

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

**MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS COM HORIZONTES HÚMICOS E  
HÍSTICOS SOB FLORESTA OMBRÓFILA MISTA: MECANISMOS DE  
ESTABILIZAÇÃO E TRAÇADOR DE PALEO-AMBIENTE**

**Daniel Hanke  
(TESE)**

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

**MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS COM HORIZONTES HÚMICOS E  
HÍSTICOS SOB FLORESTA OMBRÓFILA MISTA: MECANISMOS DE  
ESTABILIZAÇÃO E TRAÇADOR DE PALEO-AMBIENTE**

DANIEL HANKE

Engenheiro Agrônomo (UFPR)  
Mestre em Ciência do Solo (UFPR)

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

Porto Alegre  
Fevereiro de 2016

**(Pagina de homologação)**

## **DANIEL HANKE**

**MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS COM HORIZONTES HÚMICOS E HÍSTICOS SOB FLORESTA OMBRÓFILA MISTA: MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO E TRAÇADOR DE PALEO-AMBIENTE**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

### **BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Cimélio Bayer  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Etelvino Henrique Novotny  
Embrapa Solos

Prof. Dr. Luiz Fernando Spinelli Pinto  
Universidade Federal de Pelotas

Orientadora - Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

*Dedico ao meu velho mestre...  
Valmiqui Costa Lima...  
e aos solos  
da Formação Guabirota...*

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso de Doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de estudo no país e pela bolsa de Doutorado sanduíche.

À minha orientadora Dra. Deborah Pinheiro Dick pelos anos de orientação, conversas, incentivos, paciência e amizade.

Ao Dr. Etelvino Henrique Novotny e aos professores Cimélio Bayer e Luiz Fernando Spinelli Pinto pela participação na banca examinadora deste trabalho.

Ao IRNAS/CSIC pela possibilidade de estrutura para realização das análises no período de Doutorado sanduíche em Sevilha. Em especial à professora Dra. Heike Knicker pela recepção, atenção, orientação e apoio. Também agradeço ao professor aos professores Dr. José Antonio González-Pérez e Dr. Francisco Javier Gonzalez-Vila pela orientação e por todo o suporte técnico-científico. À minha querida amiga Marta Velasco Molina, pela recepção, por todo o apoio técnico e pelos grandes momentos vividos em Sevilha. Agradeço também a todos os demais amigos e colegas do IRNAS: José Maria de La Rosa, Nicasio T. Jiménez-Morillo, María López-Martín, Marina Carmona e Maria Reyes de Celis Silva pelo agradável convívio, pela amizade e por toda a ajuda dentro e fora do instituto.

Aos amigos colegas de apartamento em Sevilha, Manuel Flores, Rungroch Suwattanakul e Jorge Felipe Medina Otárola "pelos lendários momentos vividos na Calle Chaves Rey - número 3, planta 2D" e em Sevilla.

Aos amigos Bruno Ruano, Luisa Purin Niehues e Vagner Blenski por toda a "árdua" contribuição com a abertura das trincheiras, coleta do material de estudo desse trabalho.

Ao professor Alberto Vasconcellos Inda Junior e Carlos Alberto Ceretta pelas valiosas contribuições realizadas durante o exame de qualificação.

Aos professores da Universidade Federal do Paraná: Antônio Carlos Vargas Mota, Fabiane Machado Vezzani, Jeferson Dieckow e Vander de Freitas Melo... pela orientação anterior, conhecimentos repassados e por terem sido responsáveis pela criação de uma "Cultura da Ciência do Solo" em mim e meus colegas de mestrado no PPGCS - UFPR.

Aos amigos Jhonnatan de Mattos Porto e Renan Costa Beber Vieira, pela amizade, reflexões e "cliques durante as madrugadas"... e "pela intensa defesa da tier 3 ao longo dos anos"

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa em Manejo do Solo, em especial para os amigos Douglas Adams Weiler, Fernando Viero e Janquieli Schirmann... pelos anos de amizade e experiências compartilhadas.

Aos amigos, e também colegas, que me antecederam nesse mágico terreno da matéria orgânica do Solo em nosso grupo de pesquisa: Cecília Estima Sacramento dos Reis, Daniela Bueno Piaz Barbosa, Graciele Sarante Santana e Otávio dos Anjos Leal... por toda a amizade, ajuda, conversas e conselhos ao longo dos anos em Porto Alegre.

