibilities. **European Journal of
 Soil Science**, Oxford, v.46, p.125-138, 1995.

KLAMT, E.; VAN REEUWIJK, L.P. Evaluation of morphological, physical and chemical characteristics of Ferrasols and related soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.24, p.573-587, 2000.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: J. Wiley & Sons, 1974. 966p.

KÖGEL-KNABNER, I. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, Amsterdam, v.80, p.243-270, 1997.

KYUMA, K.; HUSSAIN, A.; KAWAGUCHI, K. The nature of organic matter in soil organo-mineral complexes. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v.15, p.149-155, 1969.

LADD, J.N.; FOSTER, R.C.; SKJEMSTAD, J.O. Soil structure: carbon and nitrogen metabolism. **Geoderma**, Amsterdam, v.56, p.401-434, 1993.

LEHMANN, J.; POIDY, N.; SCHROTH, G.; ZECH, W. Short-term effects of soil amendment with legume tree biomass on carbon and nitrogen in particle size separates in central Togo. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.30, p.1545-1552, 1998.

LEHMANN, J.; CRAVO, M.S.; ZECH, W. Organic matter stabilization in a Xanthic Ferralsol of the central Amazon as affected by single trees: chemical characterization of density, aggregate, and particle size fractions. **Geoderma**, Amsterdam, v.99, p.147-168, 2001.

LEMOS, R.C.; SANTOS, R.D. dos. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 3. ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. 84p.

MACEDO, J. **Morphology, mineralogy, and genesis of a hydrosquence of oxisols in Brazil**. Cornell: Cornell University, 1986. 73 f. Thesis (Master of Science Thesis) - Cornell University, Cornell, USA, 1986.

MACEDO, J. Os solos da região dos cerrados. In: ALVAREZ, V.H., FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. ed. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa-MG: SBCS : UFV/DPS, 1996. p.135-156.

MAHIEU, N.; POWLSON, D.S.; RANDALL, E.W. A review of soil organic matter as seen by ^{13}C nuclear magnetic resonance. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 16., 1999, Montpellier, France. **Anais...** Montpellier, France: [s.n.], 1999. 1 CD-ROM.

MARTIN, J.P.; HAIDER, K. **Influence of mineral colloids on turnover rates of soil organic carbon**. In: SOIL Science Society of America: Interactions of soil minerals with natural organics and microbes, 1986. (Special Publication, 17).

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, [Boulder], v.9, 317-327, 1960. 7th Nature Conference

MELILLO, J.M.; ABER, J.D.; LINKINS, A.E.; RICCA, A.; FRY, B.; NADELHOFFER, K.J. Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: plant litter to soil organic matter. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.115, p.189-198, 1989.

MÖLLER, M.R.F.; KLAMT, E. Identificação e gênese de argilominerais em Latossolo Roxo de Santo Ângelo (RS). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.6, p.161-166, 1982.

MÖLLER, M.R.F.; KLAMT, E. Intemperismo de argilominerais em Latossolo Roxo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.7, p.33-38, 1983.

MOURA FILHO, W.; BUOL, S.W. Studies of a Latosol Roxo (Eutruxox) in Brazil: micromorphology effect on ion release. **Experientiae**, Viçosa, MG, v.21, p.161-177, 1976.

NEWMAN, R.H.; TATE, K.R. ¹³C NMR characterization of humic acids from soils of a development sequence. **Journal of Soil Science**, London, v.42, p.39-46, 1991.

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

OADES, J.M. An introduction to organic matter in mineral soils. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Eds.). **Minerals in soil environments** 2^a ed. Madison: Soil Science Society of American Journal, 1989. p.89-160.

OADES, J.M.; VASSALLO, A.M.; WATERS, A.G.; WILSON, M.A. Characterization of organic matter in particle size and density fractions from a red-brown earth by solid-state ¹³C NMR. **Australian Journal of Soil Research**, East Melbourne, v.25, p.71-82, 1987.

OLIVEIRA, J.B.; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N. **Classes gerais de solos do Brasil**: guia auxiliar para seu reconhecimento. Jaboticabal : FUNEP, 1992. 201p.

