

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

**QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO
HORIZONTE A DE SOLOS SOB PASTAGEM NATIVA DOS CAMPOS DE CIMA
DA SERRA, RS**

**Letícia Barros da Silva
(Dissertação)**

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

**QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO
HORIZONTE A DE SOLOS SOB PASTAGEM NATIVA DOS CAMPOS DE CIMA
DA SERRA, RS**

LETÍCIA BARROS DA SILVA
Licenciada em Química (UFSM)

Dissertação apresentada como
um dos requisitos à obtenção do
Grau de Mestre em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS), Brasil
Abril de 2007

Dedico ao meu pai Délcio e ao meu namorado Rafael Veit Bonow.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao CNPq pela oportunidade de realizar meu mestrado.

À Prof^ª. Dr^ª. Deborah Pinheiro Dick pelo apoio e pela excelente orientação e ao Prof. Dr. Alberto Vasconcellos Inda Júnior pela coleta das amostras.

Ao meu pai, Délcio, pelo exemplo de caráter, honestidade e força de vontade e pelo amor incondicional. À minha madrasta, Gianete que, durante a realização deste curso, esteve ao lado de meu pai dando a ele o apoio que necessita.

Aos meus irmãos, Leandro e Felipe, que apesar da distância sempre pude contar com eles.

Ao meu namorado e grande amor, Rafael Veit Bonow, e sua família Roberto, Maria Inez, Mariana e Marília, pelo carinho. À Ana Mara que é quase da família e foi uma grande confidente durante a realização deste curso.

Às meninas com quem dividi apartamento durante quase um ano, Leandra, Sara e Patrícia pela acolhida e apoio.

A todos os colegas da Agronomia e da Química pela excelente convivência.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste curso e também para o meu crescimento pessoal e profissional.

QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO HORIZONTE A DE SOLOS SOB PASTAGEM NATIVA DOS CAMPOS DE CIMA DA SERRA, RS^{1/}

Autora: Leticia Barros da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick

RESUMO

A região fisiográfica dos *Campos de Cima da Serra* no Estado do Rio Grande do Sul destaca-se pela sua beleza natural e sua biodiversidade. No entanto, informações sobre a dinâmica da matéria orgânica do solo (MOS) neste ambiente são escassas. O objetivo deste trabalho é caracterizar e quantificar a MOS de horizontes A de solos desta região, visando identificar os fatores que governam sua qualidade e teor. Foram coletadas oito amostras pertencentes a quatro classes de solo (Gleissolo, Neossolo, Cambissolo, Latossolo) situados entre 900 e 1250 m de altitude. As amostras de solo inteiro e as tratadas com solução de HF 10% foram analisadas por análise elementar e por espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR). A composição química da MOS foi determinada por espectroscopia de RMN ¹³C. O teor de C do solo foi alto (4 a 23 %) e sua variação apresentou correlação estatisticamente significativa com a altitude e com o teor de Al trocável. Provavelmente, a MOS destes solos é estabilizada pela complexação com Al. Em todos os solos, a MOS caracteriza-se pelo alto teor de grupos C O-alquil (52 a 59%) e pelo baixo grau de aromaticidade, evidenciando um baixo grau de decomposição. Em relação às frações químicas da MOS, as amostras tendem a apresentar altas proporções de substâncias húmicas solúveis em NaOH (27 a 96%). Os ácidos húmicos, em comparação aos ácidos fúlvicos, predominam em solos com maior teor de C (> 8%) e se associam preferencialmente com Fe (iônico ou coloidal). Nos solos com C < 7%, a fração de ácidos fúlvicos predomina sobre a de ácidos húmicos, sendo que o Al iônico está associado quase que exclusivamente com esta fração húmica.

^{1/} Dissertação de mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (70 p.) Abril, 2007. Trabalho realizado com apoio financeiro do CNPq.

QUANTIFICATION AND CHARACTERIZATION OF THE ORGANIC MATTER OF THE A HORIZONS OF SOILS UNDER NATIVE PASTURE FROM THE CAMPOS DE CIMA DA SERRA, RS^{1/}

Author: Leticia Barros da Silva

Advisor: Prof. Dr. Deborah Pinheiro Dick

ABSTRACT

The physiographic region of the *Campos de Cima da Serra* in the State of Rio Grande do Sul stands out by its natural beauty and biodiversity. Nevertheless, informations about the dynamics of the soil organic matter (SOM) in this environment are scarce. The objective of this work is to characterize and quantify the SOM of A horizons under native pasture located in this region, aiming to identify the factors that affect its quality and its content. Eight samples from four soil classes (Gleissolo, Neossolo, Cambissolo and Latossolo) located between 900 and 1200 m of altitude were collected. Whole soil and 10% HF-treated samples were analysed by elemental analyses and Fourier transformed infra-red spectroscopy (FTIR). The SOM chemical composition was determined by ¹³C NMR spectroscopy. The soil C content was high (4 to 23 %) and its variation presented a statistically significant correlation with altitude and with the content of exchangeable Al. Probably, the complexation with ionic Al is stabilizing the SOM. In all soils, the SOM shows a high content of O alkyl groups (52 to 59%) and a low aromaticity degree, evidencing a low decomposition degree. Concerning the chemical fractions of the SOM, the proportions of humic substances extracted by NaOH tend to be high (27 to 96%). In comparison to fulvic acids, the humic acids predominate in soils with greater C content (>8%) and are associated preferentially with Fe (either ionic or colloidal). In soils with C < 7 %, the fuvic acids are comparatively more abundant, and the organic bound ionic Al is almost exclusively associated with this fraction.

^{1/} Dissertation in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (70 p.) April, 2007.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1. Região de Campos de Cima da Serra.....	03
2.2. Solos de altitude.....	04
2.3. Fatores que afetam teor e composição da matéria orgânica do solo.....	06
2.4. Substâncias Húmicas.....	08
3. MATERIAL E MÉTODOS	10
3.1. Solos.....	10
3.2. Métodos químicos.....	13
3.2.1. Concentração de matéria orgânica do solo (MOS) com solução de HF 10% (v/v).....	13
3.2.2. Oxidação da matéria orgânica do solo com peróxido de hidrogênio.....	13
3.2.3. Análise elementar e determinação do teor de cinzas da MOS.....	13
3.2.4. Fracionamento e quantificação das substâncias húmicas com solução de NaOH 0,5 ml L ⁻¹	14

3.2.5. Determinação do teor de Fe e Al co-extraídos com as SH.....	15
3.3. Métodos espectroscópicos.....	16
3.3.1. Espectroscopia de Infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	16
3.3.2. Espectroscopia no ultravioleta–visível das amostras em estado sólido por reflectância difusa (DR UV-VIS).....	16
3.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ¹³ C no estado sólido CPMAS.....	17
3.4. Tratamento dos dados.....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1. Características gerais dos solos.....	18
4.2. Teores de C e N no solo.....	19
4.3. Desmineralização com tratamento de HF.....	22
4.4. Composição química e molecular da MOS.....	26
4.4.1. Composição química da MOS determinada por espectroscopia de RMN de ¹³ C CP/MAS.....	26
4.4.2. Composição elementar, espectros de DR UV/Vis e composição química determinada por espectroscopia de FTIR.....	31
4.4.3. Matéria orgânica resistente à degradação oxidativa.....	35
4.5. Frações húmicas da matéria orgânica do solo	38
4.5.1. Distribuição das frações húmicas.....	38
4.5.2. Teores de Al e de Fe co-extraídos com as frações húmicas.....	45
5. CONCLUSÕES.....	52
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
7. APÊNDICES.....	61

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
01. Classificação do solo, local de coleta das amostras, código da amostra, classificação do solo segundo o Sistema FAO (1994), altitude, teor de argila, silte e areia.....	12
02. Valores de pH em água e CTC a pH 7, teor de alumínio trocável, saturação por alumínio, teores de carbono e de nitrogênio do solo inteiro (C e N), razão C/N do solo inteiro, teores de Feo e de Fed do solo e razão Feo/Fed, de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	19
03. Enriquecimento de C e N (C_E e N_E), teores de carbono e nitrogênio do solo tratado com HF (C_{HF} e N_{HF}), razão C/N após tratamento com HF, valor R, massa, carbono e nitrogênio recuperados (M_R , C_R , N_R), teor de cinzas após tratamento com HF de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	23
04. Distribuição relativa de grupos funcionais da MOS concentrada determinados por RMN ^{13}C CP/MAS, de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	30

05. Teores de C, H, N e O corrigidos, razões atômicas H/C e O/H, índice E_4/E_6 , índice de aromaticidade (FTIR) (I_{1630}/I_{2920}), teor de carbono após oxidação com peróxido de hidrogênio (C_P) e razão entre o teor de C após oxidação com peróxido de hidrogênio e o teor de C do solo (C_P/C) de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	32
06. Teor de carbono do extrato de HCl (C_{HCl}), das SH (C_{SH}), dos AF (C_{AF}), dos AH (C_{AH}) e da fração humina (C_{HU}) e razões entre o teor de carbono em cada extrato e o teor de C do solo, além da razão entre o teor de carbono dos extratos de AH e de AF (C_{AH}/C_{AF}).....	39
07. Teores de Fe e Al extraídos com HCl (Fe_{HCl} , Al_{HCl}), com as SH (Fe_{SH} , Al_{SH}), com os AF (Fe_{AF} , Al_{AF}) e com os AH (Fe_{AH} , Al_{AH}) de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	46
08. Razão entre teores de Fe extraídos com HCl (Fe_{HCl}), com as SH (Fe_{SH}) e com os AF (Fe_{AF}) e teores de Feo e de Fed, razão entre o teor de Fe no extrato de AH e SH, razão entre o teor de Fe no extrato de AH e AF, de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	48
09. Razão entre teores de Al extraído com HCl (Al_{HCl}) e com as SH (Al_{SH}), razão entre o Al extraído com AF (Al_{AF}) e Al_{SH} e razão entre o teor de Al dos extratos de HCl, SH, AF e AH e o teor de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	50
10. Relações molares entre teores de Al extraído com HCl (Al_{HCl}), com as SH (Al_{SH}), com os AF (Al_{AF}), com os AH (Al_{AH}) e de Fe extraídos com HCl (Fe_{HCl}), com as SH (Fe_{SH}), com os AF (Fe_{AF}), com os AH (Fe_{AH}) de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	51

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
01. Mapa da região fisiográfica dos Campos de Cima da Serra.....	11
02. Correlação entre os teores de C e de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	20
03. Correlação entre os teores de C e a altitude do local de coleta de amostras de horizontes A de sete solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	21
04. Correlação entre os teores de nitrogênio do solo e os teores de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	22
05. Correlação entre os teores de massa recuperada (M_R) e os teores de carbono do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	24
06. Correlação entre os teores de cinzas após tratamento com HF e os teores de carbono do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	24
07. Correlação entre os teores de C recuperado e os teores de Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	25

08. Correlação entre os teores de N recuperado e os teores de Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	26
09. Espectros de RMN ¹³ C da MOS concentrada das amostras NL2, GM4, GH6, NL7, CHi8, CHu9, CHu10 e LB12.....	28
10. Espectro UV-VIS, no estado sólido, da MOS da amostra NL2 obtido por reflectância difusa.....	33
11. Espectro de FTIR do solo inteiro das amostras NL2, NL7 e GM4.....	34
12. Espectro de FTIR da MOS concentrada com HF de todas as amostras estudadas.....	34
13. Correlação entre os teores de C remanescente após tratamento com H ₂ O ₂ (C _P) e as razões Feo/Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	35
14. Espectros de FTIR das amostras NL2, NL7 e GM4 após tratamento com H ₂ O ₂	37
15. Correlação entre os teores de C no extrato de HCl (C _{HCl}) e os teores de C do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	40
16. Correlação entre os teores de C no extrato de HCl (C _{HCl}) e os teores de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	41
17. Correlação entre os teores de C no extrato de HCl (C _{HCl}) e as razões Feo/Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	42
18. Correlação entre os teores de C recuperado após tratamento com HF (C _R) e as razões C _{SH} /C de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	42
19. Correlação entre as razões C _{SH} /C e os teores de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	43

20. Correlação entre as razões C_{HU}/C e os teores de Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	44
21. Correlação entre as razões C_{AH}/C_{AF} e as razões Feo/Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	45
22. Correlação entre os teores de Fe no extrato das SH (Fe_{SH}) e os teores de C do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	47
23. Correlação entre os teores de Al no extrato de HCl (Al_{HCl}) e os teores de C do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS.....	49

1. INTRODUÇÃO

A região fisiográfica dos Campos de Cima da Serra possui uma paisagem exuberante, com uma grande diversidade de espécies vegetais predominando gramíneas em campos nativos. A pecuária é a principal atividade econômica da região, porém devido a sua baixa rentabilidade vem ocorrendo a substituição das pastagens naturais por cultivos agrícolas e florestamento com *pinus*. A alteração do uso dos campos nativos altera a flora e a fauna da região, podendo afetar também as propriedades químicas e físicas do solo, entre elas a qualidade e quantidade de matéria orgânica (MOS).

Os solos da região dos Campos de Cima da Serra pertencem a duas principais classes: Cambissolos Húmicos e Hísticos e Latossolos Brunos de altitude, também podendo ser encontrados, em menor proporção, Neossolos e Gleissolos. Em geral, estes solos são bastante ácidos, com elevados níveis de alumínio trocável e com altos teores de MOS, porém há poucas informações sobre a dinâmica da MOS e das frações húmicas destes solos.

A dinâmica da MOS em solos sob vegetação nativa é influenciada por fatores de clima, de vegetação e de solo, entre eles posição da paisagem, precipitação e textura. Em caso de cultivo do solo, o sistema de manejo é o fator determinante dos teores de MOS. As interações organo-minerais entre a MOS e os óxidos de ferro e também entre a MOS e o Al iônico podem afetar a qualidade e quantidade de MOS.

As substâncias húmicas contribuem consideravelmente para as propriedades químicas do solo, como a capacidade de troca de cátions (CTC) e a acidez potencial, e também podem controlar os níveis tóxicos de contaminantes

no solo, sendo que os ácidos fúlvicos e húmicos são os principais responsáveis por este efeito. A proporção de cada fração húmica encontrada no solo depende da classe de solo, ou seja, do ambiente pedogênico.

O objetivo principal desse trabalho é quantificar e caracterizar a matéria orgânica de horizontes A de solos sob pastagem nativa localizados nos Campos de Cima da Serra, visando identificar os fatores que governam o seu teor e composição química neste ambiente.

As hipóteses desse trabalho são:

- a) Na região dos Campos de Cima da Serra, o acúmulo de MOS é favorecido pela maior altitude;
- b) Solos situados em altitudes elevadas apresentarão MOS com composição química diferente dos de menor altitude;
- c) Solos de diferentes classes apresentarão MOS com diferente composição química, devido às diferentes interações organo-minerais e diferentes pedoambientes;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Região de Campos de Cima da Serra

A região fisiográfica dos Campos de Cima da Serra abrange uma área de 12.737,5 Km² e localiza-se no nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. Esta região possui uma população de 208.442 habitantes e uma densidade demográfica de 16,4 hab/km² (www.fee.tche.br). A região localiza-se de 900 a 1300 metros acima do nível do mar e é uma espécie de santuário ecológico devido a sua beleza natural e ao nível de preservação da paisagem.

Os Campos de Cima da Serra constituem a região mais fria e úmida do estado. As características climáticas da região conferem à mesma uma paisagem exuberante, com alta diversidade de espécies vegetais nativas. Na região existem aproximadamente 800 espécies de gramíneas e 200 de leguminosas (Nabinger et al., 1999). Os campos nativos, ricos em espécies vegetais, constituem a base da pecuária, a qual é a principal atividade econômica da região. A vegetação da região também é formada por florestas de araucária.

O relevo da região varia de suave a forte ondulado com recortes profundos de alguns rios e é formado de uma planície elevada de inclinação para Oeste. O clima da região é característico de locais elevados: temperado úmido (Cfb) com verões amenos. A temperatura média anual da região é de aproximadamente 14,4 °C e a precipitação média anual em torno de 2.468 mm ano⁻¹ (Streck et al., 2002).

Nesta região predominam solos de rochas vulcânicas ácidas, sendo que as principais classes de solo encontradas são os Cambissolos Húmicos e Hísticos e também os Latossolos Brunos de altitude. Outras classes podem ser também

encontradas em menor proporção, como os Neossolos e Gleissolos (www.abrasem.com.br). Segundo Messias et al. (2002), os solos de São Francisco de Paula-RS, que pertence aos Campos de Cima da Serra, são bastante ácidos, com altos níveis de alumínio trocável, pobres em fósforo disponível e com altos teores de potássio trocável e matéria orgânica. Estas propriedades químicas também foram observadas por Heringer (2000) ao estudar um Latossolo Vermelho Distroférico típico no município de André da Rocha-RS. Segundo a autora, este solo caracteriza-se quimicamente pela baixa saturação de bases, deficiência de fósforo, altos teores de MOS e níveis tóxicos de alumínio.

Nos últimos 30 anos, vem ocorrendo a substituição das pastagens por culturas comerciais e florestamento por *pinus* para indústria madeireira (Junges et al., 2002). Esta alteração do uso do solo afeta a fauna e a flora do local, assim como as propriedades químicas do solo. Abreu (2006) determinou a fauna do RS ameaçada de extinção devido à expansão de áreas com plantios comerciais de árvores exóticas. Segundo o autor, o Rio Grande do Sul possui 250 espécies em processo de extinção (desconsiderando as 11 espécies já extintas) e, destas, cerca de 26 espécies (aproximadamente 10% do total) estão ameaçadas de extinção devido aos florestamentos comerciais com espécies exóticas. No caso específico do florestamento *pinus*, a diversidade da flora é diminuída uma vez que esta cultura tende a ser estritamente monoespecífica. No entanto, as informações sobre o impacto nas propriedades químicas do solo decorrentes do florestamento com *pinus* são escassas, uma vez que pouco se conhece sobre as condições originais destes solos.

2.2. Solos de altitude

As condições climáticas e o tipo de relevo da região dos Campos de Cima da Serra promovem a ocorrência de classes de solo pouco desenvolvido.

Os Cambissolos Hísticos e Húmicos são encontrados em grande proporção nesta região, pois ocorrem em ambientes com alta precipitação pluviométrica e baixas temperaturas, sendo que estas características climáticas também são responsáveis pelo acúmulo de MOS (Streck et al., 2002). O relevo ondulado à

forte ondulado da região também é responsável pela formação destes tipos de solos. Os Cambissolos Hísticos e Húmicos, em geral, são solos com altos teores de Al trocável e alta saturação por Al, ou seja, são solos extremamente ácidos. Devido às condições climáticas favoráveis ao acúmulo de MOS, como baixas temperaturas e umidade alta, estes solos possuem altos teores de C, sendo superior nos Cambissolos Hísticos em comparação aos Húmicos. Os Cambissolos Hísticos e Húmicos da região dos Campos de Cima da Serra ocorrem em elevadas altitudes (> 900 m) e, por isso, estão sob condições climáticas adversas (geadas e baixa insolação), apresentando aptidão para pastagens nativas. Devido à forte acidez, ao relevo acidentado e à baixa disponibilidade de nutrientes, os solos desta região apresentam aptidão restrita para o cultivo agrícola, sendo necessário a aplicação de grandes quantidades de corretivos e fertilizantes (Streck et al., 2002).

Associados aos Cambissolos são encontrados, na região dos Campos de Cima da Serra, os Neossolos Litólicos, que ocorrem em regiões de relevo forte ondulado e montanhoso (Streck et al., 2002). Os Neossolos Litólicos são solos pouco desenvolvidos e de formação recente, os quais ocorrem, geralmente, em ambientes onde o processo de intemperização é lento e por isso tendem a conservar a MOS. Devido à pequena espessura dos Neossolos Litólicos, à pedregosidade e ao afloramento de rochas, estes solos possuem aptidão restrita para o uso agrícola (Streck et al., 2002).

Os Gleissolos ocorrem, geralmente, em depressões muito mal drenadas. Em geral, os Gleissolos possuem altos teores de C, pois a estagnação de água promove um ambiente redutor e anaeróbico, o qual retarda a decomposição da MOS. Os Gleissolos com elevados teores de material orgânico no horizonte superficial (A ou H) são classificados como Gleissolos Melânicos e os demais como Gleissolos Háplicos (Streck et al., 2002).

Na região dos Campos de Cima da Serra também podem ser encontrados Latossolos Brunos alumínicos câmbicos e Latossolos Vermelhos distroféricos típicos (Streck et al., 2002). De modo geral, os Latossolos são solos bem drenados, altamente intemperizados, sendo classificados como profundos a muito profundos. Tendo em vista o acentuado processo de intemperização e as

condições climáticas em que se formam, os Latossolos, geralmente, possuem baixos teores de MOS. Porém, o clima temperado úmido da região dos Campos de Cima da Serra promove maior acúmulo de MOS em comparação aos Latossolos de clima tropical e subtropical. Devido às limitações climáticas (geadas), os Latossolos da região apresentam aptidão restrita para lavouras de verão, porém são aptos para frutíferas de clima temperado, pastagens e culturas de inverno (Streck et al., 2002).

2.3. Fatores que afetam teor e composição da matéria orgânica do solo

A decomposição de resíduos vegetais e a formação da matéria orgânica do solo (MOS) em solos sob vegetação nativa são influenciadas principalmente por fatores de clima, de vegetação e de solo, entre eles posição da paisagem, precipitação e textura. (Stevenson, 1994). Ao introduzir-se o uso agrícola ou culturas comerciais, o sistema de manejo passa a ser o fator determinante dos teores e qualidade da MOS (Bayer et al., 2002).