Aos amigos e colegas do laboratório K-104 B: Ana Cristina Lüdtke, Cristiano Fontaniva, Janaina Berne da Costa e Maurifran Oliveira....por toda a amizade, momentos compartilhados e inúmeras ajudas em várias situações distintas.

Aos meus pais Mauro Roberto Hanke e Celia Brenneisen Hanke...sem os quais nenhum caminho dos que trilhe teria sido possível.

Ao meu irmão Marcos Roberto Hanke pelas inúmeras ajudas com imagens, figuras e ilustrações do mundo da ciência...e pelo rápido socorro prestado quando foi necessário.

À Bruna Raquel Winck... e ela, mais do que ninguém, sabe o porquê...

Por fim, agradeço a todos os amigos, companheiros, colegas, professores e em especial... à classe trabalhadora!

# MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS COM HORIZONTES HÚMICOS E HÍSTICOS SOB FLORESTA OMBRÓFILA MISTA: MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO E TRAÇADOR DE PALEO-AMBIENTE<sup>1</sup>

**AUTOR:** Daniel Hanke

**ORIENTADOR:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Deborah Pinheiro Dick

**RESUMO:** Solos com horizontes húmicos e hísticos de ecossistemas tropicais e subtropicais de altitude desempenham importante função no estoque do C atmosférico, na regulação climática e dos fluxos hidrológicos, na retenção de água no solo e na atuação enquanto filtro ambiental. Além disso, esses solos que acumulam naturalmente C funcionam como arquivos da história natural, pois sua gênese está diretamente ligada às condições ambientais vigentes durante o processo de sua formação. O presente estudo teve como objetivo investigar a origem, composição e estabilidade da MOS e o efeito da matéria orgânica (MOS) sobre a estabilidade de agregados em perfis de solo com horizontes húmicos e hísticos sob floresta de Araucária. Amostras indeformadas foram coletadas em diferentes profundidades em uma topossequência sob Floresta Ombrófila mista na bacia sedimentar de Curitiba / PR - área de proteção ambiental do Iraí. Os solos foram classificados como Latossolo Bruno Alumínico rúbrico, Gleissolo Melânico Ta Distrófico organossólico e Organossolo Háplico Sáprico típico. Em cada perfil também foram coletadas amostras de serapilheira. No Estudo 1 nós determinamos os estoques de C e N, a estabilidade desses estoques por ensaios de mineralização de C e monitoramos a alteração da composição química da MOS antes e depois da incubação. Os resultados mostraram que o enriquecimento de C na topossequência cresceu do topo da vertente para a planície aluvial e que as diferenças observadas no teor e na composição química da MOS foram definidas pelo regime hídrico do solo. Aproximadamente 70% do estoque de C encontra-se armazenado em horizontes sub-superficiais, sendo a estabilidade desses estoques maior quando comparada à superfície. Em condições anóxicas os açúcares são relativamente mais degradados, havendo enriquecimento relativo de compostos aromáticos e alifáticos. No Estudo 2 nós investigamos a influência da composição química da MOS na estabilidade de agregados dos perfis, avaliada pela dispersão por ultrassom. Os resultados mostraram que os compostos alifáticos e estruturas do tipo carboidrato foram relevantes para a estabilidade dos agregados. No solo mais intemperizado, as interações organo-minerais entre os grupos C-O-álquil e a superfície dos argilas foi o mecanismo mais importante na agregação, ao passo que no gleissolo e no organossolo o mecanismo predominante foi a proteção hidrofóbica conferida pela autoassociação das zonas hidrofóbicas da MOS, envolvendo principalmente os grupos alifáticos da estrutura. No Estudo 3 nós utilizamos a MOS como um traçador de paleo-mudanças ambientais, com objetivo de identificar alterações vegetacionais em função de mudanças climáticas. Os resultados mostraram que no topo da vertente a ciclagem da MOS foi mais intensa, havendo maior contribuição da floresta (vegetação C3) para a composição da MOS. Entretanto, nas posições mais baixas da paisagem, a composição da MOS é derivada principalmente de vegetação C4 (campo), que teria predominado no passado. Esses resultados corroboram a mudança de um clima seco para um clima mais úmido na região, que teria ocorrido durante o Holoceno.

---

<sup>1</sup> Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (185 p.) Fevereiro, 2016. Trabalho realizado com apoio da CAPES, CAPES-PDSE e CNPq.