PARFITT, R.L.; FRASER, A.R.; FARMER, V.C. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. **Journal of Soil Science**, London, v.28, p.289-296, 1977.

PRESTON, C.M.; DUDLEY, R.L.; FYFE, C.A.; MATHUR, S.P. Effects of variations in contact times and copper concentrations in a ¹³C CP/MAS NMR study of samples of four organic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.33, p.245-253, 1984.

PRESTON, C.M.; NEWMAN, R.H.; ROTHER, P. Using ^{13}C COMAS NMR to assess effects of cultivation on the organic matter of particle size fractions in a grassland soil. **Soil and Science**, Baltimore, v.157, p.26-35, 1994.

PRESTON, C.M.; SCHNITZER, M.; RIPMEESTER, J.A. A spectroscopic and chemical investigation on the deashing of a humin. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.53, p.1442-1447, 1989.

QUIDEAU, S.A.; ANDERSON, M.A.; GRAHAM, R.C.; CHADWICK, O.A.; TRUMBORE, S. Soil organic matter processes: characterization by ^{13}C NMR and ^{14}C measurements. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.138, p.19-27, 2000.

QUIDEAU, S.A.; CHADWICK, O.A.; BENESI, A.; GRAHAM, R.C.; ANDERSON, M.A. A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition. **Geoderma**, Amsterdam, v.104, p.41-60, 2001.

RAIJ, B. van; PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. **Soil Science Society of American Proceedings**, Madison, v.36, p.587-593, 1972.

RANDALL, E.W.; MAHIEU, N.; POWLSON, D.S.; CHRISTENSEN, B.T. Fertilization effects on organic matter in physically fractionated soils as studied by ^{13}C NMR: Results from two long term field experiments. **European Journal Soil Science**, Oxford, v.46, p.557-565, 1995.

RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the central Plateau of Brazil**. West Lafayette: Purdue University, 1976. 237 f. Thesis (Ph.D.) - Purdue University, West Lafayette, 1976.

SALOMÃO, R.P.; NEPSTAD, D.C.; VIEIRA, I.C.G. Como a biomassa de florestas tropicais influi no efeito estufa? **Ciência Hoje**, São Paulo, v.21, p.38-47, 1996.

SANCHEZ, P.A. **Properties and management of soils in the tropics**. New York : J. Wiley, 1976. p.254-260.

SHANG, C.; TIESSEN, H. Organic matter lability in a tropical oxisol: evidence from shifting cultivation, chemical oxidation, particle size, density, an magnetic fractionations. **Soil Science**, Baltimore, v.162, p.795-807, 1997.

SHANG, C.; TIESSEN, H. Organic matter stabilization in two semiarid tropical soils: size, density and magnetic separations. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.62, p.1247-1257, 1998.

SCHAEFER, J.; STEJSKAL, E.O. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers pinning at magic angle. **Journal American Chemistry Society, CIDADE**, v.98, p.1031-1032, 1976.

SCHIMEL, D.S, STILLWELL, M.A.; WOODMANSEE, R.G. Biogeochemistry of C, N, and P in a soil catena of the short grass steppe. **Ecology**, Washington, v.66, p.276-282, 1985.

SCHMIDT, M.W.I.; KNICKER, H.; HATCHER, P.G.; KÖGEL-KNABNER, I. Improvement of ^{13}C and ^{15}N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.48, p.319-328, 1997.

SCHMIDT, M.W.I.; RUMPEL, C.; KÖGEL-KNABNER, I. Particle size fractionation of soil containing coal and combustion particles. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.50, p.512-522, 1999.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. 319p.

SCHULTEN, H.R.; LEINWEBER, P. Influence of the mineral matrix on the formation and molecular composition of soil organic matter in a long-term, agricultural experiment. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.22, p.1-22, 1993.

SCHULTHESS, C.P.; HUANG, C.P. Humic and fulvic acid adsorption by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.55, p.34-42, 1991.

SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides: 8. Unit-cell dimension of Al substituted goethites. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.32, p.36-44, 1984.

SCHULZE, D. G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides. X. Properties of Al substituted goethites. **Clay Minerals**, London, v.19, p.521-529, 1984.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium – Oxalat Lösung. **Z. Pflanzenernähr**, Bodenkd, v.105, p.194-202, 1964.