Entre os agentes climáticos que afetam a dinâmica da MOS, destacam-se a precipitação pluviométrica média e a temperatura (Dalmolin et al., 2006). Em geral, climas frios e úmidos proporcionam o acúmulo de MOS e climas secos e quentes estimulam a atividade microbiana e promovem a biodegradação dos compostos orgânicos. Numa toposequência de Ferralsols do sul do Brasil, Dalmolin et al. (2006) observaram o aumento do teor de carbono no horizonte A com a altitude (440-950m), o que foi atribuído ao aumento da umidade e decréscimo da temperatura. Entretanto, em solos ácidos de altitude, o clima pode não afetar a dinâmica da MOS, sendo que outros fatores, tais como a interação da MOS com componentes inorgânicos do solo determinam a sua estabilização (Matus et al., 2006).

O efeito da textura no teor de MOS se verifica principalmente devido à formação de complexos organo-minerais, sendo que solos mais argilosos tendem a apresentar maiores teores de C do que solos de textura mais grosseira (Hassink, 1997). A capacidade de sorção de um solo não é infinita e quando os sítios sortivos são saturados (o que vai depender do teor de argila e do teor de C), este

mecanismo de estabilização química da MOS se torna secundário (Guggenberger e Kaiser, 2003). Outro fator que afeta a formação dos complexos organo-minerais e sua estabilidade é a especificidade desta reação, destacando-se os óxidos de Fe e de Al como os sorventes mais importantes no solo (Kaiser e Guggenberger, 2000; Dick et al., 2003; Dalmolin et al., 2006). Dick et al. (2005), empregando espectroscopia de RMN do ^{13}C , observaram razoáveis quantidades de estruturas tipo C O-álquil (37 a 51%) na MOS de Latossolos sob vegetação nativa, o que foi relacionado ao teor e ao tipo de óxidos de ferro. Os autores concluíram que a interação MOS-óxidos de Fe também afeta a qualidade da mesma. De fato, a associação de grupos funcionais O/N-álquil preferencialmente à superfície de óxidos de ferro foi evidenciada recentemente (Schoning et al., 2005). Os grupos C O-álquil são de fácil decomposição e altos teores deste tipo de estrutura na composição química da MOS reflete seu baixo grau de humificação e uma possível proteção da MOS ao ataque microbiano.

A interação da MOS com íons metálicos pode também contribuir para sua estabilização química. Os íons metálicos considerados como potenciais estabilizantes da MOS são Ca^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} , além de metais pesados (Lutzow et al., 2006). No caso específico do Al^{+3} , este mecanismo pode ser relevante na estabilização da MOS em solos ácidos (Parfitt et al., 1999). Schwesig et al. (2003) avaliaram o efeito do Al na mineralização do carbono orgânico dissolvido (COD) em solos de floresta. Estes autores observaram que o Al inibe a mineralização do COD e que a interação MOS-Al reduz os níveis tóxicos de Al na solução do solo.

O bloqueio dos sítios da MOS de fácil decomposição, como o ânion carboxilato, pela interação com Al em solução parece ser o mecanismo responsável pela estabilização da mesma, assim como a inacessibilidade das enzimas e a precipitação do complexo MOS-Al (Schwesig et al., 2003; Matus et al., 2006). A proporção de Al^{+3} para C é um parâmetro importante em proteger a MOS contra a decomposição microbiana. Em experimentos de longa duração, Schwesig et al. (2003) mostraram que em presença de razões $\text{Al}/\text{C} > 0,1$ a meia vida da fração estável da matéria orgânica dissolvida quadruplicava.

Um outro mecanismo de estabilização da MOS é a preservação seletiva a qual conduz ao enriquecimento de estruturas recalcitrantes tais como grupos

aromáticos e alifáticos (Lutzow et al., 2006). Estas estruturas podem ser originárias da vegetação, bem como serem produzidas nos eventos de queima da vegetação do solo (Roscoe et al., 2000). A queimada de resíduos de pasto seco é uma prática de manejo tradicional nos Campos de Cima da Serra, especialmente entre os meses de julho e setembro (Messias et al., 2002).

2.4. Substâncias Húmicas

O fracionamento químico da matéria orgânica em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU) permite a separação de frações húmicas que apresentam características químicas distintas, e conseqüentemente, reatividade diferenciada (Stevenson, 1994).

A solubilização de AH e AF com solução de NaOH 0,1 a 0,5 mol L⁻¹ é um dos métodos mais empregados, e pode envolver os seguintes mecanismos (Dick e Martinazzo, 2006): (a) o rompimento das ligações hidrogênio entre a MOS e os minerais do solo ou entre as moléculas orgânicas; (b) desprotonação dos grupos carboxílicos das SH, seguido de saturação dos sítios carboxilatos pelo íon Na⁺, causando expansão da dupla camada e dispersão.

A fração que é insolúvel em meio básico e meio ácido é chamada de humina e sua insolubilidade é atribuída tanto à sua recalcitrância química, quanto a sua forte interação na matriz mineral (Dick e Martinazzo, 2006).

Os AH e AF constituem a fração da MOS que contribui relevantemente para as propriedades químicas do solo, principalmente na capacidade de troca de cátions (CTC), na complexação com metais e com contaminantes do solo. Os AF, em geral, apresentam menor teor de C (41 a 51%) e de N (≤ 3%) e maior teor de O (40 a 50%) do que os respectivos AH (51 a 60% C, 3 a 5% N, 33 a 38% O). No caso específico de AH de solos de altitude menores valores de C (44 a 61%) e de O (19 e 39%) e maiores valores de N (11 a 20%) foram reportados (Martin et al., 1998). Neste mesmo estudo, para os AF foram identificados também menores teores de C (29 a 42%), e maiores valores de N (3,2 a 8,5%) e de O (47 a 62%).

A razão atômica O/C pode ser utilizada para diferenciar as frações húmicas quanto à proporção de grupos oxigenados presentes na amostra. Esta razão se

situa usualmente em torno de 0,5 para os AH e 0,7 para os AF (Sparks, 1995). A razão H/C é empregada para avaliar-se comparativamente o grau de alifaticidade/aromaticidade das SH, e, em geral, varia de 0.8 a 1,2 para AH e AF (Stevenson, 1994).

Os grupos funcionais carboxílicos e fenólicos são os responsáveis pela reatividade dos AH e AF, sendo que estes últimos apresentam maior proporção destas estruturas (Hayes e Malcolm, 2001).

A capacidade de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos em complexar cátions torna-os importantes carreadores geoquímicos de elementos, tais como Fe, Al e Si, afetando relevantemente processos pedogênicos, como também a especiação dos mesmos em ambientes aquáticos e terrestres (Wassermann et al., 1998; Lundström et al., 2000). Em processos de podzolização, atribui-se a imobilização de Fe e de Al ligados a compostos orgânicos à precipitação do complexo Al/Fe-ácido fúlvico em situações em que a razão C/metálico é ≤ 5 (Lundström et al., 2000). Para reações envolvendo matéria orgânica dissolvida, a precipitação ocorre em proporções mais altas, tendo sido verificado a proporção de 12 para C/Fe e de 17 para C/Al (Riise et al., 2000).

A proporção das diferentes substâncias húmicas (AH, AF e HU) varia em função do ambiente pedogênico. Segundo Stevenson (1994), em solos de floresta de clima temperado (Alfisols, Spodosols, e Ultisols) há uma predominância de AF em relação ao AH, enquanto que solos de pastagem e turfeiras (Mollisols) possuem altos teores de AH. Gomes et al. (1998) avaliaram três solos de restinga sob diferentes coberturas vegetais e observaram que em horizontes superficiais de solos com forte hidromorfismo há um predomínio de AH em relação aos AF, sendo que a fração húmica varia de 50 a 60% do C total. Em solos bem aerados, como Latossolo e Argissolo, têm sido reportados proporções de 52 a 70% para a fração húmica e em solos mais jovens, a proporção de húmica tende a ser inferior (28 a 35%) (Araújo et al., 2004; Simas et al., 2005).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi constituído da análise da matéria orgânica dos solos da região fisiográfica de Campos de Cima da Serra, a partir de métodos químicos e espectroscópicos.

3.1. Solos

Para este projeto foram selecionadas áreas em 3 municípios do Rio Grande do Sul: São José dos Ausentes, Bom Jesus e Vacaria (Figura 1) (Apêndice 1).

As áreas de coleta das amostras localizam-se no intervalo de 28^o a 29^o de latitude sul e entre 50^o e 52^o de longitude oeste, e situam-se entre 900 e 1250 m de altitude (Tabela 1).

O clima da região é temperado (Cfb 1), com temperatura média anual de 14,4 °C e precipitação média anual de 2.468 mm ano⁻¹, com exceção da região de coleta da amostra LB12 que apresenta temperatura média anual de 17,0 °C e precipitação média anual de 1.800 mm ano⁻¹.

As amostras foram coletadas de 0 a 10 cm de profundidade no horizonte A sob vegetação nativa e pertencem a quatro classes de solos (Tabela 1). Anteriormente às análises, as amostras foram destorroadas manualmente, secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm (fração TFSA).

As características químicas do solo foram determinadas no Laboratório de Análises de Solos, Tecidos e Plantas da UFRGS segundo Tedesco et al. (1995). O teor de óxidos de ferro pedogênicos foi determinado por extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a quente (Mehra e Jackson, 1960) (Fed) e o teor dos óxidos de ferro de baixa cristalinidade foram extraídos com solução de oxalato de amônio (Schwertmann, 1964) (Feo).

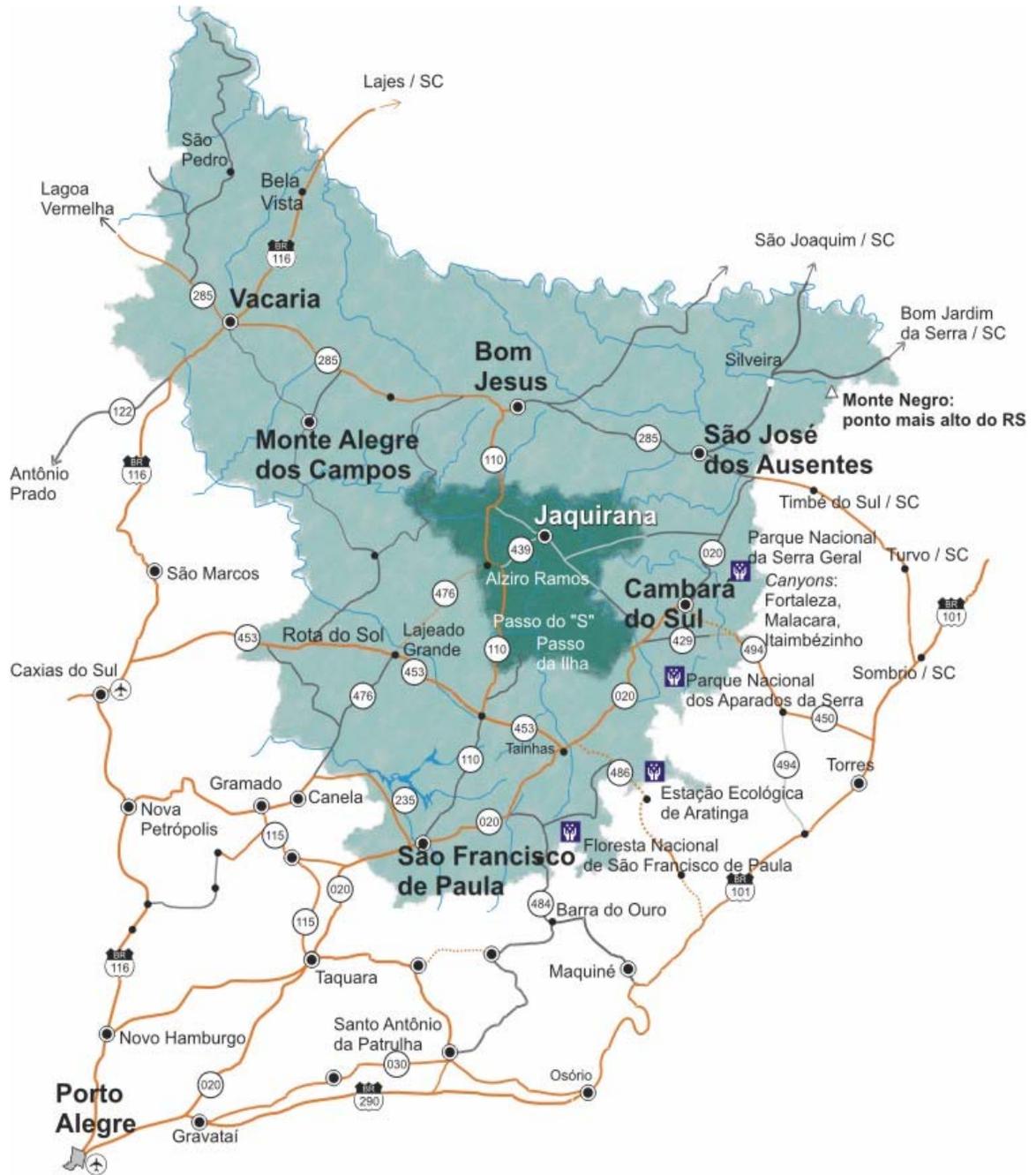


FIGURA 1. Mapa da região fisiográfica dos Campos de Cima da Serra. Fonte: www.rotacamposdecimadaserra.com.br/jaquirana/mapajaquirana.

TABELA 1. Classificação do solo, local de coleta das amostras, código da amostra, classificação do solo segundo o Sistema FAO (1994), altitude, teor de argila, silte e areia

Classificação do Solo	Local de coleta	Código	Sistema FAO	Altitude (m)	Granulometria		
					argila	silte	areia
					----- % -----		
Neossolo Litólico	São José dos Ausentes (RS)	NL2	Humic Leptosol	923	42	24	34
Gleissolo Melânico	São José dos Ausentes (RS)	GM4	Hystic Gleysol	1014	56	22	22
Gleissolo Háptico	São José dos Ausentes (RS)	GH6	Umbric Gleysol	986	32	31	37
Neossolo Litólico	São José dos Ausentes (RS)	NL7	Fibric Histosol	1215	57	25	18
Cambissolo Hístico	São José dos Ausentes (RS)	CHi8	Fibric Histosol	1108	50	23	27
Cambissolo Húmico	Bom Jesus (RS)	CHu9	Humic Cambisol	980	60	24	16
Cambissolo Húmico	Bom Jesus (RS)	CHu10	Humic Cambisol	939	54	34	12
Latossolo Bruno	Vacaria (RS)	LB12	Humic Ferralsol	909	61	29	10

3.2. Métodos químicos

3.2.1. Concentração de matéria orgânica do solo (MOS) com solução de HF 10% (v/v)

A concentração da matéria orgânica nas amostras de solo foi realizada segundo Gonçalves et al. (2003), em duplicata. Dez gramas de solo foram tratados com 30 mL de HF 10% (v/v) sob agitação mecânica por 2 horas. Após este tempo, a suspensão foi centrifugada (4000 rpm, 20 minutos) e o sobrenadante foi separado por decantação e descartado. O procedimento foi repetido sete vezes até o resíduo adquirir coloração escura. A MOS concentrada foi lavada cinco vezes com água deionizada e o pH do sobrenadante na última lavagem foi de 4,0. Em seguida, as amostras foram secas em estufa à 60 °C durante aproximadamente 24 horas e posteriormente pesadas. A massa recuperada (M_R , %) foi calculada relacionando-se a massa final (m_f) com a massa inicial (m_i): $M_R = [m_f / m_i] \times 100 \%$.

3.2.2. Oxidação da matéria orgânica do solo com peróxido de hidrogênio

Aproximadamente 1 g de solo foi tratado com 30 mL de H₂O₂ 30% (v/v), em duplicata, sob aquecimento de 40 °C conforme recomendação de Eusterhues et al. (2005). Após cessar o borbulhamento, foram adicionadas novamente 30 mL de H₂O₂ 30% (v/v). Este procedimento foi repetido mais uma vez e em seguida a amostra foi lavada 3 vezes com água deionizada e seca à 60 °C em estufa.

3.2.3. Análise elementar e determinação do teor de cinzas da MOS

Os teores de C, N e H foram determinados por combustão seca (Perkin Elmer 2400), em duplicata, nas seguintes amostras: solo (C e N), MOS concentrada com HF (C_{HF} e N_{HF}), e amostras de solo tratadas com peróxido (C_P). O teor de oxigênio da MOS foi determinado por diferença de 100% após correção

dos teores de C, H e N para uma base livre de cinzas. O teor de cinzas foi determinado gravimetricamente após calcinação em mufla à 750 °C durante 4 horas. Foram calculadas as razões atômicas H/C e O/C. A recuperação de carbono foi calculada: $C_R (\%) = (M_R, \%) \times (C_{HF}/C)$. De maneira análoga foi calculada a recuperação de nitrogênio $N_R (\%) = (M_R, \%) \times (N_{HF}/N)$. A razão C/N foi calculada antes e após o tratamento com HF $[(C/N)_{HF}]$ e o fator R foi obtido: $R = (C/N) / (C/N)_{HF}$. O fator R informa sobre as perdas preferenciais de C ou de N (Dick et al., 2005). Valores de $R > 1$ indicam perdas preferenciais de estruturas mais ricas em C, enquanto que $R < 1$ indica perdas preferenciais de N. O enriquecimento de C (C_E) foi calculado dividindo o teor de C após tratamento com HF pelo teor de C do solo (C_{HF}/C). O enriquecimento de N (N_E) foi calculado de maneira análoga: N_{HF}/N . A fração da MOS resistente à oxidação com peróxido foi calculada dividindo C_P por C e multiplicando por 100 ($C_P/C, \%$).

3.2.4. Fracionamento e quantificação das substâncias húmicas com solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹

As substâncias húmicas foram fracionadas quimicamente (em duplicata) segundo método de Dick et al. (1998) adaptado de Swift (1996). A 0,8 g de solo foram adicionados 30 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e a suspensão foi agitada por 2 horas. Após centrifugação (4000 rpm, 10 minutos), o sobrenadante foi separado e armazenado. Este procedimento foi realizado três vezes, obtendo-se nesta etapa o extrato ácido contendo matéria orgânica de baixo peso molecular. Em seguida, o resíduo foi submetido a tratamento com 40 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ sob agitação de 3 horas. O extrato alcalino foi separado por centrifugação (4000 rpm, 20 minutos) e o procedimento foi repetido até o sobrenadante ficar incolor. O volume total do extrato alcalino foi medido e uma alíquota de 10 mL foi separada para análise do teor de C correspondente às substâncias húmicas solúveis (SH). A solução alcalina foi acidificada a pH 2,0 com HCl 4 mol L⁻¹. Após 24 horas de repouso, a fração de ácidos fúlvicos (AF) (sobrenadante) foi separada por centrifugação (4000 rpm, 10 minutos) do precipitado, ácidos húmicos (AH). O

volume do extrato de AF foi medido e uma alíquota foi retirada para análise do teor de C.

Os teores de carbono no extrato ácido (C_{HCl}), no extrato de substâncias húmicas solúveis (C_{SH}) e no extrato de ácido fúlvicos (C_{AF}) foram quantificados determinando-se a absorvância em 580 nm (Shimadzu- UV-160 A) após oxidação do carbono com dicromato de potássio em meio ácido à 60 °C durante 4 horas (Dick et al., 1998). As curvas padrão foram obtidas em solução de frutose em água e em HCl 0,1 mol L⁻¹ nas seguintes concentrações de C: 0, 20, 60, 100, 120, 180, 200 mg L⁻¹ (Apêndices 2 e 3, respectivamente). Antes da reação com dicromato, um mL do extrato contendo as SH foi diluído em 10 mL de água destilada (fator de diluição = 11). As quantidades de matéria orgânica de baixo peso molecular, de substâncias húmicas solúveis e de ácidos fúlvicos foram estimados pelos valores obtidos em C_{HCl} , C_{SH} e C_{AF} , considerando-se que nos respectivos extratos estas são as únicas formas presentes de carbono (Dick et al., 1998). O teor de C devido aos AH foi inferido a partir da equação: $C_{AH} = C_{SH} - C_{AF}$, onde C_{AH} representa o teor de carbono sob a forma de ácidos húmicos. Para a obtenção do teor de C presente na forma de huminas (C_{HU}) empregou-se a fórmula: $C_{HU} = C - (C_{SH} + C_{HCl})$, onde C, é o teor de carbono do solo. A partir dos resultados do fracionamento de SH determinou-se as razões C_{HCl}/C , C_{SH}/C , C_{AF}/C , C_{AH}/C , C_{HU}/C .

3.2.5. Determinação do teor de Fe e de Al co-extraídos com as SH

Após fracionamento químico das SH, determinou-se os teores de Fe e de Al nos extratos de HCl, de NaOH e de AF por espectrofotometria de absorção atômica (Perkin-Elmer 240). As curvas padrão para a determinação de Fe e de Al foram feitas em HCl 0,1 mol L⁻¹, empregando-se as seguintes concentrações para Fe e Al, respectivamente: 0, 1, 2, 4, 6 mg L⁻¹ (Apêndice 4) e 0, 10, 20, 30, 40, 50 mg L⁻¹ (Apêndice 5). A partir dos dados obtidos foram calculadas as razões Fe_{HCl}/Fe_o , Fe_{HCl}/Fe_d , Fe_{SH}/Fe_o , Fe_{SH}/Fe_d , Fe_{AF}/Fe_o , Fe_{AF}/Fe_d , Fe_{AH}/Fe_{SH} , Fe_{AH}/Fe_{AF} , Al_{HCl}/Al_{SH} , Al_{AF}/Al_{SH} , $Al_{HCl}/Al_{trocável}$, $Al_{SH}/Al_{trocável}$, $Al_{AF}/Al_{trocável}$, $Al_{AH}/Al_{trocável}$.