# ORGANIC MATTER IN SOILS WITH HUMIC AND HISTIC HORIZONS UNDER RAIN FOREST: STABILIZATION MECHANISMS AND PALEOENVIRONMENTAL TRACER<sup>2</sup>

**AUTHOR:** Daniel Hanke

**ADVISER:** Prof. Dr. Deborah Pinheiro Dick

**ABSTRACT:** Soils with humic and histic horizons of tropical and subtropical ecosystems of altitude play an important role in stock of atmospheric C, climate regulation, water retention and environmental filter. Furthermore, these C-rich soils are archives of natural history, because their genesis is directly linked to environmental conditions during the process of their formation. This study aimed to investigate the origin, composition and stability of organic matter (SOM) and the effect of SOM composition on aggregate stability in soil profiles with humic and histic horizons under Araucaria forest. Undisturbed samples were collected from different depths in a toposequence under rain forest in the sedimentary basin of Curitiba, Brazil, located in the environmental protected area of Iraí. The soils were classified as Oxisol, Gleysol and Histosol. In each profile we collected different litter fractions. In the first study we determined the C and N stocks, the stability of these stocks by C mineralization experiment and we monitored the changes in the SOM chemical composition before and after incubation. The results showed that the C content increased from the top to the flood plain and that the differences in content and SOM chemical composition were defined by soil water regime. Approximately 70% of C stock is stored in subsurface horizons, with greater stability of these stocks when it is compared to the surface horizon. In anoxic conditions sugars are relatively more degraded, with greater relative enrichment of aromatic and aliphatic compounds. In the second study we investigated the influence of the SOM chemical composition on aggregate stability measured by ultrasound energy application. The results showed that aliphatic compounds and the carbohydrate structures are important for the structural stability. In the oxisol the organo-mineral interactions between the CO-alkyl groups and the clays surface was the most important mechanism of aggregation, while in the gleysol and in the histosol the predominant mechanism was the hydrophobic protection by the self-association of the hydrophobic zones of SOM, involving the aliphatic structures. In the third study we use the SOM as a paleoenvironmental tracer to try to identify the vegetation changes due to climate change in the past. The results showed that in the top the SOM turnover was more effective, with higher contribution of the forest (C3 vegetation) to the SOM composition. However, at the lower landscape positions, the SOM composition is mainly derived from the C4 vegetation (grassland) that would have prevailed in the past. Our results support the change of a dry to a more humid climate in that region, occurred during the Holocene.

---

<sup>2</sup> Doctoral thesis in Soil Science - Soil Science Pos-graduation Program, Faculty of Agronomy, Federal University of Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (185 p.) February, 2016. Research supported by CAPES, CAPES-PDSE and CNPq.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	1
<b>2. CAPÍTULO 1. REVISÃO DE LITERATURA E JUSTIFICATIVA</b> .....	5
2.1 O ciclo do C e sua importância no ambiente .....	5
2.2 Solos com horizontes húmicos e hísticos de ecossistemas de altitude .....	7
2.3 Interação organo-mineral.....	10
2.4 Autoassociação da MOS .....	13
2.5 Hidrofobicidade da MOS e potencial redox do solo .....	15
2.6 Agregação e oclusão física da MOS.....	18
2.7 Recalcitrância bioquímica da MOS.....	20
2.8 Alteração dos mecanismos de estabilização da MOS pela alteração do ambiente .....	22
2.10 Técnicas para análise da composição e origem da matéria orgânica.....	24
2.10.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C e Pirólise Analítica.....	24
2.10.2 Lipídios do solo como biomarcadores .....	26
2.10.3 Assinatura isotópica de <sup>13</sup> C e <sup>15</sup> N da MOS .....	27
<b>3. HIPÓTESES</b> .....	32
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	33
<b>5. CAPITULO 2. ESTOQUE DE C E N E DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS HÚMICOS E HÍSTICOS SOB FLORESTA OMBROFILA MISTA</b> .....	34
5.1 Introdução.....	34
5.2 Material e Métodos .....	37
5.2.1 Caracterização da área de estudo, coleta e preparo da amostras .....	37
5.2.2 Caracterização química e física das amostras .....	39
5.2.2.1 Determinação de atributos químicos do solo.....	39
5.2.2.2 Determinação da granulometria do solo.....	40
5.2.2.3 Determinação da densidade do solo .....	40
5.2.2.4 Determinação do teor de óxidos de Fe pedogênicos totais e de baixa cristalinidade.....	40
5.2.2.5 Determinação do teor e do estoque de carbono orgânico e nitrogênio.....	41