SCHWERTMANN, U. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. **Nature**, London, v.221, p.645-646, 1966.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M; LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.27, p.105-112, 1979.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Science**, Baltimore, v.139, p.344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U.; KODAMA, H.; FISCHER, W.R. Mutual interactions between organics and iron oxides. In: HUANG, P.M.; SCHNITZER, M. (Eds.). **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison: SSSA, 1986. p.223-250 (Special Publish, 17)

SHANG, C.; TIESSEN, H. Organic matter lability in a tropical oxisol: evidence from shifting cultivation, chemical oxidation, particle size, density, a magnetic fractionations. **Soil Science**, Baltimore, v.162, p.795-807, 1997.

SHANG, C.; TIESSEN, H. Organic matter stabilization in two semiarid tropical soils: size, density and magnetic separations. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.62, p.1247-1257, 1998.

SHAYMUKHAMETOV, M.S.; TITOVA, N.A.; TRAVNIKOVA, L.S.; LABENETS, Y.M. Use of physical fractionation methods to characterize soil organic matter. **Soviety Soil Science**, [Birmingham], v.16, p.117-128, 1984.

SINGER, A.; HUANG, P.M. Humic acid effect on aluminum interlayering in Montmorillonite. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.57, p.271-279, 1993.

SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; NEWMAN, R.H. The removal of magnetic materials from surface soils. A solid-state ^{13}C CP/MAS n.m.r. study. **Australian Journal of Soil Research**, East Melbourne, v.32, p.1215-1229, 1994.

SKJEMSTAD, J.O.; DALAL, R.C. Spectroscopic and chemical differences in organic matter of two Vertisols subjected to long periods of cultivation. **Australian Journal of Soil Research**, East Melbourne, v.25, p.323-335, 1987.

SKJEMSTAD, J.O.; WATERS, A.G.; HANNA, J.V.; OADES, J.M. Genesis of podzols on coastal dunes in southern Queensland. IV. Nature of the organic fraction as seen by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, East Melbourne, v.30, p.667-681, 1992.

SMERNIK, R.J.; OADES, J.M. Effects of added paramagnetic ions on the ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of a de-ashed soil **Geoderma**, Amsterdam, v.89, p.219-248, 1999.

SMERNIK, R.J.; OADES, J.M. The use of spin counting for determining quantitation in solid state ^{13}C NMR spectra of natural organic matter. 2. HF-treated soil fractions. **Geoderma**, Amsterdam, v.96, p.159-171, 2000.

SOIL CONSERVATION SERVICE [of the] USDA. **Soil taxonomy**: A basic system of soil classification for mapping and interpreting soil survey. Washington, U.S.: Govt. Printing Office, 1975. 754p. (Agriculture Handbook, 436)

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.

SOUZA, G. A. **Estudo comparativo de propriedades de Latossolos do Brasil**. 1979. 105 f. Dissertação (Mestrado – Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1979.

SPAIN, A. Influence of environmental conditions and some soil chemical properties on the carbon and nitrogen contents of some Australian rainforest soils. **Australian Journal of Soil Research**, East Melbourne, v.28, p.825-839, 1990.

SPARKS, D. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. New York: J. Wiley & Sons, 1994. 496p.

SWIFT, R.S.; POSNER, A.M. The distribution and extraction of soil nitrogen as a function of soil particle size. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.4, p.181-186, 1972.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. et al. **Análises de solo, planta e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, da UFRGS, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).

THENG, B.K.G.; TATE, K.R.; SOLLINS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: COLEMAN, D.C.; OADE, J.M.; UEHARA, G. **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: University of Hawaii Press, 1989. p.5-32.

TIESSEN, H.; STEWART, J.W.B. Particle-size fractions and their use in studies of soil organic matter: II. Cultivation effects on organic matter composition in size fractions. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.47, p.509-514, 1983.

TIPPING, E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, Oxford, v.45, p.191-199, 1981.

TORN, M.S.; TRUMBORE, S.E.; CHADWICK, O.A.; VITOUSEK, P.M.; HENDRICKS, D. Mineral control of soil organic carbons. **Nature**, London, v.389, p.170-173, 1997.