3.3. Métodos espectroscópicos

3.3.1. Espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Amostras de solo não tratado, de MOS concentrada com HF e do resíduo do solo após oxidação com peróxido foram analisadas por espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) por transmissão (espectrofotômetro Shimadzu FTIR 8300). Foram feitas pastilhas de KBr contendo amostras na proporção de 1:100, e empregando-se 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. A atribuição das bandas de absorção foi feita segundo Farmer (1974), Tan (1996) e Tan (2003). Foi calculado o índice de aromaticidade proposto por Chefetz et al. (1996), que relaciona a intensidade de absorção em 1630 cm^{-1} com a de 2920 cm^{-1} (I_{1630}/I_{2920}). O valor da intensidade foi obtido utilizando o software do aparelho, após ajustar-se a linha de base geral do espectro em três a quatro pontos no mesmo (aproximadamente em 3800 , 1750 , 980 e 500 cm^{-1}). Para a medição da intensidade dos grupos aromáticos estabeleceu-se uma linha de base entre 1696 e 1530 cm^{-1} e para os grupos alifáticos, entre 3000 e 2800 cm^{-1} . Previamente às análises, as amostras foram secadas a 40 °C sob vácuo durante 4 horas.

3.3.2. Espectroscopia no ultravioleta–visível das amostras em estado sólido por reflectância difusa (DR UV-VIS)

Foram determinados os espectros eletrônicos da MOS concentrada, no estado sólido, à temperatura ambiente, na faixa de $190\text{-}800\text{ nm}$ (espectrofotômetro Cary 100). Como referência, utilizou-se KBr pulverizado e seco. Foram feitas pastilhas de KBr contendo amostras na proporção de 1:100 e durante a análise empregou-se 600 scans. A razão E_4/E_6 foi calculada dividindo-se a absorbância nos comprimentos de onda 465 e 665 nm .

3.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{13}C no estado sólido CPMAS.

As amostras de MOS, foram analisadas por espectroscopia de RMN de ^{13}C no estado sólido (CPMAS) em espectrômetro Bruker DSX200 (50.3 MHz) seguindo recomendações de Dick et al. (2005). As atribuições das regiões do espectro foram feitas segundo Knicker e Ludeman (1995): 0-45 ppm, C alquil; 45-90 ppm, C O-alquil; 90-110 ppm, C anomérico; 110-140 ppm, C aromático; 140-160 ppm, C fenólico; 160-185 ppm, C carboxila; 185-220 ppm, C carbonila.

Estas análises foram realizadas no Instituto de Ciência do Solo da Universidade Técnica de Munique, na Alemanha.

3.4. Tratamento dos dados

A fim de averiguar inter-relações entre os dados obtidos foram realizadas correlações lineares, empregando-se o coeficiente de correlação (r) para avaliar a significância estatística a nível de 1% (Apêndice 6).

Os teores de C e de N foram correlacionados com o teor de argila, teor de Fed, teor de Al trocável, $\text{CTC}_{\text{pH}7}$ e com a altitude. A razão C/N foi correlacionada com a altitude e com o teor de Al trocável.

A massa recuperada (M_R), o teor de cinzas e a recuperação de C e de N após tratamento com HF foram correlacionados com o teor de C, com a textura, com o teor de Fed e com o de Al trocável.

O teor de C_P e o índice C_P/C foram correlacionados com o teor de Fed, razão Feo/Fed, teor de argila, de Al trocável.

Os teores e proporções de substâncias húmicas foram correlacionados com os teores de Fed, de Feo, com a razão Feo/Fed, com o teor de Al trocável, com o teor de C_R após tratamento com HF e com a altitude.

Os resultados dos teores de Fe e de Al co-extraídos foram correlacionados com o teor de C do solo, com o teor de C recuperado, com o teor de Fed e com a altitude.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características gerais dos solos

Os solos estudados, de uma forma geral, apresentam textura argilosa a muito argilosa, sendo que o teor de argila variou de 42 a 61% (Tabela 1). A amostra GH6 destaca-se do grupo por apresentar textura média, com teor de argila de 32%.

Os solos estudados são muito ácidos ($4,3 \leq \text{pH} \leq 4,8$) e apresentam média a alta CTC a pH 7 ($13,0 \leq \text{CTC} \leq 25,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$). Com exceção da amostra LB12, o teor de Al trocável é alto ($\text{Al}_{\text{trocável}} \geq 4,0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) bem como a saturação por alumínio (28,3 a 47,2%) (CQFS, 2004) (Tabela 2). Na amostra de LB12, que diferencia-se das demais por ser um solo mais intemperizado, os valores para ambos parâmetros de acidez são inferiores ($2,9 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ Al}$ e 17,9% Al). Em Latossolo Vermelho Distroférrico sob pastagem nativa, localizado na mesma região fisiográfica, foram observados valores de pH (4,7 a 4,8) e saturação por Al (21 a 25%) semelhantes (Heringer, 2000).

Os valores de Feo das amostras apresentam ampla variação ($0,09 \leq \text{Feo} \leq 1,09 \%$), assim como os valores de Fed ($0,36 \leq \text{Fed} \leq 5,99 \%$). Os altos valores da razão Feo/Fed (0,10 a 0,29) indicam que parte considerável do teor de óxidos de ferro pedogênicos do solo encontra-se na forma de baixa cristalinidade (Almeida et al., 1997) (Tabela 2). Estes valores são coerentes com os valores encontrados na literatura para solos de altitude (Dias et al., 2003).

TABELA 2. Valores de pH em água e CTC a pH 7, teor de alumínio trocável, saturação por alumínio, teores de carbono e de nitrogênio do solo inteiro (C e N), razão C/N do solo inteiro, teores de Feo e de Fed do solo e razão Feo/Fed, de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS

Solo	pH _{H2O}	CTC _{pH 7}	Al _{trocável}	Al _{Sat.}	C	N	C/N	Feo	Fed	Feo/ Fed
		--- cmol _c kg ⁻¹ ---	----- % -----	----- % -----	----- % -----	----- % -----	----- % -----			
NL2	4,7	19,8	5,6	28,3	6,3	0,42	15	0,46	4,53	0,10
GM4	4,3	25,6	11,7	45,7	23,3	1,42	16	0,09	0,36	0,25
GH6	4,7	13,0	4,0	30,8	5,1	0,40	13	0,28	1,45	0,19
NL7	4,6	17,4	8,2	47,2	12,9	0,77	17	1,09	3,71	0,29
CHi8	4,6	17,7	7,4	41,8	8,4	0,52	16	0,68	3,86	0,18
CHu9	4,5	16,5	5,3	32,1	4,1	0,30	14	0,72	5,46	0,13
CHu10	4,5	18,4	6,3	34,2	4,6	0,23	20	0,39	4,11	0,10
LB12	4,8	16,2	2,9	17,9	4,5	0,41	11	0,67	5,99	0,11

4.2. Teores de C e N no solo

O teor de C dos solos foi, em geral, alto (4,1 a 23%) e o teor de N oscilou entre 0,23 e 1,4 % (Tabela 2). A amostra GM4 apresentou o maior teor de C (23,3 %) e de N (1,4 %) do grupo, o que é coerente para um Gleissolo Melânico. Em Cambissolos, Neossolos e Espodosolos de altitude de Minas Gerais valores de C no horizonte A oscilaram entre 2,4 a 7,3 % e os de N entre 0,13 a 0,36 % (Dias et al., 2003).

Entre as correlações testadas com o teor de C, apenas as realizadas com o Al trocável e com a altitude foram estatisticamente significativas, ao nível de 1% (Figura 2 e 3). A estabilização da MOS devido a sua complexação com Al foi constatada em estudos prévios. Schwesig et al. (2003), avaliando o efeito do alumínio na mineralização do carbono orgânico dissolvido (COD), observaram que a mineralização do COD diminuiu com o aumento da concentração de Al em solução. A estabilização do COD foi atribuída, pelos autores, à ação tóxica do Al para os microorganismos, assim como à redução da acessibilidade enzimática causada pela complexação, floculação ou

precipitação do COD. A estabilização da MOS pela complexação com Al em solução e com a alofana também foi observada por Parfitt et al. (1999).

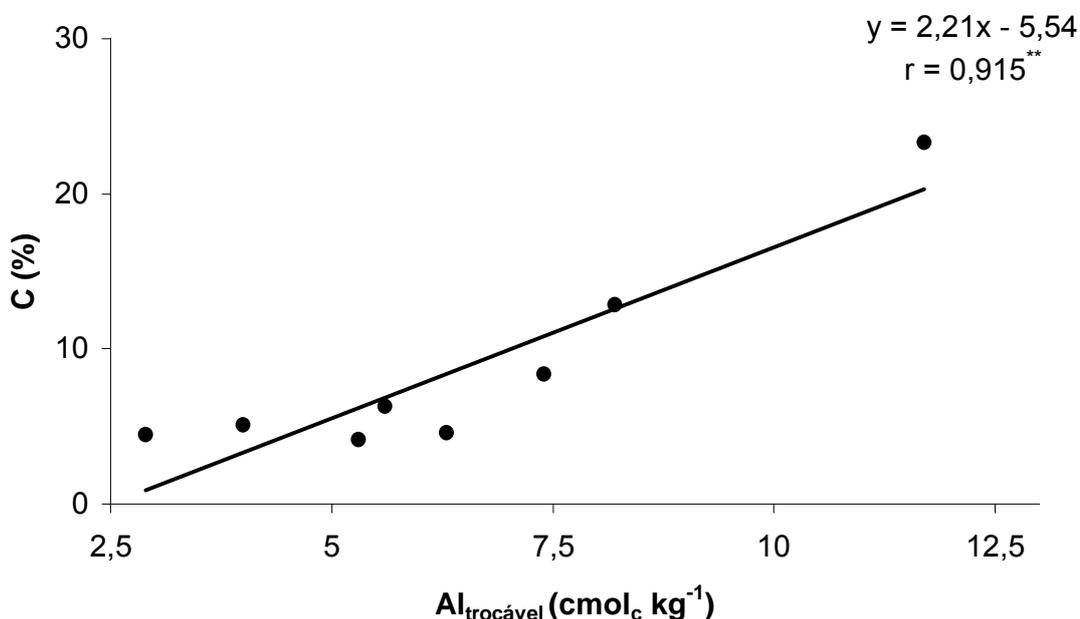


FIGURA 2. Correlação entre os teores de C e de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

Na correlação entre o teor de C e a altitude, foi excluída a amostra GM4 com alto teor de C, uma vez que se trata de um Gleissolo com horizonte hístico e com um regime hídrico diferenciado dos demais solos e a dinâmica da MOS neste ambiente é afetada principalmente pelo ambiente anaeróbico periódico. Quanto às demais amostras, este resultado indica que mesmo em solos de elevada altitude (> 900 m), o aumento da mesma propicia um acúmulo de MOS (Figura 3). O aumento do C com o aumento da altitude tem sido atribuído à diminuição da temperatura. Em uma toposequência (440 a 950 m) de Latossolos, Dalmolin et al. (2006) obtiveram uma correlação significativa e positiva entre o teor de carbono e a altitude. Ao contrário do presente estudo que envolve apenas solos de altitude, foi observado também uma correlação significativa entre o teor de carbono e a razão precipitação/potencial de evapotranspiração ($R^2= 0,97$), o que indica que nos Latossolos com ampla variação de altitude o clima é um fator importante no acúmulo de MOS. No

presente estudo, possivelmente, o aumento de altitude reflete também o aumento da umidade do solo, o qual não foi avaliado.

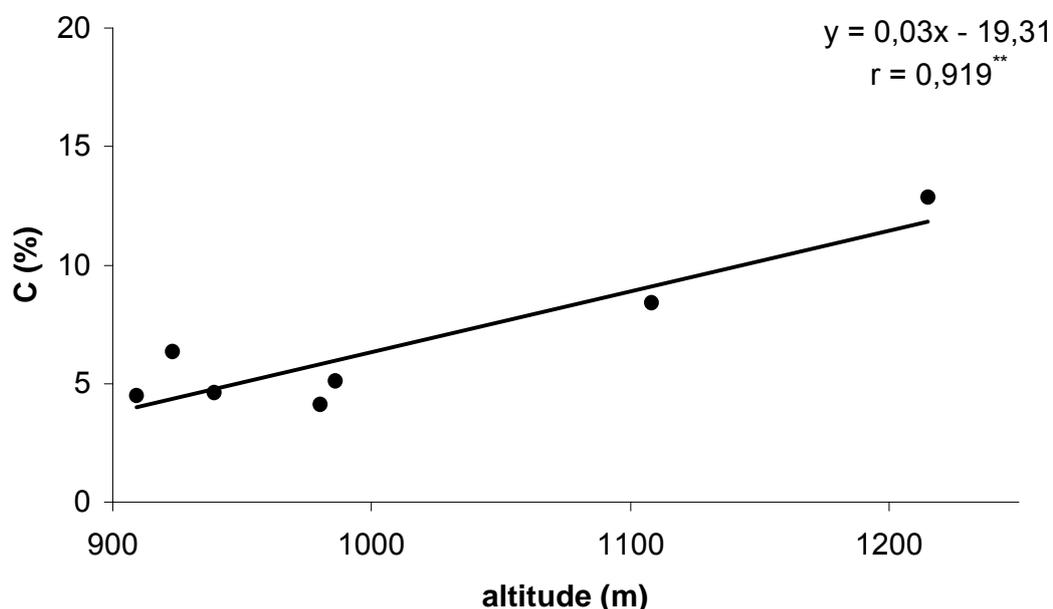


FIGURA 3. Correlação entre os teores de C e a altitude do local de coleta de amostras de horizontes A de sete solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

O fato do teor de C não apresentar correlação com o teor de Fed e com o teor de argila, indica que os óxidos de ferro e os minerais da fração argila não são os principais responsáveis pela estabilização da MOS nestes solos jovens e de altitude. Em Latossolos brasileiros com menor teor de C no horizonte A ($\leq 7,11\%$) do que os observados no presente estudo, os óxidos de Fe e de Al e também a caulinita parecem ser os principais responsáveis pela estabilização da MOS (Dick et al., 2005).

A estabilização da MOS pelo Al na forma solúvel também foi evidenciada pela correlação obtida entre os teores de N e Al trocável (Figura 4). Entre o teor de N do solo e o teor de Fed, de argila e altitude, não foram obtidas correlações estatisticamente significativas.

A razão C/N variou de 13 a 20 (Tabela 2) nos solos mais jovens independentemente da classe de solo, da altitude e do teor de Al trocável, enquanto que a amostra LB12 apresentou a menor razão C/N do grupo. Em

geral, valores entre 10 e 20 indicam a predominância de matéria orgânica humificada (Stevenson, 1994; Sparks, 1995). O valor de C/N = 11 no Latossolo sugere que neste solo a matéria orgânica apresenta maior grau de humificação. Dick et al. (2005) encontraram valores semelhantes para 6 Latossolos sob vegetação nativa de diferentes localidades do Brasil. Já a amostra CHu10 tem a maior razão C/N das amostras estudadas, indicando que a MOS deste solo é comparativamente menos humificada.

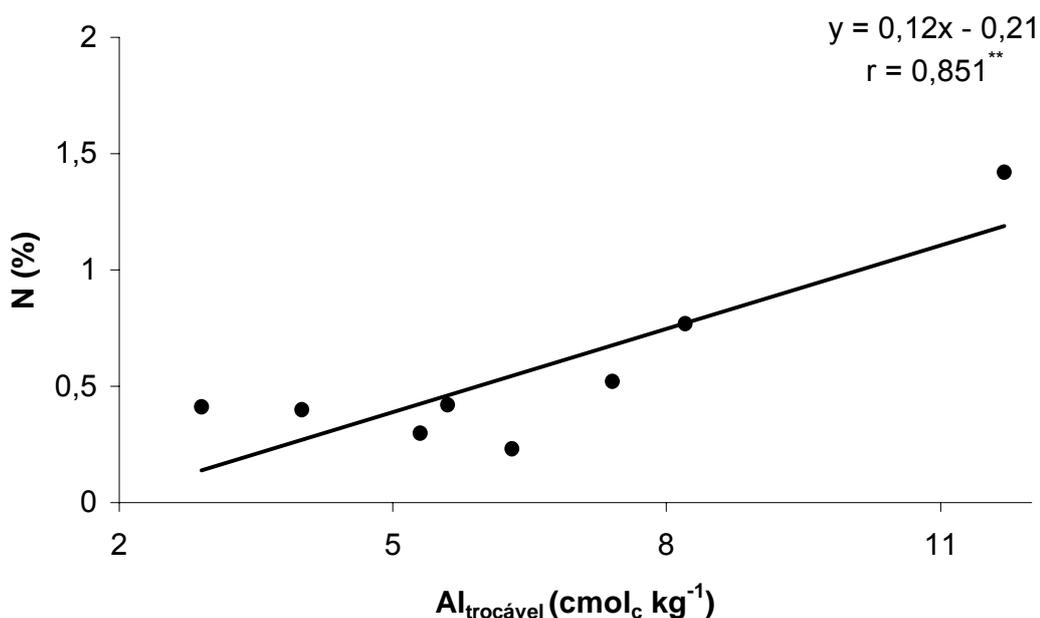


FIGURA 4. Correlação entre os teores de nitrogênio do solo e os teores de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

4.3. Desmineralização com tratamento de HF

O tratamento com HF foi eficiente na dissolução dos silicatos e óxidos, sendo que os teores de C e N aumentaram em todas as amostras, após este tratamento (Tabela 3). O enriquecimento foi de 2,2 a 8,1 para o C e de 2,1 a 7,7 para o N, indicando que a eficácia do método variou amplamente entre as amostras. A amostra GM4 foi a que apresentou menor enriquecimento de C e N, provavelmente devido ao seu maior teor de carbono original. Nas amostras

GH6 e LB12 o enriquecimento de C foi superior ao de N, revelando que ocorreu uma perda preferencial de N durante o tratamento com HF.

Com exceção da amostra CHu10, o valor de R variou de 0,87 a 1,0, indicando que as perdas preferenciais de N não foram relevantes (Tabela 3). Em geral, valores de R entre 0,8 e 1,2 são aceitáveis, entretanto a partir de 1,2 observa-se que ocorrem alterações significativas na composição da MOS (Dick et al., 2005). Provavelmente ocorreu extração seletiva de estruturas mais ricas em C do que em N durante o tratamento com HF da amostra CHu10 (R= 1,2).

TABELA 3. Enriquecimento de C e N (C_E e N_E), teores de carbono e nitrogênio do solo tratado com HF (C_{HF} e N_{HF}), razão C/N após tratamento com HF, valor R, massa, carbono e nitrogênio recuperados (M_R , C_R , N_R), teor de cinzas após tratamento com HF de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS

Solo	C_E	N_E	C_{HF}	N_{HF}	C/N_{HF}	R	M_R	C_R	N_R	$Cinzas_{HF}$
			----- % -----				----- % -----			
NL2	6,5	6,2	40,8	2,6	16	0,94	10,2	66	64	20,4
GM4	2,2	2,1	51,0	3,0	17	0,94	40,0	88	86	4,4
GH6	6,1	5,0	30,9	2,0	15	0,87	12,6	76	64	37,7
NL7	3,7	3,5	47,2	2,7	18	0,94	20,0	73	70	9,2
CHi8	3,6	3,5	30,4	1,8	17	0,94	17,1	62	59	19,6
CHu9	8,1	7,7	33,2	2,3	14	1,00	5,8	46	44	26,9
CHu10	7,4	8,7	34,0	2,0	17	1,20	8,0	59	69	37,1
LB12	7,2	6,6	32,6	2,7	12	0,92	6,6	48	43	30,5

A recuperação de massa após tratamento com HF (M_R) variou amplamente nas amostras estudadas, sendo obtidos o valor mínimo de 5,8 % e o máximo de 40,0 % (Tabela 3). A M_R não se correlacionou com o teor de argila do solo e com o teor de Fed, porém correlacionou-se com o teor de carbono original do solo (Figura 5). Conseqüentemente, infere-se que nestes solos de altitude o teor de MOS governa a massa recuperada.

O teor de cinzas após tratamento com HF variou de 4,4 a 37,7% e não apresentou correlação com o teor de argila, porém foi observada uma correlação negativa entre o teor de cinzas e o teor de C do solo (Figura 6).