5.2.3	Experimento de incubação e biodegradabilidade da MOS .....	41
5.2.4	Composição química da MOS por Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C - estado sólido ( <sup>13</sup> C RMN PC/AMS).....	42
5.2.5	Composição química da MOS por Pirólise Analítica acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Pi-CG/EM) .....	43
5.2.6	Tratamento dos dados .....	45
5.3	Resultados e Discussão .....	45
5.3.1	Características químicas e físicas do solo .....	45
5.3.2	Teor e estoque de C e N.....	49
5.3.3	Composição química da MOS avaliada por <sup>13</sup> C RMN PC/AMS e Pi-CG/EM.....	53
5.3.4	Biodegradabilidade da MOS.....	67
5.3.5	Alteração da composição química da MOS, após a incubação, avaliada por <sup>13</sup> C RMN PC/AMS e Pi-CG/EM .....	72
5.3.6	Alteração da composição química da MOS, após a incubação, avaliada pelo uso de biomarcadores (n-alcanos e n-ácidos graxos) determinados por Pi-CG/EM .....	74
5.4	Conclusões .....	84
<b>6.</b>	<b>CAPITULO 3. MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS DE ALTITUDE DO SUBTRÓPICO BRASILEIRO: COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTABILIDADE DE AGREGADOS .....</b>	<b>86</b>
6.1	Introdução.....	86
6.2	Material e Métodos .....	88
6.2.1	Caracterização da área de estudo, coleta e preparo da amostras .....	88
6.2.2	Determinação do teor de carbono orgânico e nitrogênio .....	90
6.2.3	Desmineralização das amostras com solução de HF 10% (v/v) .....	90
6.2.4	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	90
6.2.5	Determinação da estabilidade de agregados e do teor de argila dispersa por meio da aplicação de energia de ultrassom.....	91
6.2.6	Determinação da capacidade de retenção de água do solo em amostras deformadas .....	92
6.2.7	Tratamento dos dados .....	92
6.3	Resultados e Discussão .....	94
6.3.1	Teor de C e N .....	94
6.3.2	Composição química da MOS por FTIR .....	95
6.4	Conclusões .....	111

<b>7. CAPÍTULO 4. MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO COMO MARCADOR DE PALEO-MUDANÇAS AMBIENTAIS EM TERRENOS DE ALTITUDE SOB FLORESTA OMBROFILA NO SUBTRÓPICO BRASILEIRO</b> .....	113
7.1 Introdução.....	113
7.2 Material e Métodos .....	115
7.2.1 Caracterização da área de estudo, coleta e preparo da amostras ....	115
7.2.2 Determinação da assinatura isotópica de <sup>13</sup> C e <sup>15</sup> N .....	117
7.2.3 Composição química da MOS por Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C - estado sólido ( <sup>13</sup> C RMN PC/AMS).....	118
7.2.4 Composição química da MOS por Pirólise Analítica acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Pi- CG/EM).....	119
7.2.5 Caracterização de grânulos de carvão por Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	120
7.2.6 Pirólise Analítica com Análise Isotópica de Compostos Específicos (Pi-AICE) .....	121
7.2.7 Tratamento dos dados .....	121
7.3 Resultados e Discussão .....	123
7.3.1 Teor de C e N e biodegradabilidade da MOS .....	123
7.3.2 Assinatura isotópica de <sup>13</sup> C da MOS .....	126
7.3.3 Assinatura isotópica de <sup>15</sup> N .....	130
7.3.4 Composição química da MOS avaliada por <sup>13</sup> C RMN PC/AMS e Pi-CG/EM.....	130
7.3.6 Assinatura isotópica de açúcares, derivados de lignina, compostos aromáticos e ácido graxo, determinados por Py-AICE .....	138
7.3.7 Composição química da MOS avaliada pelo uso de biomarcadores (n-alcenos) determinados por Pi-CG/EM e Pi-AICE.....	142
7.4 Conclusões .....	145
<b>8. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	147
<b>9. LITERATURA CITADA</b> .....	149
<b>10. APÊNDICES</b> .....	171