TRUMBORE, S.E. Comparison of carbon dynamics in tropical and temperate soils using radiocarbon measurements. **Global Biogeochemical Cycles**, Florida, v.7, p.275-290, 1993.

TURCHENEK, L.W.; OADES, J.M. Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques. **Geoderma**, Amsterdam, v.21, p.311-343, 1979.

UEHARA, G. Mineralo-chemical properties of Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION-WORKSHOP, 2., Bangkok, 1979. **Proceedings**. Bangkok: [s.n.], 1979. p.45-60.

UEHARA, G.; GILLMAN, G.P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals. I. Theory. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.44, p.20-25, 1980.

VARADACHARI, C.; CHATTOPADHYAY, T.; GHOSH, K. Complexation of humic substances with oxides of iron and aluminum. **Soil Science**, Baltimore, v.162, p.28-34, 1997.

VIEIRA, L.S.; VIEIRA, M.N.F. **Manual de morfologia e classificação de solos**. Belém: Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, 1981. 580p.

WATSON, J.R.; PARSONS, J.W. Studies of soil organo-mineral fractions. I. Isolation by ultrasonic dispersion. **Journal of Soil Science**, London, v.25, p.1-8, 1974.

WILSON, M.A. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to whole soils. In: MACCARTHY, P.; CLAPP, C.E.; MALCOLM, R.L.; BLOOM, P.R. **Humic substances in soil and crop sciences: selected readings**. Madison: [s.n.], 1990. p.221-260.

YOUNG, A. **Tropical soils and soil survey**. Cambridge: Cambridge University Press, 1976. 468p.

YOUNG, J.L.; SPYCHER, G. Water-dispersible soil organic-mineral particles: I. Carbon and nitrogen distribution. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.43, p.324-328, 1979.

ZHANG, X.; AMELUNG, W.; YUAN, Y.; ZECH, W. Amino sugar signature of particle-size fractions in soils of the native prairie as affected by climate. **Soil Science**, Baltimore, v.163, p.220-229, 1998.