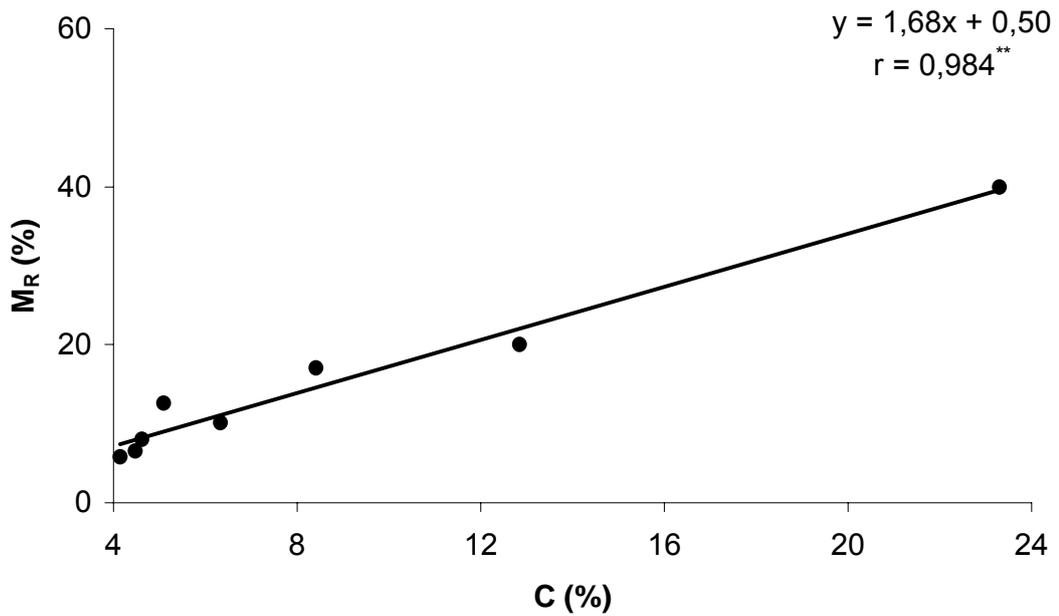


FIGURA 5. Correlação entre os teores de massa recuperada (M_R) e os teores de carbono do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

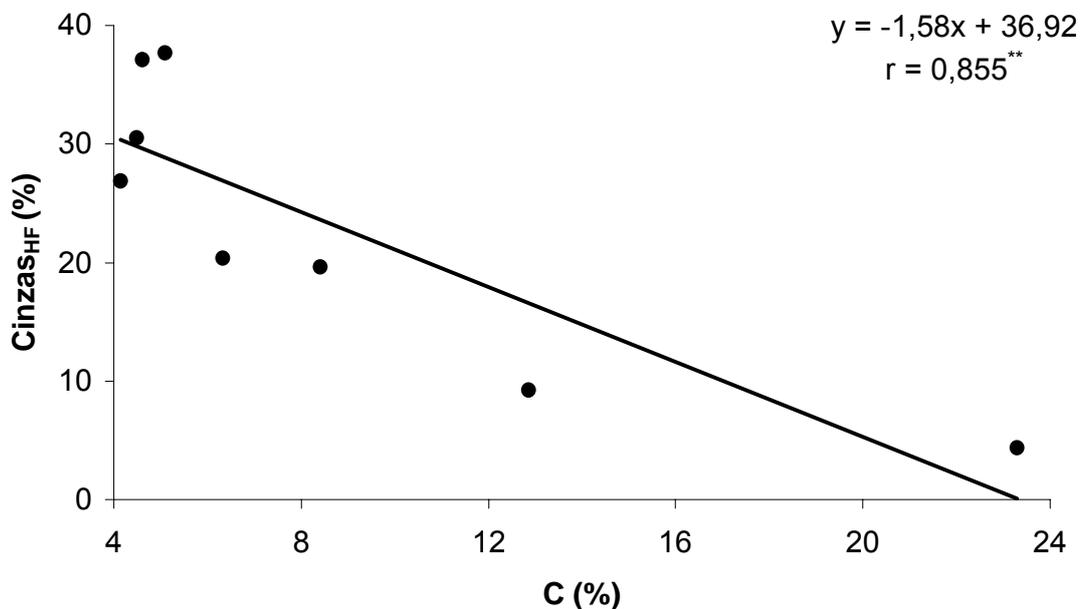


FIGURA 6. Correlação entre os teores de cinzas após tratamento com HF e os teores de carbono do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

Em Latossolos e Argissolos, onde os teores de C do solo são inferiores aos do presente estudo ($\leq 8,3\%$), tanto a M_R como o teor de cinzas após HF se correlacionaram negativamente com o teor de argila + silte (Santos, 2005). Considerando-se que os minerais destas frações são solubilizados pela solução de HF, a fração inorgânica remanescente é constituída principalmente de quartzo ou de silicatos neo-formados durante o tratamento. No entanto, em amostras ricas em MOS a dissolução da fração argila e silte não é considerável e o teor de C determina o teor de M_R e de cinzas após tratamento com HF (Dick et al., 2005).

A recuperação de C após HF apresentou ampla variação (46 a 88%), bem como a recuperação de N (43 a 86%). Os baixos valores de C_R e de N_R observados em algumas amostras indicam que houve perdas consideráveis de MOS durante a desmineralização. O teor de C_R se correlacionou inversamente com o teor de Fed (Figura 7).

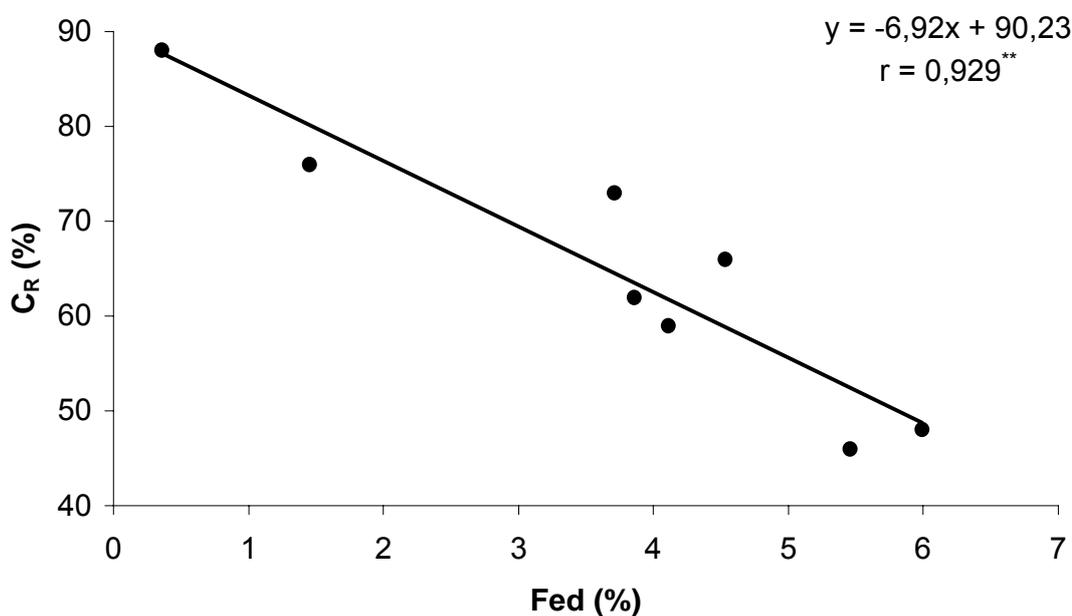


FIGURA 7. Correlação entre os teores de C recuperado e os teores de Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

Provavelmente, a MOS de baixo peso molecular e hidrofílica estava interagindo com as superfícies de óxidos de ferro formando complexos de esfera-interna. O tratamento com HF ao dissolver os óxidos de ferro liberou a MOS associada, a qual foi perdida durante as centrifugações no tratamento. Resultados semelhantes foram obtidos por Dick et al. (2005) com Latossolos sob vegetação nativa. A recuperação de N também se correlacionou inversamente com o teor de Fed, evidenciando a estabilização da MOS de baixo peso molecular e hidrofílica pela complexação com óxidos de ferro (Figura 8).

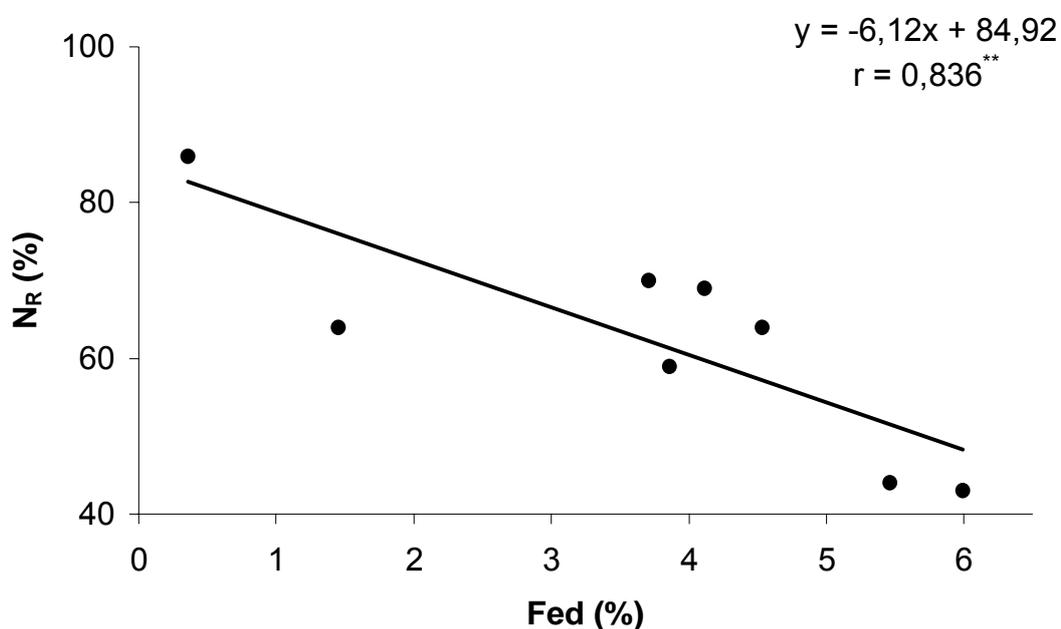


FIGURA 8. Correlação entre os teores de N recuperado e os teores de Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

4.4. Composição química e molecular da MOS

4.4.1. Composição química da MOS determinada por espectroscopia de RMN de ^{13}C CP/MAS

Os espectros de RMN ^{13}C da MOS das amostras apresentaram o mesmo padrão (Figura 9).

A distribuição relativa dos grupos funcionais determinados por espectroscopia de RMN ^{13}C (Apêndices 7 e 8) não diferiu relevantemente entre as amostras (Tabela 4). As amostras apresentaram predominância de alquila substituídos (C O-alquil totais) (C-anomérico + C O-alquil + C/N-alquil) cuja proporção variou de 52 a 59%. A seguir, os grupos C alquil foram os mais abundantes (18 a 23%), seguidos de estruturas aromáticas (15 a 19%), de carboxilas (6,4 a 8,5%) e de carbonilas (0,3 a 1,4 %) (Tabela 4).

Em Latossolos (Dick et al., 2005) e em Argissolo subtropicais (Dieckow et al., 2005) coletados próximos da região estudada, teores inferiores de grupos C O-alquil (41 a 50%) foram obtidos, enquanto que as proporções dos outros grupos funcionais foram mais altas.

Os altos teores de estruturas C O-alquil totais nos solos estudados indicam a presença em abundância de estruturas tipo polissacarídeos na MOS. Considerando-se que os polissacarídeos são preferencialmente atacados pelos microorganismos, a MOS destes solos pode ser considerada de baixo grau de decomposição.

É interessante observar que os fatores que estabilizam a MOS destes ambientes, tais como o Al em solução, pouco afeta a qualidade da mesma.

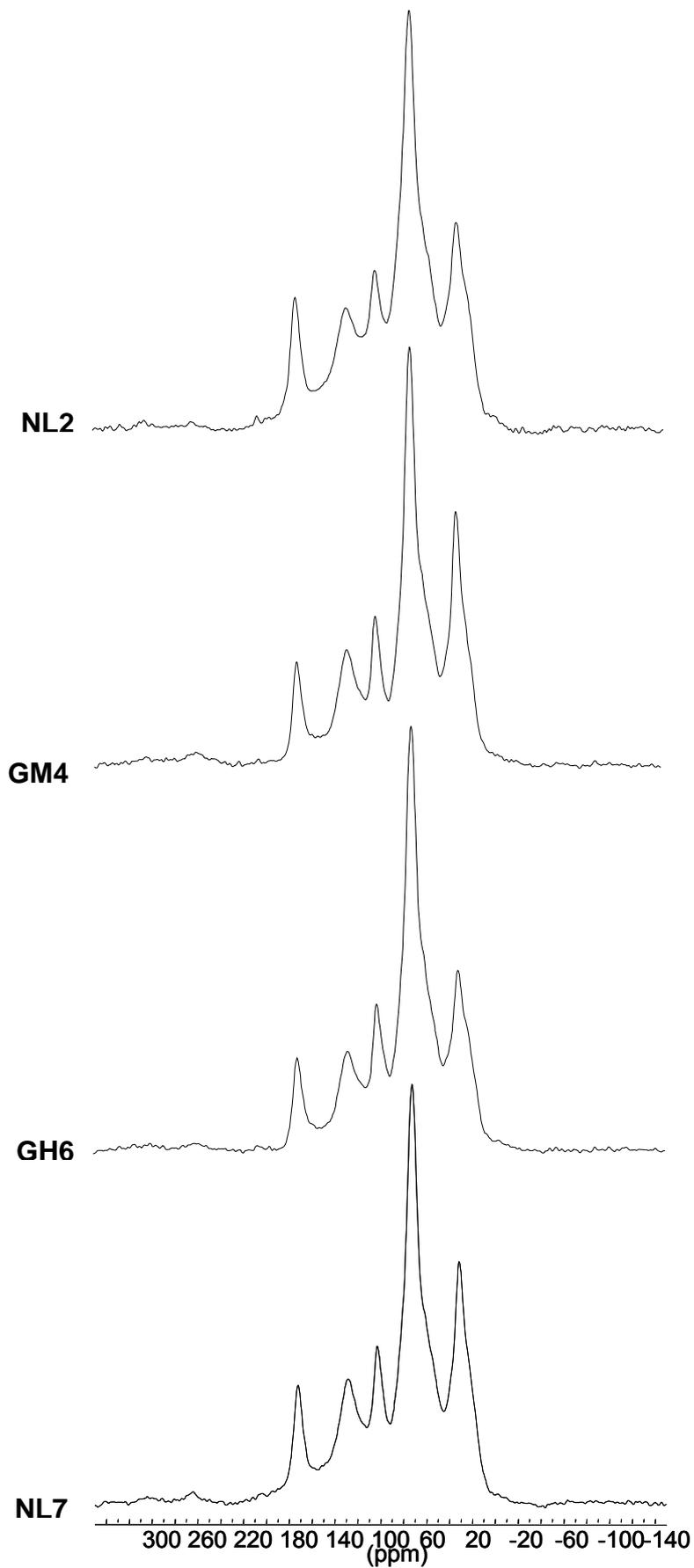


FIGURA 9. Espectros de RMN ^{13}C da MOS concentrada das amostras NL2, GM4, GH6, NL7, CHi8, CHu9, CHu10 e LB12.

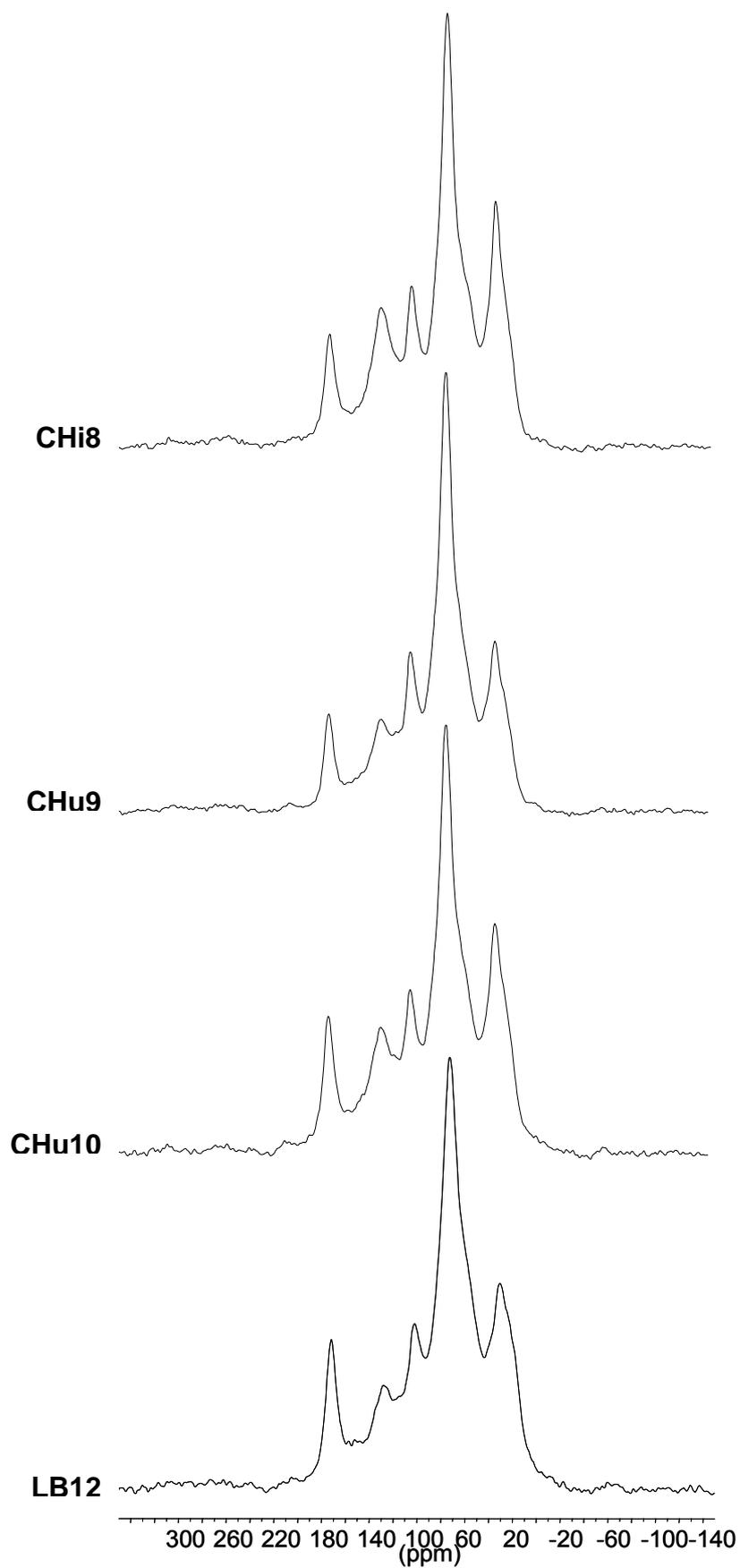


FIGURA 9. (Continuação).

TABELA 4. Distribuição relativa de grupos funcionais da MOS concentrada determinados por RMN ¹³C CP/MAS, de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS

Solo	Tipos de C / deslocamento químico (ppm)							
	Proporção (%)							
	C-alquil 0-45	C/N-alquil 45-60	C O-alquil 60-90	C-anomérico 90-110	C-aromático 110-140	C-fenol 140-160	C-carboxil 160-185	C-carbonil 185-245
NL2	20	9,5	33	10,0	13	4,7	8,3	1,0
GM4	23	9,5	33	9,2	12	5,6	6,8	0,6
GH6	20	10,0	37	10,0	12	4,4	6,5	0,3
NL7	22	8,9	33	10,0	13	5,0	7,6	1,2
CHi8	21	9,1	33	10,0	14	5,2	7,2	1,4
CHu9	18	9,8	38	11,0	11	4,2	6,4	0,7
CHu10	21	9,4	32	10,0	12	5,6	8,3	1,3
LB12	21	10,0	33	10,0	10	5,8	8,5	1,3

4.4.2. Composição elementar, espectros de DR UV/Vis e composição química determinada por espectroscopia de FTIR

Com exceção da amostra CHi8, os teores de C corrigidos para uma base livre de cinzas (Tabela 5) estão de acordo com os valores encontrados na literatura para composição da MOS (Dick et al., 2003). Os teores corrigidos de H e de O também estão de acordo com os valores da literatura. No entanto, os valores de N tendem a ser inferiores aos encontrados por outros autores, o que pode ser devido à menor humificação destas amostras.

A razão atômica H/C apresentou estreito intervalo de variação (1,2 a 1,5), não permitindo discriminar a qualidade da MOS em função deste parâmetro (Tabela 5).

A razão atômica O/C variou amplamente entre as amostras estudadas (0,52 a 1,11), sendo que a amostra CHi8 foi a que apresentou maior grau de oxigenação (Tabela 5). Em geral, valores entre 0,5 e 0,8 são encontrados para as substâncias húmicas. Dick et al. (2003) caracterizaram a MOS de dois solos do Sul do Brasil por métodos químicos e espectroscópicos e encontraram valores de O/C de 0,78 para um Chernossolo e 0,58 para um Latossolo. A razão O/C não apresentou correlação estatisticamente significativa com nenhum dos parâmetros químicos testados.

Os espectros de UV-VIS, no estado sólido, da MOS obtidos por reflectância difusa foram semelhantes em todas as amostras (Figura 10). Os valores de E_4/E_6 apresentaram uma pequena amplitude de variação: de 2,1 a 2,4 indicando que as amostras de MOS concentrada possuem tamanho molecular semelhante (Tabela 5). Em geral, a razão E_4/E_6 apresenta uma relação inversa com o tamanho molecular e com o grau de humificação das substâncias húmicas (Ceretta et al., 1999). Olendzki (2006) obteve valores de E_4/E_6 determinados por DRUV-Vis entre 1,08 e 1,47 para ácidos húmicos e entre 2,23 e 3,52 para huminas. Os autores atribuíram os maiores valores das amostras de humina ao seu menor grau de condensação e, portanto, ao menor grau de humificação. Seguindo estes parâmetros, a MOS do presente estudo é pouco humificada.

TABELA 5. Teores de C, H, N e O corrigidos, razões atômicas H/C e O/H, índice E_4/E_6 , índice de aromaticidade (FTIR) (I_{1630}/I_{2920}), teor de carbono após oxidação com peróxido de hidrogênio (C_P) e razão entre o teor de C após oxidação com peróxido de hidrogênio e o teor de C do solo (C_P/C) de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS

Solo	C_{corr}	H_{corr}	N_{corr}	O_{corr}	H/C	O/C	E_4/E_6	I_{1630}/I_{2920}	C_P	C_P/C
	----- % -----								----- % -----	
NL2	51,3	5,8	3,3	39,6	1,4	0,58	2,1	0,96	0,26	4,1
GM4	53,4	5,4	3,2	38,0	1,2	0,53	2,1	0,97	3,57	15,6
GH6	49,7	5,0	3,2	42,1	1,2	0,64	2,2	1,10	0,55	10,6
NL7	52,0	5,5	3,0	39,5	1,3	0,57	2,2	1,20	1,20	9,8
CHi8	37,8	3,7	2,2	56,2	1,2	1,11	2,1	1,05	0,63	9,2
CHu9	45,4	5,1	3,1	46,4	1,4	0,77	2,2	1,05	0,50	13,0
CHu10	54,1	5,6	3,2	37,2	1,2	0,52	2,4	1,00	0,23	5,4
LB12	46,1	5,9	3,9	43,4	1,5	0,69	2,4	1,53	0,41	10,0

Os espectros de FTIR das amostras de solo inteiro com $C_t \leq 8,4\%$ foram similares ao da amostra NL2 (Figura 11).