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Teor de argila, densidade do solo, atributos químicos, teor de óxidos de ferro pedogênicos e teores de C e N de solos de uma topossequência sobre Floresta Ombrófila Mista no sul do Brasil. ....	47
<b>Tabela 2.2.</b> Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por $^{13}\text{C}$ RMN PC/AMS e índices C-alquil/C-O-alquil e C-alquil/C-carboxílico das amostras de serapilheira e solo inteiro, antes e depois do ensaio de incubação. ....	57
<b>Tabela 2.3.</b> Abundâncias relativas (%) das principais famílias de compostos orgânicos identificados por Pi-CG/EM, e índices aplicados a série homóloga de n-alcanos e n-ácidos graxos, das amostras de serapilheira e solo inteiro, antes e depois do ensaio de incubação. ....	63
<b>Tabela 2.4.</b> Informações sobre a perda de C durante o ensaio de incubação, proporção de C no compartimento rápido ( $A_1$ ) e lento ( $A_2$ ) e suas respectivas taxas de decomposição ( $k_1$ e $k_2$ ), tempo médio de residência do compartimento rápido e lento ( $\text{TMR}_1$ and $\text{TMR}_2$ ) e o tempo de meia vida do C do compartimento lento ( $t_{1/2}$ lento), de diferentes camadas dos perfis. ....	70
<b>Tabela 3.1.</b> Teor de C e N e intensidades relativas dos espectros de FTIR, índice de aromaticidade e capacidade de retenção de água das camadas de três solos de uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista ....	96
<b>Tabela 3.2.</b> Variáveis canônicas produzidas pelos grupamentos químicos da MOS, coeficiente de determinação canônico, significância e ranqueamento dos grupos dentro de cada função. ....	110
<b>Tabela 4.1.</b> Teor de C e N, razão C/N, tempo de meia vida do C e assinatura isotópica natural de $^{13}\text{C}$ e $^{15}\text{N}$ de solos de uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista. ....	124
<b>Tabela 4.2.</b> Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por $^{13}\text{C}$ RMN PC/AMS e índices C-alquil/C-O-alquil e C-alquil/C-carboxílico das amostras de serapilheira e solo inteiro. ....	133
<b>Tabela 4.3.</b> Abundâncias relativas (%) das principais famílias de compostos orgânicos identificados por Pi-CG/EM, e índices aplicados a série homóloga de n-alcanos e n-ácidos graxos, das amostras de serapilheira e solo inteiro. ....	134
<b>Tabela 4.4.</b> Assinatura isotópica de $^{13}\text{C}$ de compostos orgânicos específicos de amostras de solo e serapilheira dos perfis, identificados por Py-AICE. ....	139

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Modelo zonal de interações organo-minerais e auto associação da MOS descrito por Kleber et al. (2007).....	14
<b>Figura 2.1.</b> Informações referentes a: a) fotografia indicando a posição dos perfis na paisagem; b) esquema da topossequência do estudo .....	38
<b>Figura 2.2.</b> Estoque de C (a) e de N (b) dos solos analisados, com respectivos valores acumulados. ....	52
<b>Figura 2.3.</b> Espectros de $^{13}\text{C}$ RMN PC/AMS das amostras de serapilheira e de solo de LBa, antes e após o ensaio de incubação (LN= serapilheira nova; LV = serapilheira velha; CC = capacidade de campo). ....	54
<b>Figura 2.4.</b> Espectros de $^{13}\text{C}$ RMN PC/AMS das amostras de serapilheira e de solo de GMvd, antes e após o ensaio de incubação (LN= serapilheira nova; LV = serapilheira velha; CC = capacidade de campo). ....	55
<b>Figura 2.5.</b> Espectros de $^{13}\text{C}$ RMN PC/AMS das amostras de serapilheira e de solo de OXs, antes e após o ensaio de incubação (LN= serapilheira nova; LV = serapilheira velha; CC = capacidade de campo). ....	56
<b>Figura 2.6.</b> Cromatogramas dos produtos de pirólise (Pi-CG/EM) das amostras de serapilheira e de solo inteiro de LBa, antes e após o ensaio de incubação (*FAMEs = ácidos graxos metil-ésteres).....	60
<b>Figura 2.7.</b> Cromatogramas dos produtos de pirólise (Pi-CG/EM) das amostras de serapilheira e de solo inteiro de GMvd, antes e após o ensaio de incubação (*FAMEs = ácidos graxos metil-ésteres).....	61
<b>Figura 2.8.</b> Cromatogramas dos produtos de pirólise (Pi-CG/EM) das amostras de serapilheira e de solo inteiro de OXs, antes e após o ensaio de incubação (*FAMEs = ácidos graxos metil-ésteres).....	62
<b>Figura 2.9.</b> Carbono remanescente (média de duas replicatas) como função do tempo de incubação para diferentes camadas dos solos sob diferentes condições de umidade (60% da CC = umida igual a 60% da capacidade de capo; saturado = saturação de água igual a 100% da porosidade total). ....	69
<b>Figura 2.10.</b> Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-alcanos (m/z 57) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação. ....	75
<b>Figura 2.11.</b> Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-ácidos graxos (m/z 73) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação.....	82
<b>Figura 3.1.</b> Espectros de FTIR da matéria orgânica concentrada com HF 10% (v/v) de um Gleissolo Melânico Ta distrófico organossólico sob Floresta Ombrófila Mista.....	99