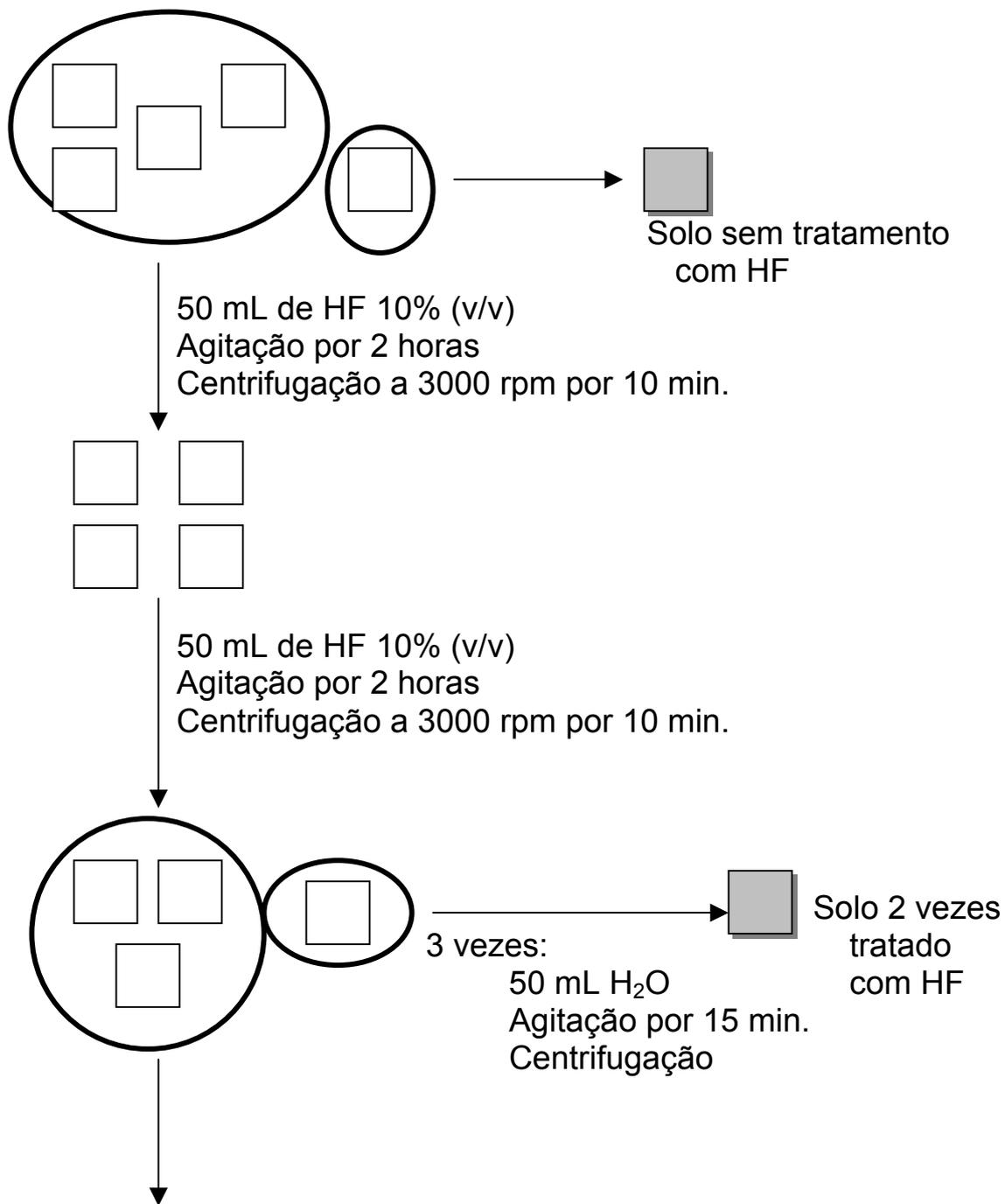
ZECH, W.; HAUMAIER, L.; HEMPFLING, R. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. In: MACCARTHY, P.; CLAPP, E.; MALCOLM, R.L.; BLOOM, P.R. (Eds.). **Humic substances in soil and crop sciences: selected readings**. Madison: ASA: SSSA, 1990. p.187-202.

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.

ZECH, W.; ZIEGLER, F.; KÖGEL-KNABNER, I.; HAUMAIER, L. Humic substances distribution and transformation in Forest soils. **The Science [of the] Total Environment**, Amsterdam, v.117/118, p.155-174, 1992.

APÊNDICE 1 – Esquema representativo do procedimento adotado no tratamento com HF 10% (v/v).

Amostras de solos



O mesmo procedimento foi repetido até que a última amostra sofresse 8 tratamentos com HF

APÊNDICE 2 – Teor médio de carbono nas frações tamanho argila (argila grossa + argila fina) e razão entre o teor de carbono na argila e o teor de carbono no silte nos solos estudados.

Solo	Teor de C na argila* (g kg ⁻¹)	Teor de C na argila / Teor de C no silte
LVaf	30,5	1,07
LVdf-1	19,2	0,92
LVdf-2	36,8	1,20
LVdf-3	29,4	0,82
LVdf-4	30,7	2,07
LBd	36,2	1,47
LAd	43,2	0,23
LAW	22,5	0,61

*(Teor de C na argila grossa x conteúdo de argila grossa) + (Teor de C na argila fina x conteúdo de argila fina)

conteúdo de argila grossa + conteúdo argila fina

APÊNDICE 3 – Limites de deslocamento químico e descrição das formas de carbono predominantes, nos espectros de RMN ¹³C CP/MAS.