No espectro da amostra NL2 foram observadas bandas de absorção em 3697 e 3622 cm^{-1} , atribuídas as vibrações OH da ligação Al-OH, além de uma banda em 1084 cm^{-1} referente às vibrações O-Al-OH. Estas bandas de absorção indicam a presença de caulinita na amostra NL2, assim como nas amostras com $C_t \leq 8,4\%$. No espectro da amostra GM4, rica em MOS, as bandas da caulinita foram menos pronunciadas. O duplete em 1635 e 1390 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C=O de COO^- . O espectro da amostra NL7 apresentou um triplete entre 3700 e 3500 cm^{-1} , o qual é típico da vibração O-Al-OH da gibbsita.

Os espectros das amostras de solo tratadas com HF apresentaram padrão semelhante e são característicos de matéria orgânica humificada (Figura 12) e apresentam as seguintes características: uma banda larga em 3417 cm^{-1} atribuída aos grupamentos OH; duas bandas em 2918 e 2850 cm^{-1} devido ao estiramento C-H alifático; um pico em 1720 cm^{-1} referente ao estiramento C=O do grupo

carboxílico; um pico em 1630 cm^{-1} atribuído a vibração C=C aromática; uma banda em 1540 cm^{-1} referente à deformação N-H e ao estiramento C=N; uma banda fraca entre 1300 e 1400 cm^{-1} atribuída à ligação C-H alifática; uma banda larga em 1244 cm^{-1} devido ao estiramento C-O e a deformação OH do grupo carboxílico e um pico em 1072 cm^{-1} atribuído à ligação C-O de carboidratos (Farmer, 1974; Tan, 1996; Tan, 2003). Em comparação aos espectros do solo inteiro, observou-se a ausência das bandas de absorção entre 3697 e 3622 cm^{-1} referente aos compostos inorgânicos e a melhor resolução das bandas atribuídas à fração orgânica.

O índice de aromaticidade (FTIR) da MOS concentrada variou de 0,96 a 1,53 (Tabela 5). A estreita amplitude de variação deste índice não permitiu discriminar as amostras em função de aromaticidade. Dick et al. (2006) avaliaram a MOS em solos construídos após mineração de carvão no sul do Brasil e observaram que o índice de aromaticidade variou de 1,86 a 7,00 e que este apresentou correlação significativa com a relação entre C aril/ C alquil obtida por RMN ^{13}C . No presente estudo, tal correlação não foi obtida, resultante da semelhança da aromaticidade das amostras que foi demonstrada por espectroscopia de RMN de ^{13}C .

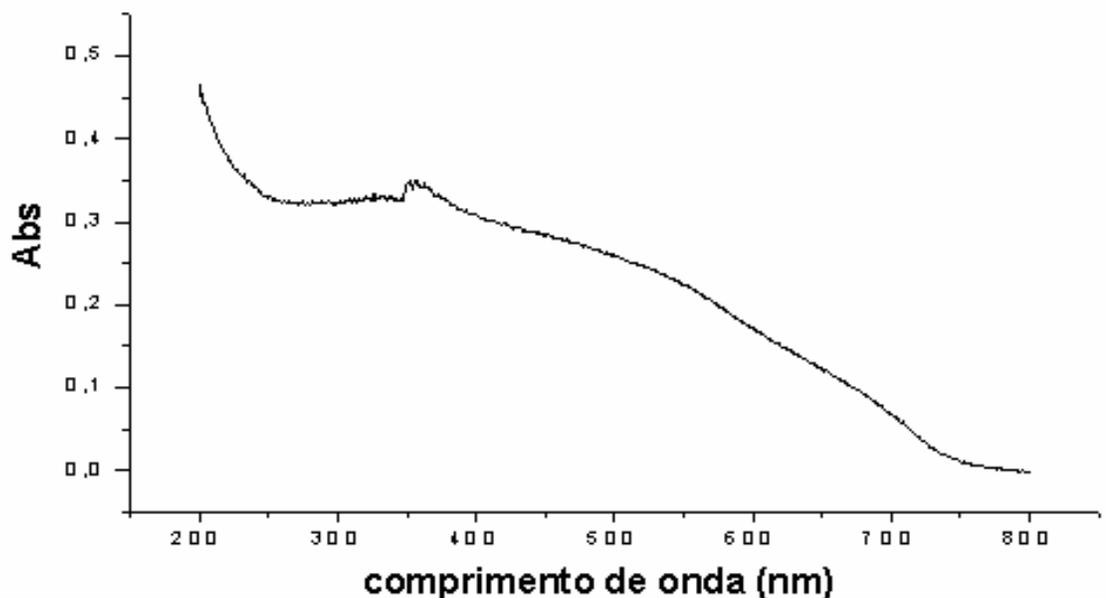


FIGURA 10. Espectro UV-VIS, no estado sólido, da MOS da amostra NL2 obtido por reflectância difusa.

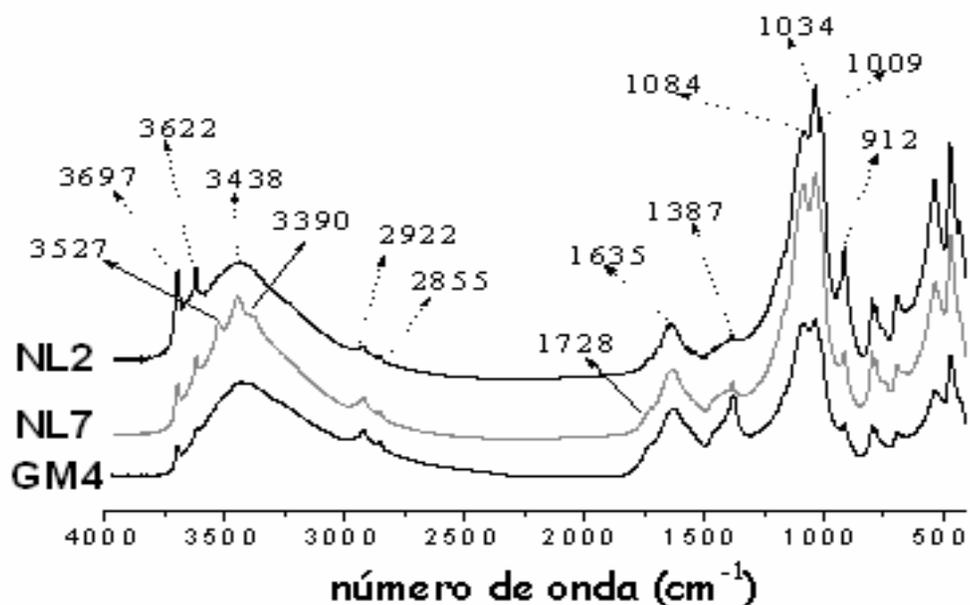


FIGURA 11. Espectro de FTIR do solo inteiro das amostras NL2, NL7 e GM4.

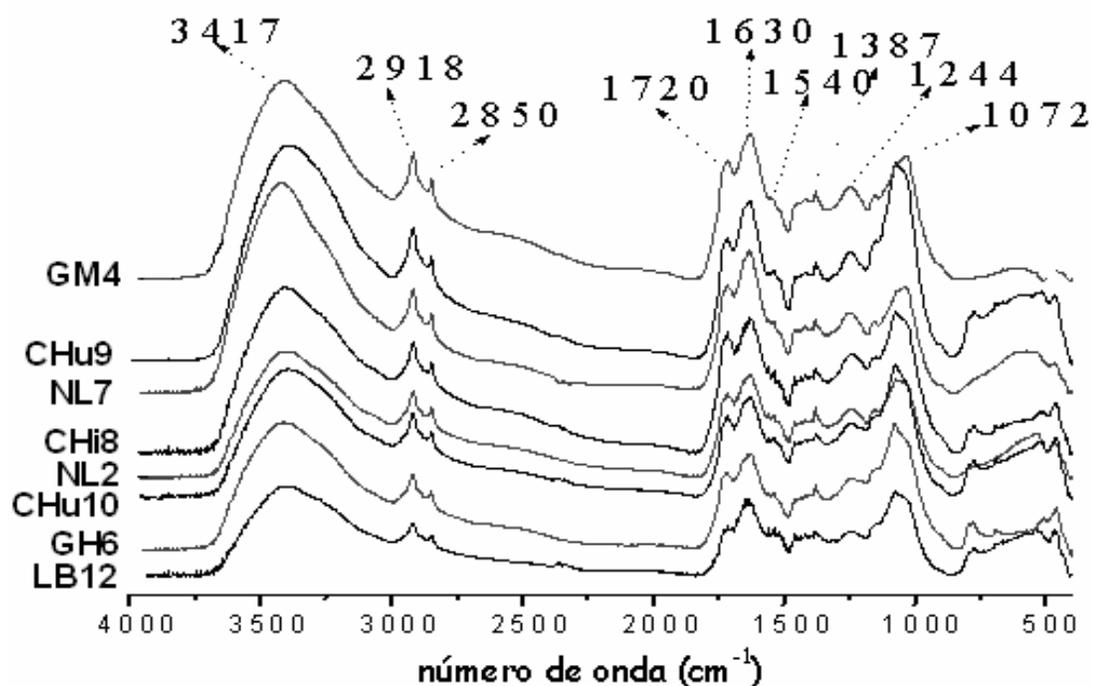


FIGURA 12. Espectro de FTIR da MOS concentrada com HF de todas as amostras estudadas.

4.4.3. Matéria orgânica resistente à degradação oxidativa

O teor de carbono remanescente após oxidação com H_2O_2 (C_P) variou de 0,23 a 3,57% entre as amostras estudadas, correspondendo de 4 a 15 % do carbono total (razão C_P/C) (Tabela 5). Valores mais altos de C_P e C_P/C foram observados para horizontes Oh de Cambissolo e de Podzol sob floresta na Alemanha (Eusterhues et al., 2005): $2 \leq C_P \leq 7 \%$ e $8 \leq C_P/C \leq 19\%$. Os autores atribuíram principalmente à sorção da MOS nos óxidos de Fe a sua resistência à oxidação com peróxido.

O teor de C_P apresentou correlação estatisticamente significativa apenas com a razão Fe_o/Fe_d , excluindo-se a amostra GM4 (Figura 13). Provavelmente o alto teor de C do solo nesta amostra não tenha sido eficientemente acessado pelo peróxido.

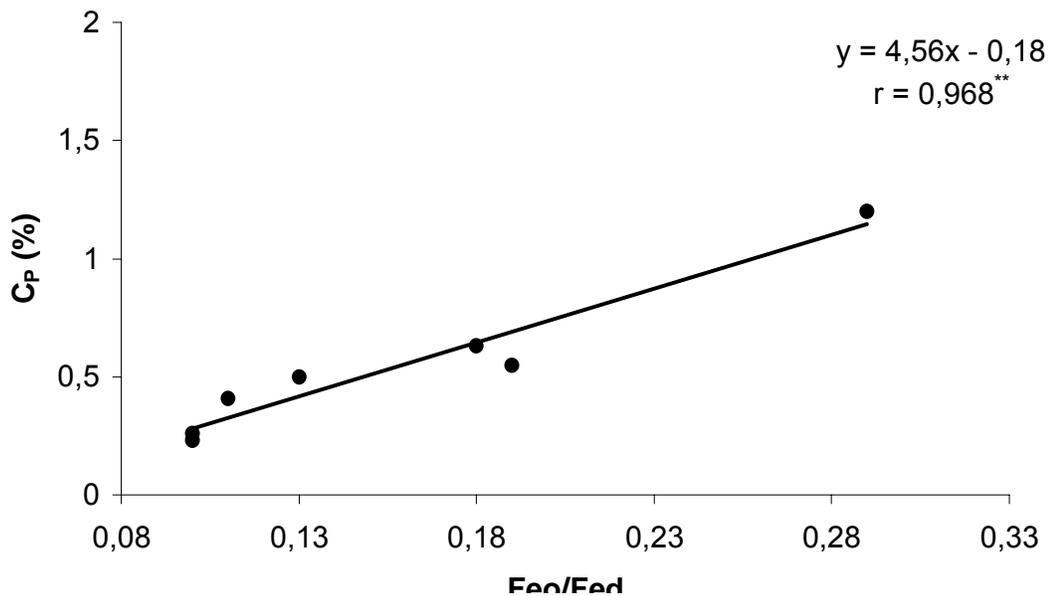


FIGURA 13. Correlação entre os teores de C remanescente após tratamento com H_2O_2 (C_P) e as razões Fe_o/Fe_d de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

Quanto aos outros solos, infere-se a partir deste resultado que parte da MOS é estabilizada pela interação com a fração de óxidos de ferro de baixa cristalinidade, sendo que este efeito independe do teor de C total do solo e do teor de Fe_d.

Os espectros de FTIR de três amostras tratadas com H₂O₂ estão representados na Figura 14. Na amostra NL2, as bandas de absorção em 3697 e 3620 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações O-H em octaedros de caulinita. A presença deste mineral é confirmada pela vibração de O-Al-OH em 1080 e 912 cm⁻¹ e pela vibração de Si-O em 1031 cm⁻¹. A banda em 1635 cm⁻¹ é usualmente atribuída à presença de água estrutural. Devido ao baixo teor de C_p, as bandas de absorção da MOS não foram expressivas. As amostras GH6, CHu9, CHu10 e LB12 apresentaram espectros semelhantes ao da NL2, sendo que estes cinco solos do grupo estudado não contêm gibbsita. Na amostra NL7, além das bandas da caulinita, foram identificadas bandas de absorção do estiramento Al-O-H em 3620, 3526, 3447 e 3380 cm⁻¹, típico da gibbsita (Figura 14). A amostra CHi8 tratada com peróxido apresentou espectro semelhante ao da NL7. Possivelmente esta amostra apresenta um menor teor de gibbsita do que a NL7, o que impediu a identificação deste mineral nos espectros de solos inteiro.

No espectro da amostra GM4, as bandas de absorção da caulinita e da gibbsita na região de 3000 a 3700 cm⁻¹ são menos pronunciadas devido ao maior teor de C_p (3,6%). Neste espectro, as bandas de absorção da MOS remanescente após oxidação com H₂O₂ foram: estiramento C-H de grupos aromáticos em 3128 cm⁻¹, estiramento C=O do grupo carboxílico em 1721 cm⁻¹, vibração C=C de grupos aromáticos sobreposta ao estiramento simétrico de COO⁻ em 1696 cm⁻¹, estiramento assimétrico de COO⁻ em 1400 cm⁻¹, estiramento C-O de ácido carboxílico em 1291 cm⁻¹ (Figura 14). Eusterhues et al. (2005) observaram apenas grupos alifáticos e carboxílicos na MOS resistente à oxidação com H₂O₂. No presente estudo, a presença de ânion carboxilato e de grupos carboxílicos nas amostras tratadas indica que provavelmente ocorre uma interação destes grupos funcionais com os óxidos de ferro, estabilizando assim os grupamentos alifáticos e aromáticos.

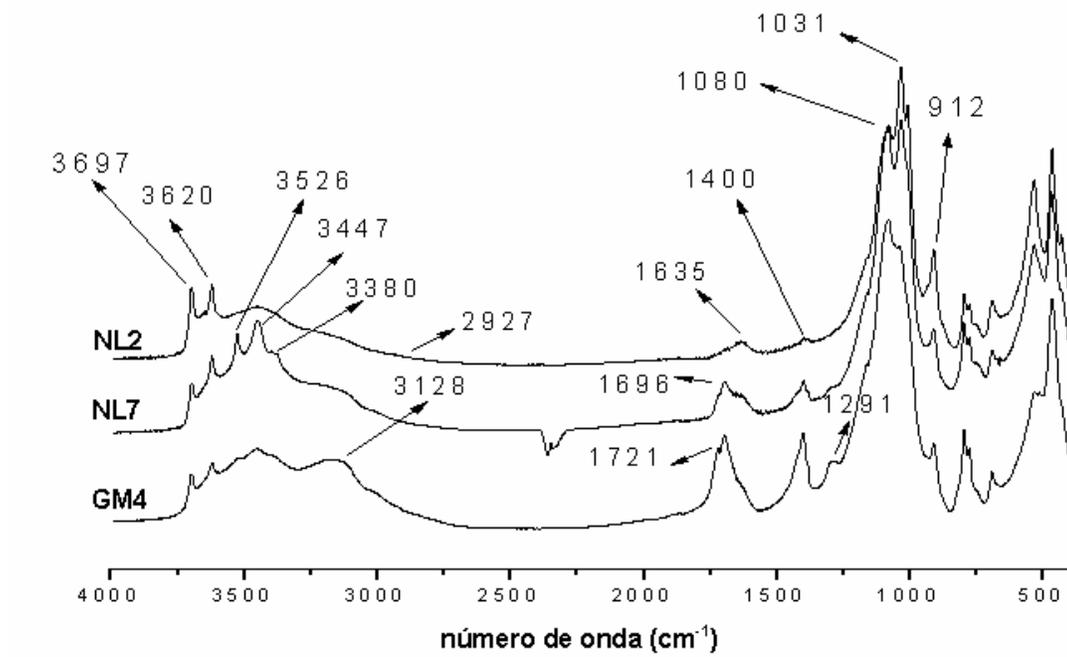


FIGURA 14. Espectros de FTIR das amostras NL2, NL7 e GM4 após tratamento com H₂O₂.

4.5. Frações húmicas da matéria orgânica do solo

4.5.1. Distribuição das frações húmicas

As quantidades das frações orgânicas separadas quimicamente foram diferentes entre as amostras (Tabela 6).

O teor de carbono nos extratos de HCl foi baixo quando comparado às demais frações e a razão C_{HCl}/C apresentou estreito intervalo de variação (2,5 a 4,4%). O C_{HCl} seria composto de sub-produtos da atividade microbiana e um teor baixo significa baixa produção de compostos orgânicos de baixo peso molecular. Considerando que esta etapa do fracionamento extrai compostos orgânicos de baixo peso molecular e que se encontram fracamente ligados à fração mineral do solo, infere-se que nestes solos grande parte da MOS encontra-se na forma humificada. Provavelmente, a relativa baixa atividade microbiana nesta região propicie a formação de matéria orgânica mais estável. Valores baixos desta razão (2 a 3%), observados em Planossolo sob diferentes sistemas de manejo, foram atribuídos à diminuição da atividade microbiana nos períodos de inundação (Santos, 2003). Em contrapartida, em Argissolo Vermelho com boa drenagem e localizado em região mais seca e quente do que os solos do presente trabalho, a razão C_{HCl}/C foi de 10% (Ferri et al., 2005).

O teor de C_{HCl} correlacionou-se positivamente com o teor de C do solo, indicando que os fatores que propiciam o aumento de MOS também condicionam o aumento desta fração (Figura 15).

Os maiores valores de C_{HCl} foram observados nos solos GM4 e NL7, que apresentam os valores mais altos para Al trocável e razão Feo/Fed (Tabela 2).

TABELA 6. Teor de carbono do extrato de HCl (C_{HCl}), das SH (C_{SH}), dos AF (C_{AF}), dos AH (C_{AH}) e da fração humina (C_{HU}) e razões entre o teor de carbono em cada extrato e o teor de C do solo, além da razão entre o teor de carbono dos extratos de AH e de AF (C_{AH}/C_{AF}), de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS

Solo	C_{HCl}	C_{SH}	C_{AF}	C_{AH}	C_{HU}	C_{HCl}/C	C_{SH}/C	C_{AF}/C	C_{AH}/C	C_{HU}/C	C_{AH}/C_{AF}
	----- mg g ⁻¹ -----					----- % -----					
	----					--					
NL2	2,2	27,8	15,7	12,1	33,3	3,5	44,0	24,0	19,1	52,5	0,8
GM4	6,2	223,6	43,7	179,9	3,5	2,7	96,0	18,0	77,1	1,5	4,1
GH6	2,2	27,0	14,7	12,4	21,7	4,4	53,0	28,0	24,3	42,5	0,8
NL7	5,6	78,8	13,9	64,9	44,1	4,3	61,0	11,0	50,0	34,7	4,6
39 CHi8	2,1	46,5	14,9	31,6	35,4	2,5	55,0	18,0	37,6	42,5	2,1
CHu9	1,3	12,2	10,0	2,2	29,5	3,1	29,0	24,0	4,8	67,9	0,2
CHu10	1,4	17,2	11,9	5,3	73,7	3,0	37,0	26,0	11,5	60,0	0,5
LB12	1,3	11,9	9,5	2,4	40,2	3,0	27,0	21,0	5,3	70,0	0,3

As correlações entre C_{HCl} e estes dois parâmetros foram estatisticamente significativas, o que sugere que a interação com Al iônico e com óxidos de ferro de baixa cristalinidade pode estar estabilizando esta fração orgânica mais lábil (Figuras 16 e 17).