<b>Figura 3.2.</b> Regressão linear entre o teor de argila e a intensidade relativa dos grupos C-O-alquil de alcoóis primários e secundários de GMvd e OXs. ....	101
<b>Figura 3.3.</b> Distribuição do $E_{max}$ em perfis de solo de uma topossequência sob Floreta Ombrófila Mista.....	102
<b>Figura 3.4.</b> Regressões lineares entre o teor C orgânico do solo e o $E_{max}$ em: a) LBa, b) GMvd, c) OXs.....	103
<b>Figura 3.5.</b> Regressões lineares entre a capacidade de retenção de água do solo e: a) teor de argila em LBa, b) intensidade dos grupos C-alquil em GMvd, c) intensidade dos grupos C-alquil em OXs.....	106
<b>Figura 3.6.</b> Diagrama de ordenação por componentes principais (ACP) indicando a separação das classes de solo como grupos distintos. ....	108
<b>Figura 3.7.</b> Dendograma de cluster identificando os três agrupamentos significantes a partir da ordenação por componentes principais. Grupo 1: LBa; grupo 2: GMvd; grupo 3: OXs. ....	108
<b>Figura 3.8.</b> Regressões lineares entre a variável canônica produzida pelas intensidades relativas dos grupos da MOS e os níveis de energia para dispersão da argila em: a) LBa, b) GMvd, c) OXs.....	110
<b>Figura 4.1.</b> Diagrama de ordenação por componentes principais (ACP) mostrando: a) dispersão das variáveis em torno dos componentes 1 e 2; b) árvore geradora mínima (AGM) aplicada às unidades amostrais; c) aplicação do algoritmo do fecho convexo às unidades amostrais, considerando-se as amostras de serapilheira e de solo de cada perfil como grupos separados. ..	137
<b>Figura 4.2.</b> Correspondência dos picos dos cromatogramas de Pi-CG/EM, Pi-CG/DIC e Pi-CC/ $\delta^{13}C$ EMRI de GMvd 0-5 cm (a) and GMvd 20-30 cm (b)...	140

## LISTA DE APÊNDICES

<b>Apêndice 1.</b> Descrição morfológica dos perfis de solo .....	172
<b>Apêndice 2.</b> Espectros de FTIR da matéria orgânica concentrada com HF 10% (v/v) de um Latossolo Bruno alumínico rúbrico sob Floresta Ombrófila Mista.	176
<b>Apêndice 3.</b> Espectros de FTIR da matéria orgânica concentrada com HF 10% (v/v) de um Organossolo Háplico Sáprico típico sob Floresta Ombrófila Mista. ....	177
<b>Apêndice 4.</b> Informações sobre a densidade do solo, densidade de partícula, porosidade total e pH H <sub>2</sub> O. ....	178
<b>Apêndice 5.</b> Curvas de dispersão com energia ultra-sônica para dispersão das amostras de solo.....	180
<b>Apêndice 6.</b> Fotografia e espectro de FTIR do carvão vegetal proveniente de vegetação (C4), encontrado em LBa (160-180 cm .....	185

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O solo é um importante reservatório terrestre de C e apresenta potencial de mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> (Eswaran et al., 1993; Batjes, 1996; Cerri et al., 2004). O teor de C no solo tende a manter níveis estáveis em condições ambientais constantes, determinados pelas características físicas e químicas do solo e do ambiente onde esse se encontra (Jenny, 1994). Entretanto, o solo funciona é um sistema aberto e alterações em suas características, promovidas por modificações das condições de uso e mudanças ambientais, podem alterar o estado de equilíbrio dinâmico, aumentando as taxas de perda de C (Houghton et al., 1999).

Nos últimos anos, o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera tem despertado o interesse pela consolidação de práticas que permitam ao solo funcionar como um sumidouro de C. Para isso, é necessário compreender a dinâmica dos mecanismos capazes, não apenas de sequestrar C, como também de estabilizá-lo no solo. O conhecimento dos processos que regulam a estabilização da matéria orgânica do solo (MOS) é necessário para prever as alterações nos estoques de C com as mudanças no uso da terra, como base para a tomada de decisões.