Tipo de carbono	Faixa de deslocamento químico (ppm)	Composição carbônica predominante
Carbonila	220—160	Carboxila, carbonila, amida ^(2,9,11,15)
Aromático _(COR ou CNR)	160—140	Grupos aromáticos COR ou CNR ^(9,14,15)
Aromático _(C—H)	140—110	Carbono aromático C—H, guaiacil C-2, C-6 em lignina, carbono olefínico. Inclui também a intensidade das <i>spinning sidebands</i> de 270—220 ppm e 0—-50 ppm ^(9,13)
Anomérico	110—90	Carbono anomérico de carboidratos, C-2, C-6 de unidades <i>syringyl</i> de lignina, <i>acetals</i> de carboidratos, <i>acetals</i> e <i>ketals</i> ^(3,6,9)
Carboidrato	90—60	Estrutura derivada de carboidratos (C-2 para C-5) em hexoses, C-a de alguns aminoácidos, <i>higher álcoois</i> , grupos éter e hidroxila ^(3,9)
Metoxil	60—45	Carboxila, amida, éster, N-alquila, metoxil, CH ₂ ^(6,10)
Metileno	45—25	Grupos metileno em anéis e cadeias alifáticas (lipídios ou proteínas) ⁽⁹⁾
Metil	25—0	Grupos metila terminais ⁽⁹⁾
Outras subdivisões amplamente sugeridas		
Carboxila	190—160	Carboxila, amida, éster, peptídeo ^(4,6,8,12)
Aromático	160—110	Aromático H—substituído, aromático alquil—substituído, fenólico, alqueno, olefínico ^(1,2,4,6,7,8,11,12,14,15) . Esta região é afetada pela presença de <i>spinning sidebands</i> de picos da região da carboxila e amida.
Aromático	140—120	C—H aromático; aril, fenol e furano; guaiacil C-2, C-6 na lignina, carbono olefínico ^(3,5)
Aromático	120—110	Aromático C—H em guaiacil C-2, C-6; alqueno ^(3,5)
O-alquil	110—60	Estrutura derivada de carboidratos, C-α de peptídeos; O-alquil (indica a presença de estruturas de carboidratos, polissacarídeos, álcool e éter); carbono sp ² hibridizado em estruturas olefínica e aromática; <i>propyl side-chains</i> em unidades de lignina ^(2,13,15)
Alifático	45—0	Estruturas alifáticas; ácidos graxos e outros lipídeos ou proteínas, <i>paraffinic structures</i> , aminoácidos ^(2,6,7,12,13)

⁽¹⁾Wilson, 1987; ⁽²⁾Almendros et al., 1991; ⁽³⁾Krosshavn et al., 1992; ⁽⁴⁾Preston et al., 1994; ⁽⁵⁾Knicker & Lüdemann, 1995; ⁽⁶⁾Randall et al., 1995; ⁽⁷⁾Schmidt et al., 1996; ⁽⁸⁾Conte et al., 1997; ⁽⁹⁾Kögel-Knabner, 1997; ⁽¹⁰⁾Randall et al., 1997; ⁽¹¹⁾Mahieu et al., 1999; ⁽¹²⁾Dignac et al., 2000; ⁽¹³⁾Knicker & Skjemstad, 2000; ⁽¹⁴⁾Pillon, 2000; ⁽¹⁵⁾Schmidt et al., 2000.

APÊNDICE 4 – Esquema representativo do procedimento adotado no fracionamento físico do solo.

Amostra de solo

2 vezes Politungstado de Sódio ($1,8 \text{ g cm}^{-3}$)
→ **Matéria Orgânica Leve Livre**

2 vezes lavado com água

Solo sem Fração Leve

Sonicação em água (450 J mL^{-1})