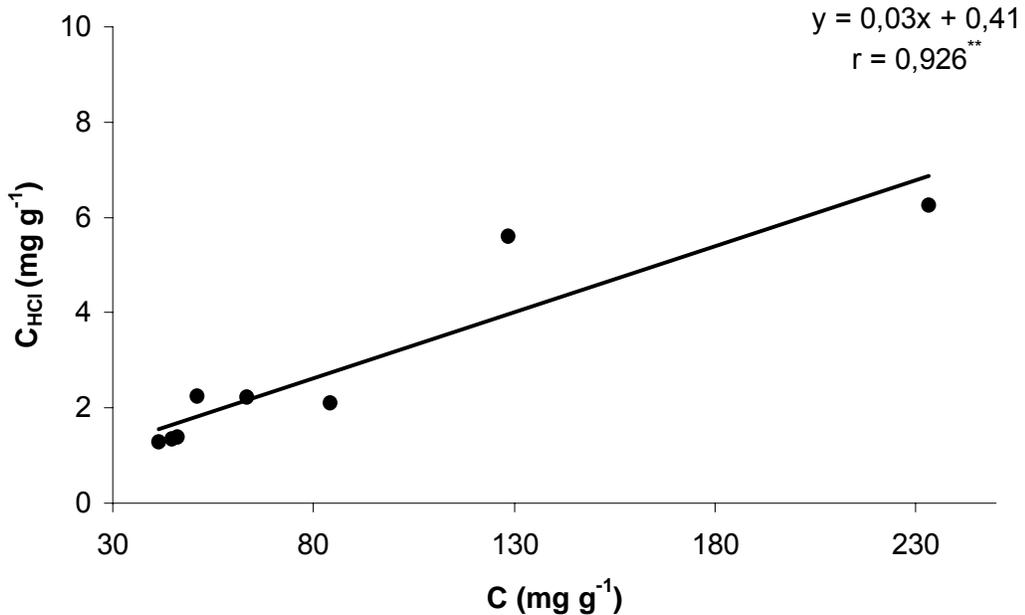


FIGURA 15. Correlação entre os teores de C no extrato de HCl (C_{HCl}) e os teores de C do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

O teor de C no extrato das SH variou amplamente entre as amostras (11,9 a 223,6 mg g⁻¹), sendo que o maior valor foi observado na amostra GM4, que apresenta um horizonte hístico (23,3% C).

A razão C_{SH}/C oscilou entre 27,0 e 96,0% (Tabela 6). Na amostra GM4, cujo valor de C_{SH}/C foi de 96%, MOS encontra-se principalmente na forma de substâncias húmicas extraíveis com NaOH. A razão C_{SH}/C se correlacionou com o teor de C recuperado após tratamento com HF (Tabela 3) (Figura 18). Provavelmente, esta fração húmica, que é composta por AH e AF, encontra-se pouco associada à fração mineral e não é solubilizada pelo meio ácido do HF, quando ocorre dissolução dos minerais. A razão C_{SH}/C também se correlacionou

com o teor de Al trocável (Figura 19), sugerindo que o efeito estabilizante do Al trocável na MOS se verifica também pela interação com esta fração das substâncias húmicas.

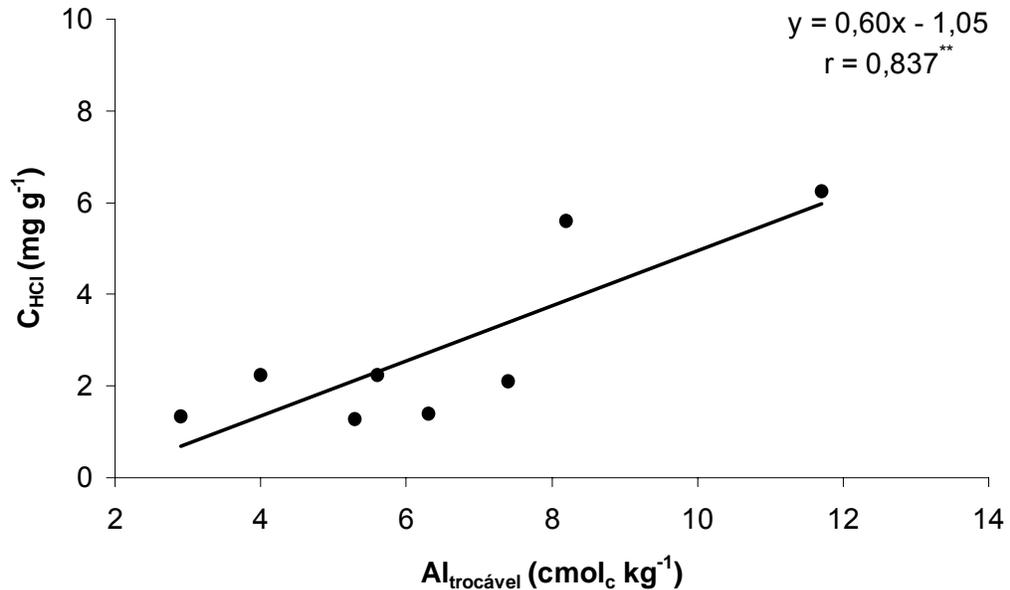


FIGURA 16. Correlação entre os teores de C no extrato de HCl (C_{HCl}) e os teores de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

Nas amostras NL2, CHu9, CHu10 e LB12, que se localizam em altitude ≤ 980 m e que não sofrem períodos de má drenagem, o teor de C sob a forma de humina predominou sob as demais frações ($C_{HU}/C \geq 52,5$ %). A MOS destes solos apresenta teores relativamente baixos de estruturas recalcitrantes (C-alquil e C-aromático) (Tabela 4), e os maiores teores de Fed do grupo (Tabela 2). Em latossolos brasileiros sob pastagem nativa e em Argissolo Amarelo, a fração humina pode contribuir com 63 a 78% do carbono total (Dick et al., 1998; Lunardi, 2002; Araújo et al., 2004), enquanto que em solos de regiões mais frias e úmidas ou com má drenagem a proporção de humina varia de 43 a 60% (Dick et al., 1998; Santos, 2003).

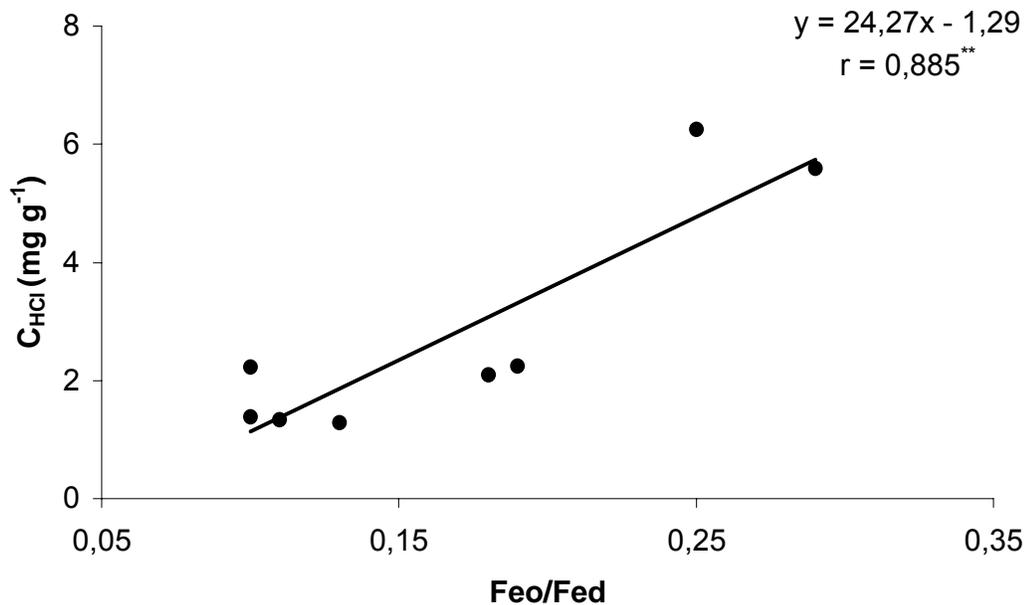


FIGURA 17. Correlação entre os teores de C no extrato de HCl (C_{HCl}) e as razões Feo/Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística a nível de 1% de probabilidade.

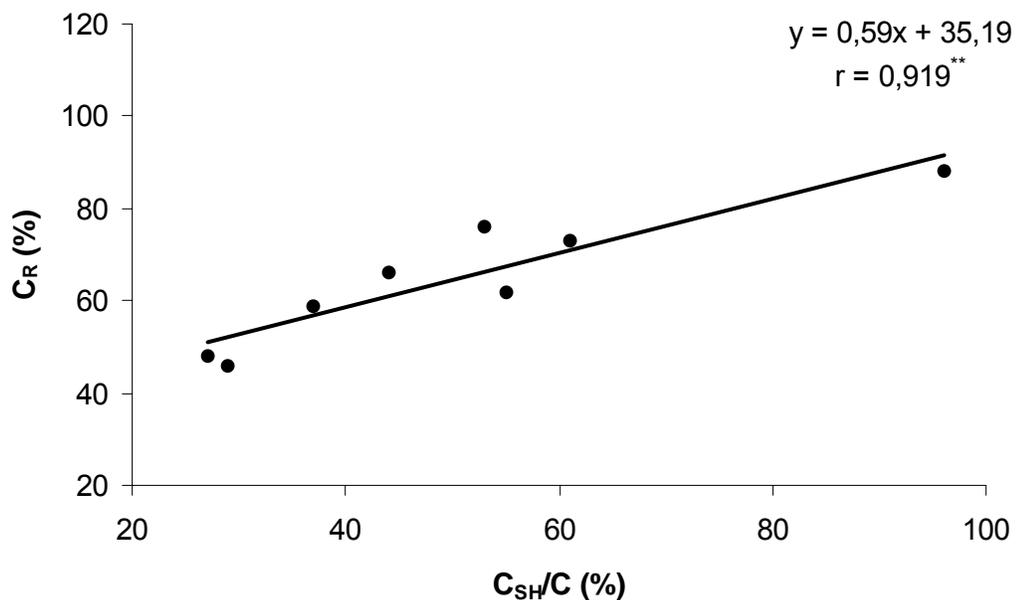


FIGURA 18. Correlação entre os teores de C recuperado após tratamento com HF (C_R) e as razões C_{SH}/C de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

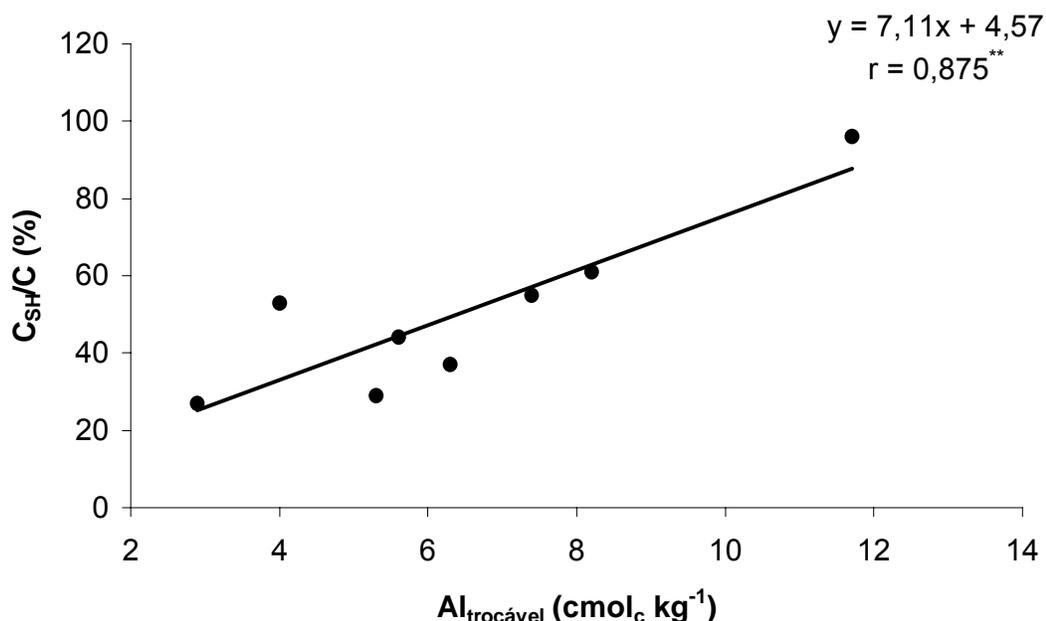


FIGURA 19. Correlação entre as razões C_{SH}/C e os teores de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

A razão C_{HU}/C variou de 1,5 a 70,0% (Tabela 6) e se correlacionou positivamente com o teor de Fed (Figura 20). Este resultado associado ao fato de as SH solúveis estarem pouco associadas à fração mineral (Figura 18), indica que em solos de melhor drenagem, o ambiente comparativamente mais seco nestas localidades (NL2, CHu9, CH10 e LB12) estaria favorecendo a formação de fração húmica na forma associada com os óxidos de ferro.

O teor de C nos extratos de ácido fúlvico variou de 9,5 a 43,7 mg g⁻¹, sendo que para os solos com teor de C $\leq 8,4$ % os teores de C_{AF} foram superiores aos teores de C_{AH} (Tabela 6). A razão C_{AF}/C oscilou entre 11,0 e 28,0 % e não apresentou correlação com o teor de C_R , com o teor de Fed e de Feo, com a razão Feo/Fed e com o teor de Al trocável. Proporções de AF de 7 a 12% foram observados em Planossolo e Latossolo Roxo (Dick et al., 1998; Santos, 2003).

O teor de C correspondente à fração de ácido húmico variou amplamente entre as amostras (2,2 a 179,9 mg g⁻¹) e foi mais alto nas amostras com teor de C

$\geq 8,4\%$ (Tabela 6). A razão C_{AH}/C apresentou o mesmo comportamento, variando de 4,8 a 77,1%.

A razão C_{AH}/C_{AF} foi maior do que 1 para solos com teor de C $\geq 8,0\%$ (Tabela 6). A preponderância de AH sobre AF em ambientes de hidromorfismo foi observada por Gomes et al. (1998). Esta razão apresentou correlação positiva com a razão Feo/Fed (Figura 21) sugerindo que os AH encontram-se preferencialmente associados aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade. Por outro lado este resultado indica que as mesmas condições que impedem o avanço da cristalização dos óxidos de ferro estariam favorecendo a formação de AH.

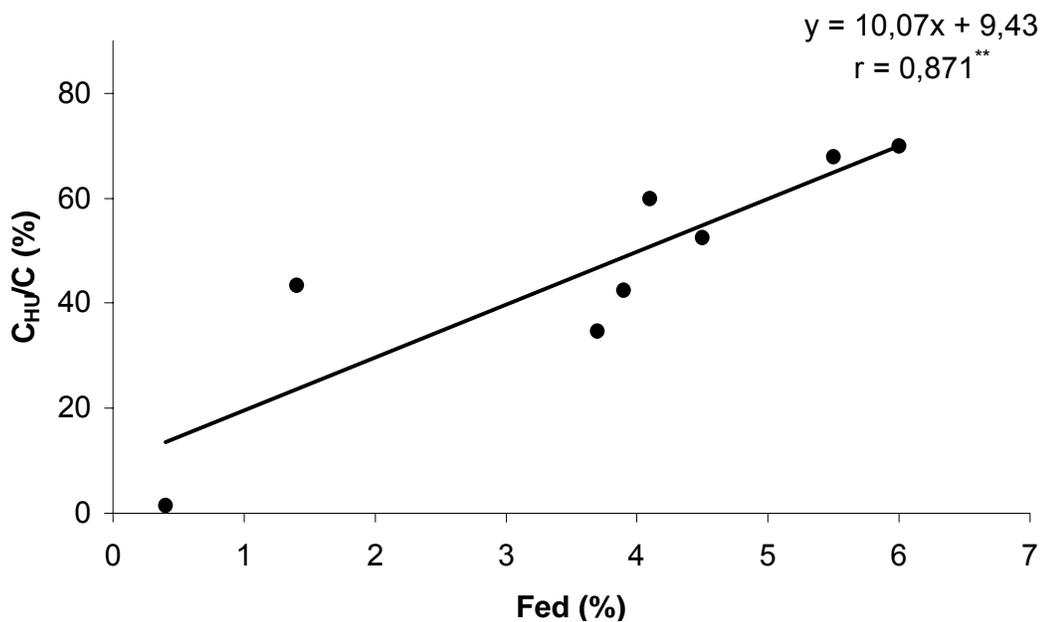


FIGURA 20. Correlação entre as razões C_{HU}/C e os teores de Fed de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

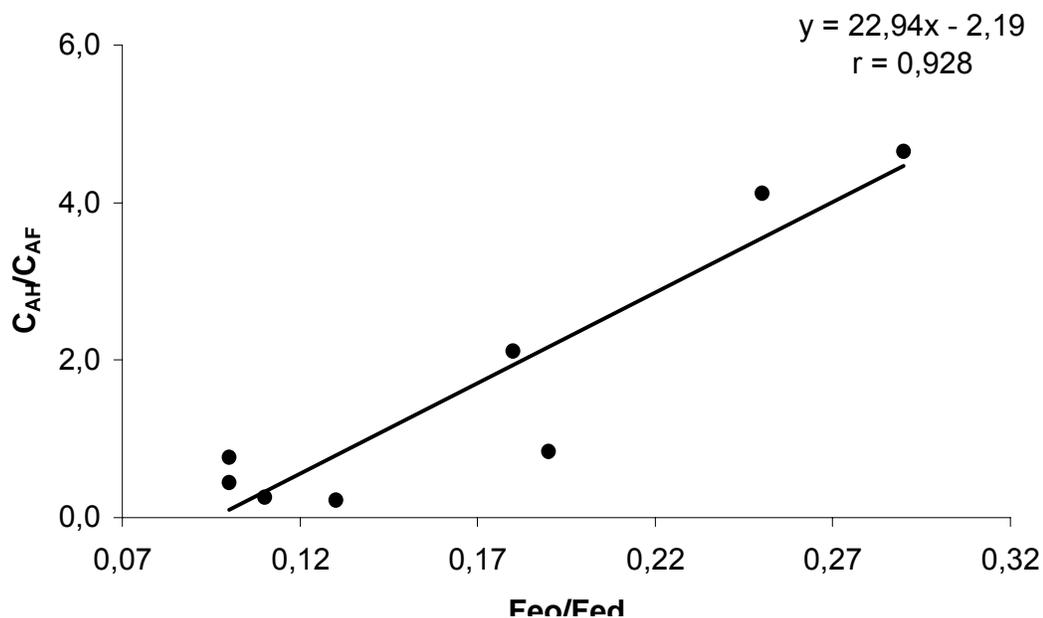


FIGURA 21. Correlação entre as razões C_{AH}/C_{AF} e as razões Fe_0/Fe_d de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

4.5.2. Teores de Al e de Fe co-extraídos com as frações húmicas

O teor de Fe nos extratos de HCl variou de 0,1 a 3,0 $mg\ g^{-1}$, enquanto que nos extratos de SH a variação foi de 0,5 a 6,1 $mg\ g^{-1}$ (Tabela 7). O teor de Fe nos extratos de HCl não apresentou correlação com o teor de C do solo, com o teor de C no extrato de HCl, com o teor de Fed e com a altitude. Com exceção das amostras NL2, GH6, NL7, o teor de Fe_{SH} foi sempre superior ao teor de Fe_{HCl} . O ferro determinado nestes extratos corresponde à forma iônica complexada, uma vez que nestas condições de pH a forma mais estável do ferro é como óxido.

O teor de Fe_{SH} se correlacionou com o teor de C do solo (Figura 22), o qual por sua vez correlacionou-se com C_{SH} ($r = 0,971$, $P < 0,01$). Estes resultados evidenciam o poder complexante da MOS em relação ao ferro.

Os teores de Fe_{AH} foram sempre superiores aos de Fe_{AF} (Tabela 7), sendo que a razão Fe_{AH}/Fe_{SH} variou entre 57,0 e 83,0% (Tabela 8). Possivelmente, a maior afinidade da fração AH pelo Fe em comparação ao AF leva a uma interação mais intensa de AH's com os óxidos de ferro conforme inferido anteriormente. Os

ácidos húmicos seriam a fração húmica que estaria afetando a precipitação de óxidos de Fe. Esta afinidade por sua vez parece estar associada à classe de solo, sendo que Fe_{AH}/Fe_{SH} aumentou na ordem Latossolo < Gleissolo < Cambissolo < Neossolo.

Nos Cambissolos e Latossolos, a razão Fe_{HCl}/Fe_o foi $\leq 5,0$, enquanto que nos Neossolos e Gleissolos foi $\geq 27,0$ % (Tabela 8). Em solos jovens e de más condições de drenagem, a fração de Fe associada a compostos orgânicos de baixo peso molecular contribui relevantemente para a forma de ferro mal-cristalizada.

Com exceção da amostra GM4, a razão Fe_{SH}/Fe_o foi $\leq 31,0$ %, sendo que no Latossolo Bruno foi extremamente baixa (Tabela 8). No Gleissolo Melânico, a forma de Fe associado as SH é seis vezes superior à forma mal cristalizada.

As razões Fe_{HCl}/Fed , Fe_{SH}/Fed e Fe_{AF}/Fed foram altas apenas na amostra GM4 (Tabela 8). O fato de Fe_{SH}/Fed ser superior a 100% sugere que neste ambiente as substâncias húmicas estariam governando a formação de óxidos de ferro pedogênicos.