Existem diferentes mecanismos de estabilização de C em solos e, dependendo da posição e das características de cada perfil, a contribuição de cada um pode ser mais ou menos importante. Essas características têm influência na preservação da MOS seja pela: i) interação com a fase mineral ou com os íons em solução; ii) oclusão de material orgânico por meio da agregação; iii) acidez e hidromorfia que prejudicam a atividade de organismos decompositores e; iv) recalcitrância química, proteção física e hidrofobicidade conferida pela preservação seletiva de grupamentos alifáticos e aromáticos na

estrutura da MOS (Spaccini et al., 2002; Krull et al., 2003; Wiseman & Pütman, 2005; 2006; Von-Lutzow et al., 2006; Kleber et al., 2011).

No Brasil, alguns ambientes subtropicais, considerados de altitude por estarem situados em cotas entre 900 e 1500 metros, comportam solos com elevado teor de MOS (Benites et al., 2005; Scheer et al., 2011). A ocorrência desses ambientes está normalmente associada à duas distintas condições: i) existência de padrões de relevo que contribuem na condensação orogênica das massas de umidade interceptadas, dando origem a um microclima local caracterizado por baixas temperaturas, alta umidade e nebulosidade frequente (Falkenberg, 2003; Wisniewski et al., 2005) e, ii) ocorrência de regimes hidromórficos e semi hidromórficos associados com vegetação de alta produção de biomassa.

Os horizontes húmicos e hísticos desses solos possuem uma importante função na imobilização do C atmosférico, sendo o C imobilizado por esses ambientes decisivo na regulação climática regional, devido a sua grande capacidade de retenção e distribuição do fluxo de água na paisagem (Simas et al., 2005; Benites et al., 2005; Benites et al., 2007). Além disso, esses solos funcionam como um importante filtro ambiental (Simas et al., 2005; Benites et al., 2007) e, normalmente, suportam vegetações bastante específicas e que não ocorrem em outros locais (Scheer et al., 2011).

No Paraná, exemplos desses ambientes podem ser encontrados na mesobacia de drenagem do Rio Iguaçu, na região de Curitiba, e nas regiões altomontanas do conjunto Serra do Mar. No mesmo Estado, também podem ocorrer solos com alto teor de C em grandes extensões de áreas nos reversos de "cuesta" das escarpas sedimentar e magmática do segundo e terceiro planaltos - região dos municípios de Ponta Grossa e Guarapuava. Em Santa Catarina, solos com alto teor de MOS podem ser encontrados na região serrana dos Campos de Lages, onde se destaca o município de São Joaquim, situado em uma altitude superior a 1300 metros. No Rio Grande do Sul esses ambientes ocorrem principalmente na região dos Campos de Cima da Serra no nordeste do Estado, e estão associados à formação Serra Geral. Nessa região se destacam os municípios de Bom Jesus e São José dos Ausentes, altitudes entre 1200 e 1400 metros.

Nos últimos anos, algumas estratégias tem sido pensadas pelo Estado e pela sociedade civil organizada como forma de minimizar problemas ambientais, causados pelo uso indevido do meio ambiente e pela expansão das fronteiras agrícolas e industriais. Parte dessas estratégias refere-se ao Zoneamento Ecológico Econômico (ZEE). Simplificadamente, o ZEE é um instrumento de planejamento do uso do solo e da gestão ambiental que consiste na delimitação de zonas ambientais pela atribuição de usos e atividades compatíveis, segundo as características de cada uma delas. O ZEE baseia-se no princípio das funcionalidades do ecossistema, por meio da prestação de serviços ambientais (Brasil, 2012). Se um determinado ambiente possui uma capacidade singular de armazenagem de água ou C, por exemplo, isso poderia ser considerado como um serviço que o ambiente presta para a sociedade e, por isso, deve haver uma forma de remuneração para aqueles que atuam diretamente na conservação desse ecossistema. Exatamente por esse fato há a necessidade de se tratar esse ambiente em específico de forma particular, de forma a preservar essa funcionalidade.

Entretanto, essas funcionalidades ambientais têm sido atribuídas principalmente a aspectos da vegetação, recursos hídricos e atmosfera. O solo, assim como o controle que ele exerce sobre as demais condições ambientais, não tem sido considerado como um ponto central no desenvolvimento dessa política. Sendo assim, a grande capacidade de um solo estocar C em ambientes de altitude do subtropical brasileiro, e o efeito da MOS sobre a retenção e condução de água e filtragem ambiental, não têm sido considerados como funcionalidades ambientais potenciais na gestão do uso e conservação desses ambientes.