Solo após Sonicação

Peneiramento $200 \mu\text{m}$
→ **Fração Tamanho Areia Grossa**

Peneiramento $20 \mu\text{m}$
→ **Fração Tamanho Areia Fina**

Silte e Argilas

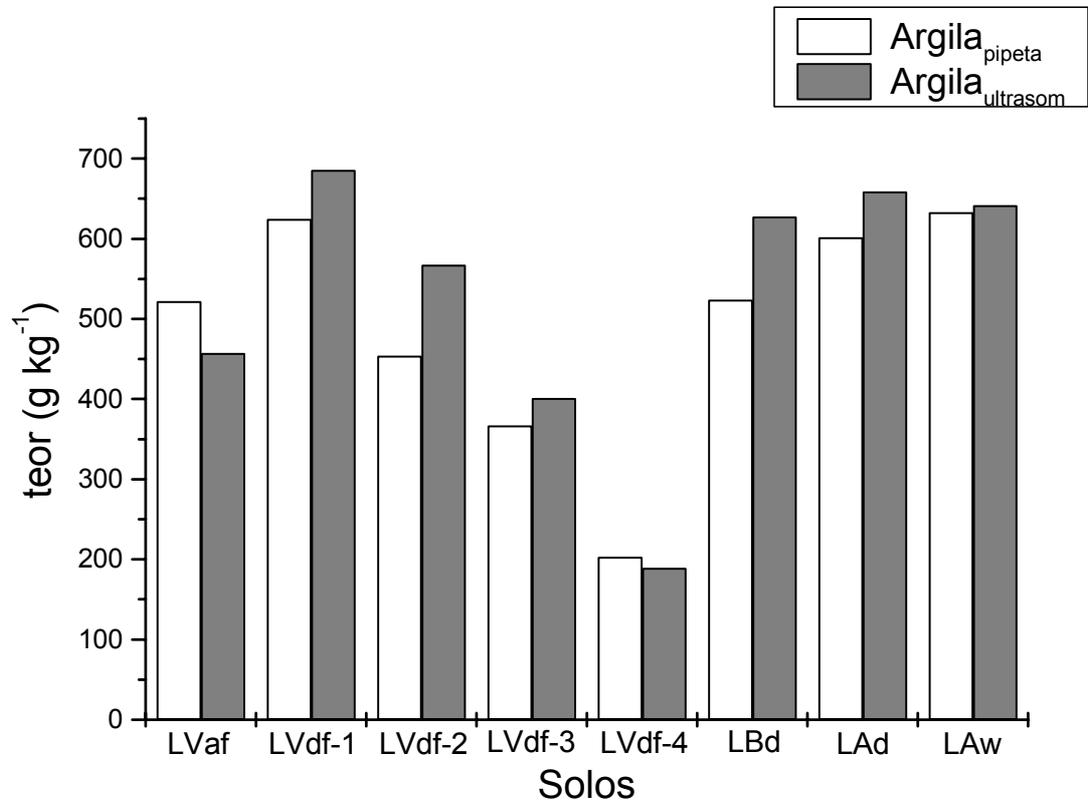
Centrifugação
 $700 \text{ rpm} \times 5 \text{ min.}$
→ **Fração Tamanho Silte**

Centrifugação
 $2400 \text{ rpm} \times 50 \text{ min.}$
→ **Fração Tamanho Argila Grossa**

Floculação (MgCl_2)
Secagem em estufa (35°C)

Fração Tamanho Argila Fina

APÊNDICE 5 – Distribuição das frações argilas obtidas pelo método da pipeta e pela sonicação das amostras.



APÊNDICE 6 – Substituição por Al^{3+} , diâmetro médio cristalino (DMC) dos planos 110 e 111 da goethita e dos planos 012, 104, 110 e 113 da hematita, razão Gt/(Gt+Hm), e área superficial específica das amostras de goethita e hematita presentes nas frações < 20 μm nos solos estudados, determinada por DRX.

Solo	Al ³⁺ -substituição		DMC						Razão Gt/(Gt+Hm)	ASE	
	Gt	Hm	Gt		Hm					Gt	Hm
			110	111	012	104	110	113			
--- mol mol ⁻¹ ---		----- nm -----						---- m ² g ⁻¹ ----			
Argila Fina											
LVaf	0,15	0,09	20	18	30	16	21	17	0,38	121	74
LVdf-1	0,13	0,09	44	-	34	28	42	40	0,10	51	45
LVdf-2	0,17	0,11	-	-	-	-	-	-	0,50	-	-
LVdf-3	0,18	0,10	39	-	-	30	28	51	0,28	60	40
LVdf-4	0,24	0,13	19	17	-	23	18	-	0,71	125	76
LBd	0,20	-	22	18	-	-	-	-	1,00	110	-
LAd	0,34	-	53	38	-	-	-	-	1,00	42	-
LAW	0,37	-	34	14	-	-	-	-	1,00	69	-
Argila Grossa											
LVaf	0,15	0,12	17	20	23	25	27	19	0,37	142	67
LVdf-1	-	0,11	-	-	25	25	30	25	0,01	-	61
LVdf-2	0,18	0,16	18	-	40	-	18	-	0,60	137	75
LVdf-3	-	0,11	-	-	21	22	38	26	0,01	-	59
LVdf-4	0,20	0,10	18	-	68	-	25	-	0,68	132	52
LBd	0,20	-	20	16	-	-	-	-	1,00	121	-
LAd	0,33	-	58	22	-	-	-	-	1,00	38	-
LAW	0,37	-	44	-	-	-	-	-	1,00	52	-
Silte											
LVaf	-	0,05	-	-	-	55	50	30	0,01	-	26
LVdf-1	-	0,09	-	-	37	31	35	28	0,01	-	48
LVdf-2	0,19	0,05	19	15	-	36	50	-	0,53	126	32
LVdf-3	-	0,05	-	-	32	51	49	-	0,01	-	42
LVdf-4	-	0,01	-	-	28	52	43	-	0,01	-	48
LBd	0,23	0,06	19	-	-	83	64	-	0,69	125	20
LAd	0,35	-	38	-	-	-	-	-	1,00	61	-
LAW	0,39	-	30	10	-	-	-	-	1,00	80	-