TABELA 7. Teores de Fe e Al extraídos com HCl (Fe_{HCl} , Al_{HCl}), com as SH (Fe_{SH} , Al_{SH}), com os AF (Fe_{AF} , Al_{AF}) e com os AH (Fe_{AH} , Al_{AH}) de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS

Solo	Fe_{HCl}	Fe_{SH}	Fe_{AF}	Fe_{AH}	Al_{HCl}	Al_{SH}	Al_{AF}	Al_{AH}
	----- mg g ⁻¹ -----							
NL2	1,6	1,4	0,3	1,2	4,4	23,7	23,0	0,7
GM4	1,6	6,1	2,2	3,9	12,3	35,9	16,7	19,2
GH6	1,4	0,9	0,2	0,7	3,8	11,9	11,4	0,5
NL7	3,0	2,8	0,5	2,3	7,5	40,8	39,1	1,8
CHi8	0,3	1,9	0,5	1,5	3,5	21,4	19,5	1,8
CHu9	0,1	0,9	0,2	0,7	1,7	16,3	16,3	0
CHu10	0,2	0,9	0,2	0,7	1,7	15,5	15,7	0
LB12	0,1	0,5	0,2	0,3	1,2	17,1	18,1	0

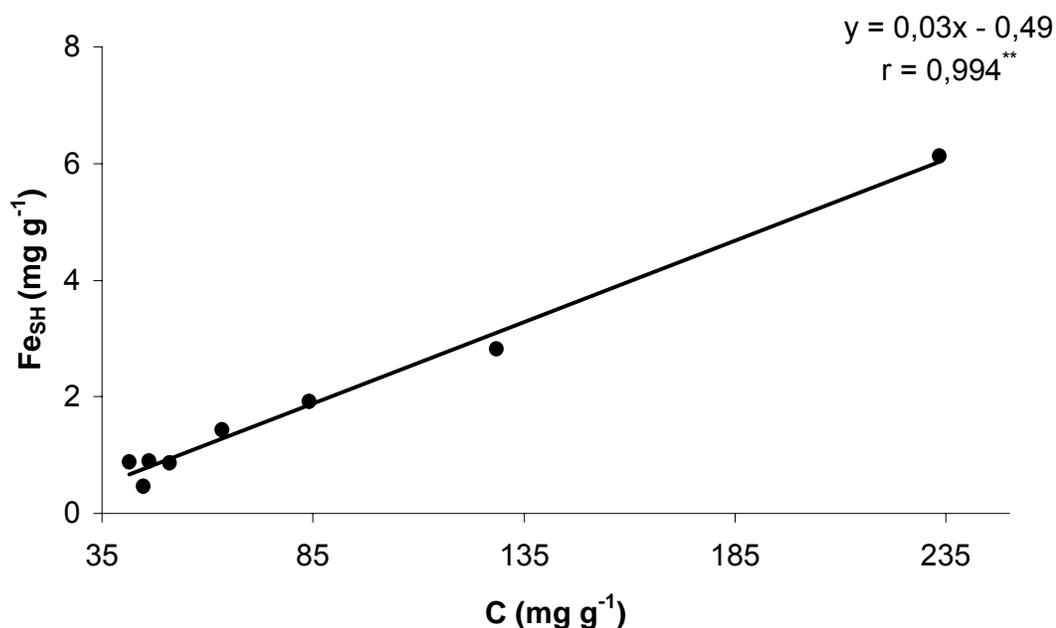


FIGURA 22. Correlação entre os teores de Fe no extrato das SH (Fe_{SH}) e os teores de C do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

Com exceção do Al_{AH} das amostras de Cambissolo e de Latossolo, os teores de Al foram consideráveis em todas as frações analisadas, e superiores aos respectivos teores de Fe (Tabela 7). O teor de Al_{HCl} variou de 1,2 a 12,3 $mg\ g^{-1}$ e apresentou correlação com o teor de C do solo (Figura 23) seguindo o mesmo comportamento do Al trocável (item IV. 2, Figura 2). Nesta fração de compostos orgânicos de baixo peso molecular, o Al iônico pode estar desempenhando um importante papel na sua estabilização.

TABELA 8. Razão entre teores de Fe extraídos com HCl (Fe_{HCl}), com as SH (Fe_{SH}) e com os AF (Fe_{AF}) e teores de Feo e de Fed, razão entre o teor de Fe no extrato de AH e SH, razão entre o teor de Fe no extrato de AH e AF, de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS

Solo	Fe_{HCl}/Feo	Fe_{HCl}/Fed	Fe_{SH}/Feo	Fe_{SH}/Fed	Fe_{AF}/Feo	Fe_{AF}/Fed	Fe_{AH}/Fe_{SH}	Fe_{AH}/Fe_{AF}
	----- % -----							
NL2	35,0	4,0	31,0	3,0	5,0	0,5	82,6	476
GM4	177	44,0	681	170	246	62,0	63,7	176
GH6	49,0	9,0	31,0	6,0	7,0	1,0	77,0	336
NL7	27,0	8,0	26,0	8,0	5,0	1,0	80,8	422
CHi8	4,0	0,7	28,0	5,0	7,0	1,0	76,0	317
CHu9	1,0	0,1	12,0	0,2	3,0	0,4	76,4	340
CHu10	5,0	0,5	23,0	2,0	5,0	0,5	76,7	329
LB12	2,0	0,2	0,7	0,8	3,0	0,3	57,4	135

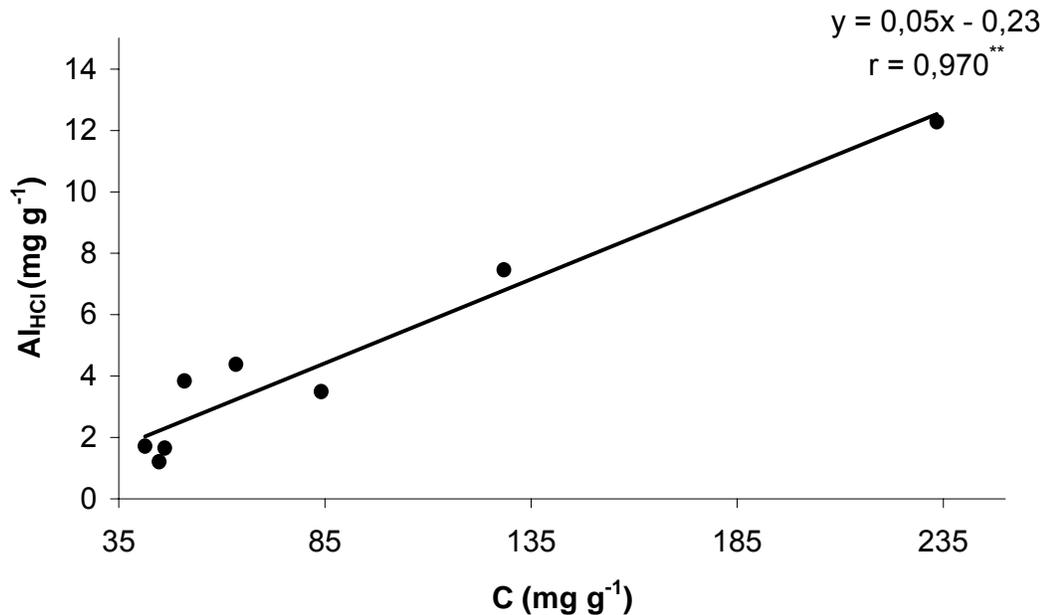


FIGURA 23. Correlação entre os teores de Al no extrato de HCl (Al_{HCl}) e os teores de C do solo de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS. **: Significância estatística ao nível de 1% de probabilidade.

O teor de Al_{SH} variou 11,9 a 40,0 mg g⁻¹ e os extratos das SH foram os que apresentaram maior teor de Al co-extraído (Tabela 7). Os valores de Al_{SH} não se correlacionaram com o teor de C do solo. A maior afinidade das SH pelo Al em comparação à fração extraída com HCl fica evidenciada pela razão Al_{HCl}/Al_{SH} que variou de 7 a 34% (Tabela 9).

Com exceção da amostra GM4, a fração que possui o maior teor de Al iônico co-extraído com as frações húmicas solúveis é a dos AF, sendo que $Al_{AF}/Al_{SH} \geq 91\%$ (Tabela 9).

A potencial liberação de Al das formas orgânicas para a forma trocável devido a uma eventual alteração do meio pode ser avaliada em função das razões da Tabela 9.

A razão $Al_{HCl}/Al_{trocável}$ variou de 8 a 28%, com exceção da amostra GM4, e foi menor nos Cambissolos e no Latossolo.

A amostra GM4 apresentou um comportamento diferenciado quanto às razões entre o Al co-extraído nos extratos de HCl, SH, AF e AH e o teor de Al trocável. Provavelmente, o alto teor de C desta amostra (Tabela 2), condicione a alta ocorrência de Al iônico orgânico em relação ao Al trocável.

Excetuando-se a amostra GM4, a razão $Al_{SH}/Al_{trocável}$ foi sempre superior à razão $Al_{HCl}/Al_{trocável}$ e semelhante à razão $Al_{AF}/Al_{trocável}$ (Tabela 9), confirmando a alta afinidade dos AF pelo Al. A razão $Al_{AH}/Al_{trocável}$ variou de 0 a 7% refletindo a baixa contribuição do Al associado aos AH para a fração de Al trocável.

TABELA 9. Razão entre teores de Al extraído com HCl (Al_{HCl}) e com as SH (Al_{SH}), razão entre o Al extraído com AF (Al_{AF}) e Al_{SH} e razão entre o teor de Al dos extratos de HCl, SH, AF e AH e o teor de Al trocável de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS

Solo	Al_{HCl}/Al_{SH}	Al_{AF}/Al_{SH}	$Al_{HCl}/Al_{trocável}$	$Al_{SH}/Al_{trocável}$	$Al_{AF}/Al_{trocável}$	$Al_{AH}/Al_{trocável}$
	----- % -----					
NL2	18	97	23	126	123	4
GM4	34	47	220	630	293	337
GH6	32	96	28	90	86	3
NL7	18	96	27	149	143	6
CHi8	16	91	14	87	79	7
CHu9	10	100	10	92	92	0
CHu10	12	101	8	74	75	0
LB12	7	107	12	176	187	0

As relações molares entre os teores de Al e de Fe co-extraídos nos extratos de HCl foram inferiores às de Al_{SH}/Fe_{SH} , não apresentando tendência de variação segundo a classe de solo (Tabela 10). As relação molar Al_{AF}/Fe_{AF} variou de 16 a 191, enquanto a de Al_{AH}/Fe_{AH} variou entre 0 e 10.

A maior afinidade de Al pelo AF e a maior afinidade de Fe pelo AH podem ser explicadas em função de seus respectivos caracteres ácido mole/duro.

O Al^{+3} , devido à sua configuração eletrônica ($2s^2 2p^0$), é classificado como ácido duro apresentando maior afinidade por bases duras, tais como COOH ligadas principalmente a anéis aromáticos, que são mais abundantes em AF (Sparks, 1995). Já o Fe^{+3} , por ser um cátion $3d^5$, apresenta um caráter intermediário e maior afinidade por bases de caráter misto duro/mole, que são mais abundantes em AH, tais como COOH ligadas a cadeias alquila mais longas e à estruturas mais hidrofóbicas. A associação preferencial de Fe em comparação ao Al, por estruturas mais hidrofóbicas da matéria orgânica dissolvida foi constatada por Kaiser (1998). Outra possibilidade seria a associação de géis de óxidos de Fe ao AH por forças de van der Waals e ligação de hidrogênio. Devido a seu menor pKa (em torno de 3) do que o Al, a forma hidrolisada coloidal de Fe no pH destes solos seria mais comum do que forma iônica complexada. Riisse et al. (2000) constataram a associação de Fe coloidal com carbono orgânico dissolvido em horizontes O e E de podzols.

TABELA 10. Relações molares entre teores de Al extraído com HCl (Al_{HCl}), com as SH (Al_{SH}), com os AF (Al_{AF}), com os AH (Al_{AH}) e de Fe extraídos com HCl (Fe_{HCl}), com as SH (Fe_{SH}), com os AF (Fe_{AF}), com os AH (Fe_{AH}) de amostras de horizontes A de oito solos de Campos de Cima da Serra, RS

Solo	Relações molares			
	$\text{Al}_{\text{HCl}}/\text{Fe}_{\text{HCl}}$	$\text{Al}_{\text{SH}}/\text{Fe}_{\text{SH}}$	$\text{Al}_{\text{AF}}/\text{Fe}_{\text{AF}}$	$\text{Al}_{\text{AH}}/\text{Fe}_{\text{AH}}$
NL2	6	35	191	1
GM4	16	12	16	10
GH6	6	28	118	1
NL7	5	30	150	2
CHi8	26	23	88	3
CHu9	35	38	161	0
CHu10	18	36	155	0
LB12	19	76	188	0

5. CONCLUSÕES

Nos solos de altitude estudados, o principal fator responsável pela estabilização da matéria orgânica do horizonte A, como um todo, parece ser a associação com formas solúveis de Al. Os teores de C também aumentaram com o aumento de altitude.

A importância da interação organo-mineral na estabilização da MOS se verificou principalmente na fração mais hidrofílica da MOS. A sorção em óxidos de ferro de baixa cristalinidade foi responsável pela estabilização de até 3,6 % da MOS.

A MOS destes solos, comparativamente a de outros solos subtropicais, apresentou baixo grau de decomposição e de humificação, conforme indicaram os altos teores de estruturas totais C O-álquil (52 a 59%) e os baixos valores de índices de aromaticidade obtido por FTIR e de razão E_4/E_6 por DR UV/Vis.

O alto teor de C parece estar favorecendo também a ocorrência da MOS na forma de substâncias húmicas solúveis (ácidos húmicos e fúlvicos), cuja proporção (27 a 96%) foi em média mais alta do que em solos subtropicais de menor altitude. A fração de huminas encontra-se associada aos óxidos de Fe pedogênicos. A sua baixa proporção neste ambiente de MOS de baixo grau de decomposição, comparativamente a outros solos com menor teor de C, é consequência da menor associação organo-mineral.

Os ácidos húmicos, em comparação aos ácidos fúlvicos, predominam em solos com teor de C > 8% e se associam preferencialmente com Fe (iônico ou coloidal). Nos solos com C < 8 %, a fração de ácidos fúlvicos predomina sobre a de ácidos húmicos, sendo que o Al iônico está associado quase que exclusivamente com esta fração húmica.

A qualidade e composição química da MOS avaliada pelas técnicas do presente trabalho, não foi afetada pela classe de solo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, G. **Lista da fauna do Rio Grande do Sul ameaçada de extinção pela expansão das áreas com plantios comerciais de árvores exóticas**. 2006. Disponível em www.natbrasil.org.br/docs/monoculturas/lista%20extincao%20final.pdf. Acesso em 15/01/2007.
- ALMEIDA, J.A.; KLAMT E.; KÄMPT N. Gênese do contraste textural e da degradação do horizonte B de um Podzólico vermelho-amarelo da Planície costeira do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas-SP, n. 21, p. 221-233, 1997.
- ARAÚJO, E.A; LANI, J.L.; AMARAL, E.F.; GUERRA, A. Uso da terra e propriedades físicas e químicas de Argissolo Amarelo distrófico na Amazônia Ocidental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa-MG, v. 28, n. 2, p. 307-315, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SEMENTES E MUDAS. Zoneamento Agrícola do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em www.abrasem.com.br. Acesso em 15/01/2007.
- BAYER, C.; MARTIN-NETO L.; MIELNICZUK, J.; SAAB, S.C.; MILORI, D.M.P.; BAGNATO, V.S. Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 105, n. 1-2, p. 81–92, 2002.
- CERETTA, C. A.; BAYER, C.; DICK, D. P.; MARTIN NETO, L.; COLNAGO, L. A. Caracterização da matéria orgânica do solo: métodos espectroscópicos. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O., ed. (Org.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas Tropicais e Subtropicais**. 01 ed. Porto Alegre, RS: Genesis, 1999, v. 1, p. 293-336.

- CQFS. Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 10 ed. Porto Alegre, SBCS – Núcleo Regional Sul, 2004. 400p.
- CHEFETZ, B., HATCHER, P., HADAR, Y., CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 776-785, 1996.
- COREDE HORTÊNSIAS - CAMPOS DE CIMA DA SERRA. Disponível em www.fee.tche.br. Acesso em 15/01/2007.
- DALMOLIN, R.S.D.; GONÇALVES, C.N.; DICK, D.P.; KLAMT, E.; KNICKER, HEIKE; KNABNER, I.K. Organic matter characteristics and distribution in ferralsols profiles of a climosequence in Southern Brazil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, n. 5, p. 644-654, 2006.
- DIAS, H.C.T.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FERNANDES FILHO, E.I.; OLIVEIRA A.P.; MICHEL R.F.M.; LEMOS JR., J.B. Caracterização de solos altimontanos em dois transectos no Parque Estadual do Ibitipoca (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa-MG, v. 27, n. 3, p. 469-481, 2003.
- DICK, D.P; GOMES, J. & ROSINHA, P.B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas-SP, v. 22, n. 4, p. 603-611, 1998.
- DICK, P.D.; FERRANTI, E.M.; SANTOS, J.H. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa-MG, v. 27, n. 1, p. 29-39, 2003.
- DICK, D.P.; GONÇALVES, C.N.; DALMOLIN,R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; SIMOES, M.L.; MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 124, n. 3-4, p. 319-333, 2005.
- DICK, D.P.; KNICKER, H.; ÁVILA, L.G.; INDA JR.; A.V.; GIASSON, E.; BISSANI, C.A. Organic matter in constructed soils from a coal mining area in Southern Brazil. **Organic Geochemistry**, New york, v. 37, n. 11, p. 1537-1545, 2006.
- DICK, D. P.; MARTINAZZO, R. Matéria orgânica em ambientes terrestres e aquáticos: composição, reações e técnicas de caracterização. In: POLETO, C.; MERTEN, G. (Org.). **Qualidade de Sedimentos**. Porto Alegre: 2006, v.1, p.65-80.

- DIEKOW, J.; MIELNICZUK, J.; KNICKER, HEIKE; BAYER, C.; DICK, D.P.; KNABNER, I.K. Organic N forms of a subtropical Acrisol under no-till cropping systems as assessed by acid hydrolysis and solid state NMR spectroscopy. **Biology and Fertility of Soils**, Amsterdam, Holanda, v. 42, n. 2, p. 153-158, 2005.
- EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; KOEGEL-KNABNER, I. Stabilization of organic matter isolated via oxidative degradation. **Organic Geochemistry**, New York, v. 36, n. 11, p. 1567-1575, 2005
- FAO, 1994. **Soil Map of the World**. Revised Legend. FAO, Rome.
- FARMER, V.C. **The infrared spectra of Minerals**. London, Ed. Mineralogical Society, 1974. 539pp.
- FERRI, M.V.W.; GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R.F.; VIDAL, R.A. Sorção do herbicida acetochlor em amostras de solo, ácidos húmicos e huminas de argissolos submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa-MG, v. 29, n. 5, p. 705-714, 2005.
- GOMES, J.B.V.; RESENDE, M.; REZENDE, S.B.; MENDONÇA, E.S. Solos de três áreas de restinga. II. Dinâmica de substâncias húmicas, ferro e alumínio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília-DF, v. 33, n.11, p. 1921-1932, 1998.
- GONÇALVES, C.N., DALMOLIN, R.S.D., DICK, D.P., KNICKER, H., KLAMT, E., KOEGEL-KNABNER, I. The effect of 10% HF treatment in the resolution of CPMAS ¹³C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 116, n. 3-4, p. 373-392, 2003.
- GUGGENBERGER, G., KAISER, K. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 113, n. 3-4, p. 213-310, 2003.
- HASSINK, J. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 191, n. 1, p. 77-87, 1997.
- HAYES, M.H.B.; MALCOLM, L.R. Considerations of compositions and aspects of the structures of humic substances. In: HAYES, M.H. & MALCOLM, R.L. **Humic Substances and Chemical Contaminants**. Madison: Soil Science Society of America, p.3-39. Copyright. 2001.

- HERINGER, I. **Efeito do fogo por longo período e de alternativas de manejo sobre o solo e a vegetação de uma pastagem natural.** Porto Alegre, 2000. Tese (Doutorado em Agronomia) – Departamento de Zootecnia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- JUNGES, A.H.; GUASSELLI, L.; FONTANA, D.C. **Mapeamento indicativo do manejo agrícola nos campos de cima da serra, RS/Brasil.** 2002. Disponível em www.cori.unicamp.br/jornadas/completos/ufrgs/amanda%20Heemann%20junges.doc. Acesso em 15/01/2007.
- KAISER, K. Fractionation of dissolved organic matter affected by polyvalent metal cations. **Organic Geochemistry**, New york, v. 28, n. 12, p. 849-854, 1998.
- KAISER, K., GUGGENBERGER, G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. **Organic Geochemistry**, New york, v. 31, n. 7-8, p. 711-725, 2000.
- KNICKER, H.; LÜDEMANN, H.D. N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15 enriched plant material during 600 days of microbial degradation. **Organic Geochemistry**, New york, v. 23, n. 4, p. 329-341, 1995.
- LUNARDI, M.H.B. **Fracionamento físico da matéria orgânica do solo com diferentes energias de sonicação em três latossolos brasileiros sob vegetação nativa.** Porto Alegre, 2002. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Departamento de Ciência do Solo – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 48pp.
- LUNDSTRÖM, U.S.; BREEMEN, N.V.; BAIN, D. The podzolization process. A review. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 94, n. 2-4, p. 91-107, 2000.
- LUTZOW, M.V.; KOEGEL-KNABNER, I.; EKSCHMITT, K.; MATZNER, E. GUGGENBERGER, G.; MARSCHNER, B.; FLESSA, H. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions- a review. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 426-445, 2006.
- MARTIN, D.; SRIVASTAVA, P.C.; GHOSH, D.; ZECH, W. Characteristics of humic substances in cultivated and natural forest soils of Sikkim. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 84, n. 4, p. 345-362, 1998.