APÊNDICE 7 – Lista das principais abreviaturas utilizadas nesta tese.

(Gt/(Gt+Hm))	Relação goethita/(goethita+hematita)
ASE	Área superficial específica
C alquil	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 45-0 ppm
C anomérico	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 110-90 ppm
C aromático	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 160-110 ppm
C aromático _(C—H)	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 140-110 ppm
C aromático _(COR ou CNR)	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 160-140 ppm
C carboidrato	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 90-60 ppm
C carbonílico	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 220-160 ppm
C metil	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 25-0 ppm
C metileno	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 45-25 ppm
C metoxil	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 60-45 ppm
C O—alquil	Obtido pela integração da região de deslocamento químico compreendido entre 110-45 ppm
DMC	Dimensão média do cristalito
DRX	Difratometria de raios-X
ER _C	Fator de enriquecimento de C
ER _N	Fator de enriquecimento de N

Fe _d	O teor de ferro constituinte dos óxidos de ferro pedogênicos totais determinado no extrato obtido pela extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a 80°C
Fe _o	O teor de ferro dos óxidos de baixa cristalinidade determinado no extrato obtido por solução ácida de oxalato de amônio no escuro
Fe _t	O teor de ferro total determinado no extrato obtido por digestão ácida com HCl 6 mol L ⁻¹ a quente
Gb	Gibbsita
GF	Grupo funcional
Gt	Goethita
Hm	Hematita
Kt	Caulinita
LAd	Latossolo Amarelo Distrófico, coletado em Manaus, AM
LAW	Latossolo Amarelo Ácrico, coletado em Planaltina, DF
LBd	Latossolo Bruno Distrófico húmico, coletado em Vacaria, RS
LMA	Largura a meia altura
LVaf	Latossolo Vermelho Aluminoférrico, coletado em Tenente Argolo, RS
LVdf-1	Latossolo Vermelho Distroférrico típico, coletado em Augusto Pestana, RS
LVdf-2	Latossolo Vermelho Distroférrico típico, coletado em Lagoa Vermelha, RS
LVdf-3	Latossolo Vermelho Distroférrico típico, coletado em Passo Fundo, RS
LVdf-4	Latossolo Vermelho Distroférrico típico, coletado em Cruz Alta, RS
MOL	Matéria orgânica leve livre
MOS	Matéria orgânica do solo

MOS _{AF}	Matéria orgânica associada à fração tamanho argila fina
MOS _{AG}	Matéria orgânica associada à fração tamanho argila grossa
MOS _S	Matéria orgânica associada à fração tamanho silte
R	Razão [valor de C/N antes do tratamento] / [valor de C/N após o tratamento]
Razão A/O—A	C alquil/C O—alquil (45-0 ppm/115-45 ppm)
Razão Arom./O—A	C aromático/C O—alquil (165-115 ppm/115-45 ppm)
RMN ¹³ C CP/MAS	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C no estado sólido com polarização cruzada e ângulo mágico de giro
s/n	Razão sinal por ruído
SH's	Substâncias húmicas
v/v	Razão volume por volume