- MATUS, F.; AMIGO, X.; KRISTIANSEN, S.M.; Aluminium stabilization controls organic carbon levels in Chilean volcanic soils. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 132, n. 1-2, p. 158-168, 2006.
- 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**, Oxford, 7:317-327, 1960.
- MESSIAS, L.G.P.; RIES, J.E. Melhoramento de campo nativo em São Francisco de Paula. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, Porto Alegre-RS, v. 3, n. 3, p. 29-37, 2002.
- NABINGER, C.; MORAES, A.; MARASCHIN, G.E. Campos in southern Brazil. In: NABINGER, C.; MORAES, A.; MARASCHIN, G.E. **Grassland Ecophysiology and Grazing Ecology**. 1999. University Press, Cambridge, p.355-376.
- OLENDZKI, R.N. **Caracterização das interações de substâncias húmicas com a matéria inorgânica em solos de cultivo de arroz irrigado: contribuição à aquisição de dados essenciais para avaliação global do seqüestro de carbono no solo**. Curitiba, 2006. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná.
- PARFFIT, R.L.; YUAN, G.; THENG, K.G.A ¹³C - NMR study of the interations of soil organic matter with aluminium and allophane in podzols. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 50, n. 4, p. 695-700, 1999.
- RIISE, G.; HEES, P. H.; LUNDSTRÖM, U.; STRAND, L.T. Mobility of different size fractions of organic carbon, Al, Fe, Mn and Si in podzols. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 94, n. 2-4, p. 237–247, 2000.
- ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VELTHORST, E.J.; PEREIRA, J.A.A. Effects of fire on soil organic matter in a Cerrado “sensu-stricto” from Southeast Brazil as revealed by changes in $\delta^{13}\text{C}$. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 95, n. 1-2, p. 141-160, 2000.
- ROTA DOS CAMPOS DE CIMA DA SERRA. Disponível em www.rotacamposdecimadaserra.com.br/jaquirana/mapajaquirana. Acesso em 15/01/2007.
- SANTOS, V.B DOS. **Matéria orgânica e biomassa microbiana de um planossolo sob diferentes sistemas de manejo**. Dissertação de mestrado, UFPEL, 71pp., 2003

- SANTOS, C.A.A. **Matéria orgânica de argissolo e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa: distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida atrazina.** Porto Alegre, 2005. Tese (Doutorado em Agronomia) – Departamento de Ciência do Solo – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SCHONING, I.; KNICKER, H.; KOEGEL-KNABNER, I. Intimate association between O/N-lakyl carbon and iron oxides in caly fractions of forest soils. **Organic Geochemistry**, New york, v. 36, n. 10, p. 1378-1390, 2005.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium – Oxalat Losung. **Z. Pflanzenernähr, Bodenkd**, v. 105, p. 194-202, 1964.
- SCHWESIG, D.; KALBITZ, K.; MATZNER E. Effects of aluminium on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 54, n. 2, p. 311-322, 2003.
- SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FERNANDES FILHO, E.I.; CHAGAS, A.C.; BRANDÃO P.C. Chemistry, mineralogy and micropedology of highland soils on crystalline rocks of Serra da Mantiqueira, southeastern Brazil. **Geoderma: an international journal of soil science**, Amsterdam, Holanda, v. 125, n. 3-4, p. 187–201, 2005.
- SPARKS, D. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995.
- STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2nd Ed.: Wiley, New York.,1994.
- STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C.; SCHNEIDER, P. **Solos do Rio Grande do Sul**. 1^a ed. UFRGS, Porto Alegre, 2002.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L. (Ed.), **Methods of Soil Analysis**. Part 3: Chemical Methods. Soil Science Society America, Madison, SSSA, 1996. p. 1001–1069. (Book series, 5).
- TAN, K.H. Infrared spectroscopy. In: TAN, K.H. **Soil sampling, preparation and analysis**. New York, Marcel Dekker, 1996, p. 278-298.
- TAN, K.H. **Humic matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies**. New York, Marcel Dekker, 385 pp. 2003.

TEDESCO, M.J.; BOHNEN, H.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; VOLKSWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, da UFRGS. 1995, 174p. (Boletim Técnico, 5).

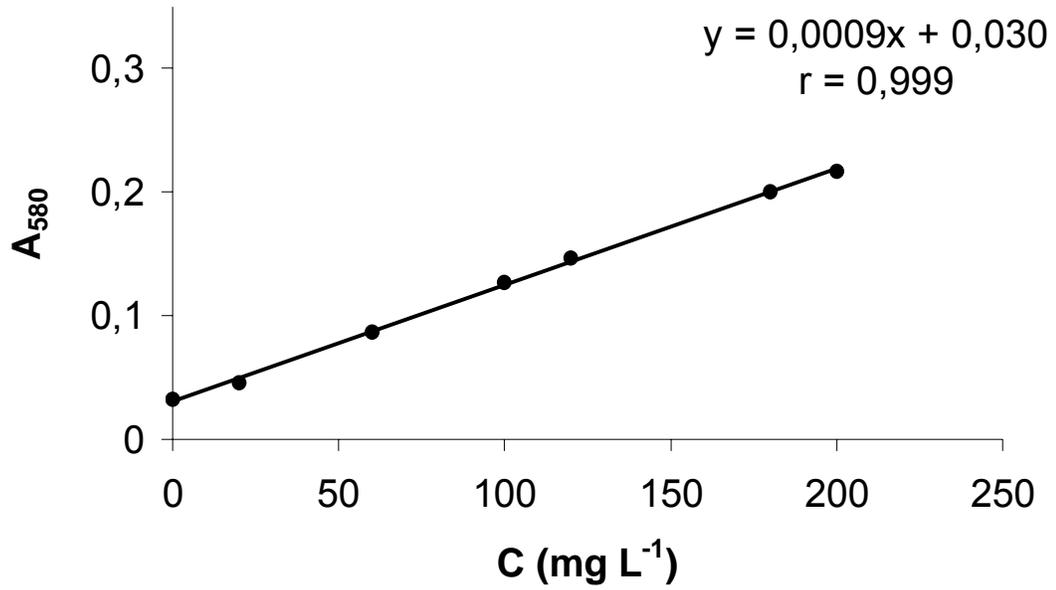
WASSERMAN, J.C.; OLIVEIRA, F.B.L.; BIDARRA M. Cu and Fe associated with humic acids in sediments of a tropical coastal lagoon. **Organic Geochemistry**, New york, v. 28, n. 1-2, p. 813-822, 1998.

7. APÊNDICES

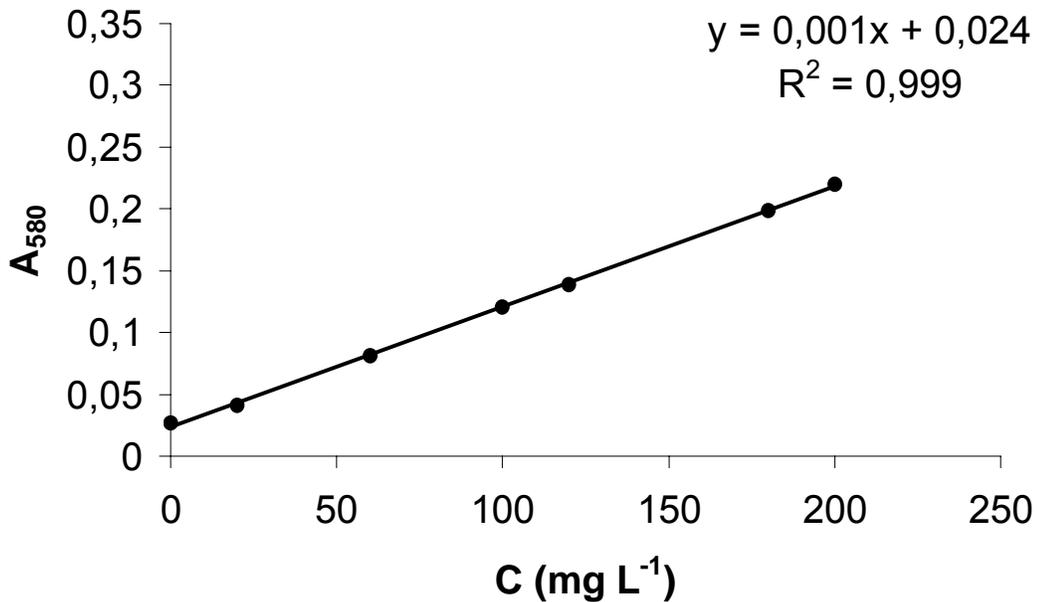
APÊNDICE 1. Descrição do local de coleta das amostras de solo deste estudo.

Solo	Código	Descrição do local de coleta
Neossolo Litólico	NL2	Estrada Bom Jesus – São José dos Ausentes; 13,4 km do cemitério de Bom Jesus (na encruzilhada). Entrada à direita na encruzilhada (transeito poucos metros à esquerda - Fazenda Potreiro Velho). 28° 40' 22,4" S / 50° 18' 44,6" W.
Gleissolo Melânico	GM4	Estrada São José dos Ausentes – Araranguá (SC); 9,8 km do posto petrobrás de São José dos Ausentes. 28° 47' 09,2" S / 49° 59' 43,1" W.
Gleissolo Háptico	GH6	Saída da pousada dos Potreirinhos. 28° 36' 02,5" S / 49° 58' 54,1" W (transeito de 30 metros em varzeão de altitude).
Neossolo Litólico	NL7	Estrada São José dos Ausentes – Monte Negro; 32,8 km do posto petrobrás de São José dos Ausentes; e 11,6 km após a ponte do Silveira. 28° 35' 21,6" S / 49° 51' 08,9" W.
Cambissolo Hístico	CHi8	Estrada São José dos Ausentes – Silveira; 6,1 km do posto petrobrás de São José dos Ausentes. 28° 43' 12" S / 48° 01' 07,3" W.
Cambissolo Húmico	CHu9	Estrada Bom Jesus – Casa Branca; 24,8 km do trevo de Bom Jesus (Saída para Vacaria, São José dos Ausentes, Casa Branca). 28° 29' 48,5" S / 50° 21' 11,3" W.
Cambissolo Húmico	CHu10	Estrada Bom Jesus – Casa Branca; 13,35 km do trevo de Bom Jesus (Saída para Vacaria, São José dos Ausentes, Casa Branca). 28° 34' 07,1" S / 50° 21' 41,1" W.
Latossolo Bruno	LB12	Estrada Bom Jesus – Vacaria; 38,9 km do trevo de Bom Jesus. 28° 34' 23,5" S / 50° 46' 35,5" W.

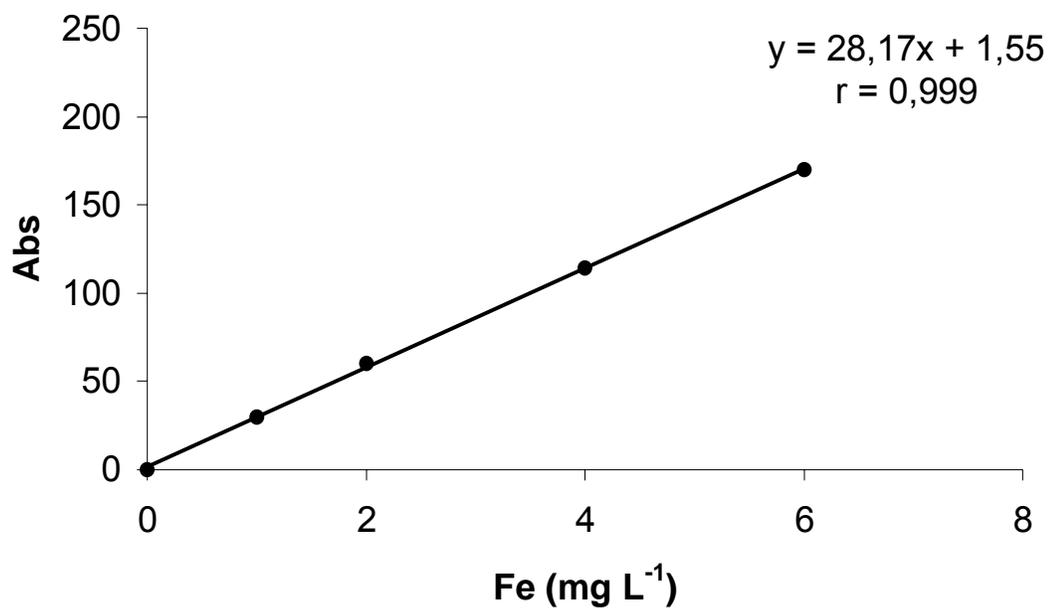
APÊNDICE 2. Curva padrão de frutose diluída em água deionizada empregada para determinação de carbono por espectroscopia UV/VIS (A_{580} = absorvância em 580 nm).



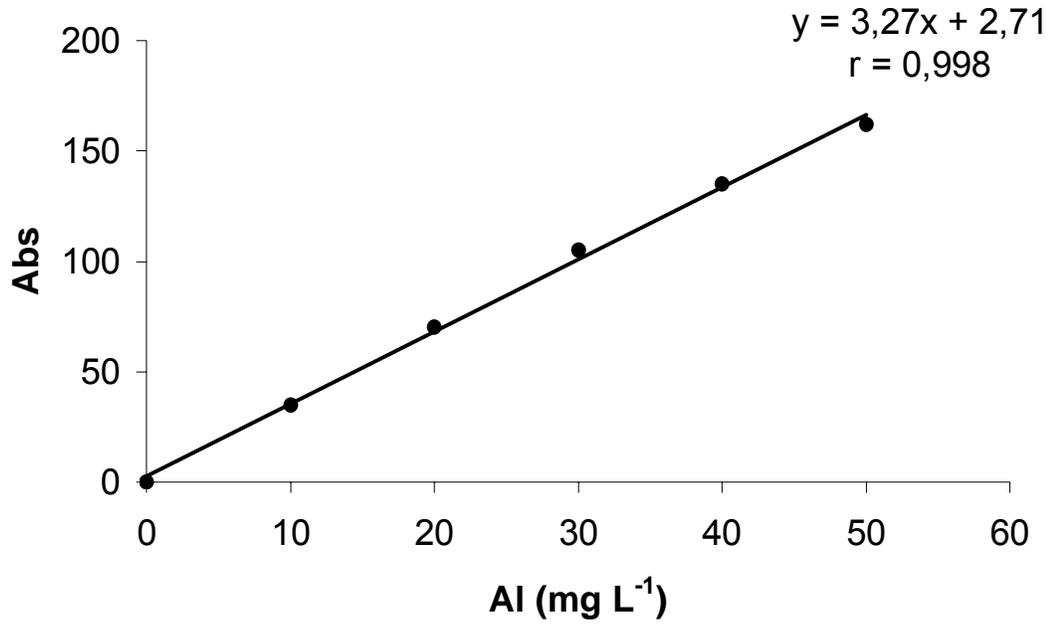
APÊNDICE 3. Curva padrão de frutose diluída em HCl 0,1 mol L⁻¹ empregada para determinação de carbono por espectroscopia UV/VIS (A₅₈₀ = absorvância em 580 nm).



APÊNDICE 4. Curva padrão empregada para determinação da concentração do Fe por espectroscopia de absorção atômica nos extratos de HCl, SH e AF.



APÊNDICE 5. Curva padrão empregada para determinação da concentração de Al por espectroscopia de absorção atômica nos extratos de HCl, SH e AF.



APÊNDICE 6. Testes de correlações entre as variáveis estudadas

Variáveis	Fed	Feo	Feo/ Fed	C	C _R	H/C	I ₁₆₃₀ / I ₂₉₂₀	Al _{trocável}	Argila	Silte	Areia	Altitude
C	N.S.				N.S.			S.	N.S.			S.
N	N.S.							S.	N.S.			N.S.
(C/N)_{Solo}								N.S.				N.S.
M_R %	N.S.			S.					N.S.	N.S.	N.S.	
Cinzas_{HF}				S.					N.S.	N.S.	N.S.	
C_R	S.			N.S.				N.S.	N.S.			
N_R	S.			N.S.				N.S.	N.S.			
H/C	N.S.	N.S.	N.S.					N.S.				N.S.
O/C	N.S.	N.S.	N.S.			N.S.		N.S.				N.S.
I₁₆₃₀/ I₂₉₂₀	N.S.	N.S.	N.S.					N.S.				
C_P	N.S.		N.S.				N.S.	N.S.	N.S.			N.S.
C_P/C	N.S.		S.				N.S.	N.S.	N.S.			N.S.
C_{HCl}	N.S.	N.S.	S.	S.	N.S.			S.				N.S.
C_{HCl}/C	N.S.	N.S.	N.S.		N.S.			N.S.				N.S.
C_{SH}/C	N.S.	N.S.	N.S.		S.			S.	N.S.			N.S.
C_{AF}/C	N.S.	N.S.	N.S.		N.S.			N.S.				N.S.
C_{AH}/C	N.S.	N.S.	N.S.		N.S.			N.S.				N.S.
C_{HU}/C	S.	N.S.	N.S.		N.S.			N.S.				N.S.
C_{AH}/C_{AF}	N.S.	N.S.	S.		N.S.			N.S.				N.S.
Al_{HCl}				S.								
Al_{SH}				N.S.								
Fe_{HCl}	N.S.			N.S.								N.S.
Fe_{SH}	S.			N.S.								N.S.
Fe_{HCl}/Feo				N.S.	N.S.							
Fe_{HCl}/Fed				N.S.	N.S.							

67

(continua na página seguinte)

APÊNDICE 5. (Continuação)

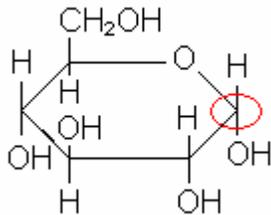
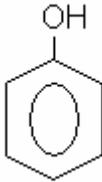
Fe_{SH}/Fe_o				N.S.	N.S.							
Fe_{SH}/Fe_d				N.S.	N.S.							
Fe_{AF}/Fe_o				N.S.	N.S.							
Fe_{AF}/Fe_d				N.S.	N.S.							
Al_{trocável}				S.								N.S.
Argila	N.S.		N.S.	N.S.	N.S.							
CTC_{pH 7}				N.S.								

S.: Correlação com significância estatística a nível de 1%.

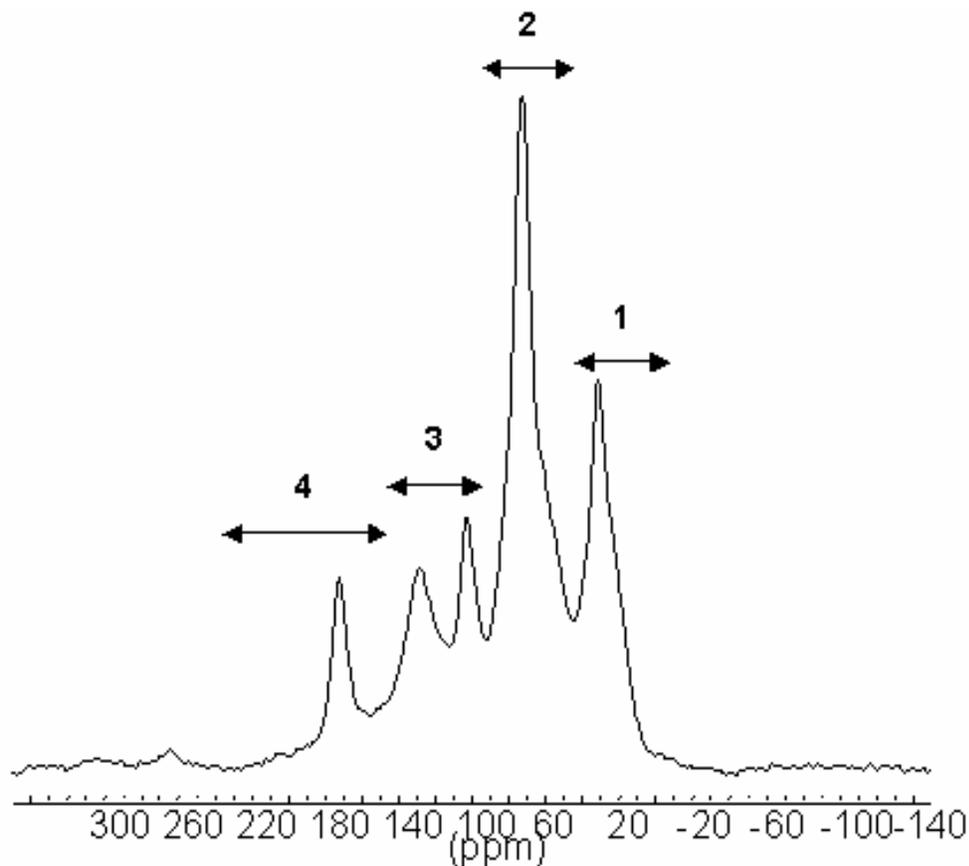
N.S.: Correlação estatisticamente não significativa a nível de 1%.

Correlações em branco não foram testadas.

APÊNDICE 7. Tabela com os principais grupos funcionais utilizados no texto, a estrutura química destes grupos e um breve comentário sobre a importância destes grupos.

Grupo funcional/ nomenclatura	Estrutura química	Comentário
C-alquil	$(-CH_2-)_n$	Cadeias alifáticas; caráter hidrofóbico; mais recalcitrante;
C/N-alquil	$-C-N-C-$	Grupo de fácil decomposição, geralmente encontrados nas estruturas de polissacarídeos; caráter hidrofílico; menos recalcitrante;
C O-alquil	$-C-O-C-$	Grupo de fácil decomposição, geralmente encontrados nas estruturas de polissacarídeos; caráter hidrofílico; menos recalcitrante;
C-anomérico	 <p>C ligado a quatro grupos funcionais diferentes como, por exemplo, o C destacado acima na molécula da glicose.</p>	Grupo de fácil decomposição, geralmente encontrados nas estruturas de polissacarídeos; caráter hidrofílico; menos recalcitrante;
C-aromático		Caráter hidrofóbico; mais recalcitrante;
C-fenol		Dissocia em pH ~ 9,0, contribui para a CTC do solo; caráter hidrofóbico; mais recalcitrante;
C-carboxila	$COOH$	Dissocia em pH ~ 3,0, contribui para a CTC do solo; caráter hidrofílico; menos recalcitrante;
C-carbonil	$-C=O$	Caráter hidrofílico; menos recalcitrante;

APÊNDICE 8. Espectro de RMN ^{13}C CP/MAS da MOS concentrada da amostra NL7 e as regiões representativas de cada grupo funcional.



Legenda:

Região 1 (0-45 ppm): C-alquil

Região 2 (45-110 ppm): C O-alquil totais (C/N-alquil + C O-alquil+ C-anomérico)

Região 3 (110-160 ppm): C-aromático + C-fenol

Região 4 (160-245 ppm): C-carboxila + C-carbonil