Para inserir o sequestro de C como uma funcionalidade desses ambientes são necessárias mais informações quanto aos estoques existentes nessas áreas, o potencial de acúmulo de C nos perfis e informações sobre a estabilidade da MOS. Dessa forma, é necessário se compreender os mecanismos que controlam a estabilidade do C. Isso é importante para a determinação dos tipos de práticas de uso que poderão ou não ser utilizadas, uma vez que as práticas, ao modificarem as condições originais do solo, podem alterar o funcionamento dos diferentes mecanismos de estabilidade,

ocasionando alterações no teor de MOS e das funcionalidades desses ambientes.

Por outro lado, solos de ambientes naturais de altitude, que possuem a expressão das características morfo-estruturais determinada pelos altos teores de C no perfil, representam importantes nichos para a investigação da dinâmica da MOS em ambientes subtropicais, sobretudo no que se refere aos mecanismos de sua estabilização. Compreender como atuam esses mecanismos pode vir a subsidiar estratégias de conservação e recuperação de perfis análogos já degradados pela ação antrópica. Além de esclarecer processos periféricos envolvidos no fenômeno da sorção e acúmulo de compostos de C em solos brasileiros. Além disso, esses ambientes acumuladores de C funcionam como arquivos da história natural, o que se deve à relação entre a composição isotópica e de características estruturais da MOS com as condições ambientais vigentes durante sua formação.

A presente pesquisa objetivou investigar a origem, dinâmica e funções da MOS no ambiente, assim como investigar os mecanismos envolvidos em sua estabilização em perfis com horizontes húmicos e hísticos em uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista no Sul do Brasil. Futuramente, esperamos que as informações produzidas possam colaborar e subsidiar a promoção de políticas de gestão ambiental, com base nas funcionalidades do solo, conservação da água e regulação climática.

## 2. CAPÍTULO 1. REVISÃO DE LITERATURA E JUSTIFICATIVA

### 2.1 O ciclo do C e sua importância no ambiente

O ciclo do C e do N são processos ecológicos fundamentais no meio ambiente e seu estudo tem ganhado importância devido ao interesse na dinâmica dos estoques desses elementos, bem como da contribuição dos fluxos de gases, como CO, CO<sub>2</sub>, NO e N<sub>2</sub>O para o aquecimento global e de seu impacto sobre os mais diversos ecossistemas (IPCC, 2001).

O ciclo desses elementos é composto por uma variedade de processos, que levam de horas até milhões de anos para ocorrer. Os processos de longo prazo acontecem em intervalos de período geológico e são os principais controladores dos níveis de C atmosférico. O conjunto desses fenômenos, conhecido como “ciclo lento do carbono”, inclui o consumo de CO<sub>2</sub> em atividades magmáticas, a acumulação de C nos oceanos e formações carbonáticas, a troca de carbono entre a rocha e a atmosfera e o consumo de CO<sub>2</sub> durante o intemperismo dos minerais e formação de material pedogênico (Berner, 2003).

Por sua vez, os processos que ocorrem em curtos períodos de tempo incluem a fotossíntese, a respiração, a troca de CO<sub>2</sub> entre a atmosfera e os oceanos e a formação e acumulação da MOS (IPCC, 2001; Berner, 2003; Lenton et al., 2006). Tanto os processos lentos quanto rápidos colocam em evidência o papel do solo nessa dinâmica.

O solo é um dos maiores reservatórios terrestres de C e possui um papel central na mitigação das emissões de gases do efeito estufa e no processo de regulação climática (Eswaran et al., 1993; Batjes, 1996; Cerri et al., 2004). O conteúdo de C no solo é duas vezes maior do que o presente na vegetação terrestre e três vezes maior do que o que se encontra na atmosfera

(IPCC, 2001).

Embora o C aprisionado na forma de carbonatos durante a formação das rochas, assim como o CO<sub>2</sub> consumido pela intemperização dos minerais, também sejam liberados durante a pedogênese (Brito-Neves, 2004), o conteúdo de C do solo é basicamente um resultado do balanço entre os processos de adição, tais como a fotossíntese e a deposição, e das perdas por mineralização, lixiviação e erosão (Kuhry & Vitt, 1996; Bragazza et al., 2009).

O teor de C no solo é também determinado pelo conjunto de suas características físicas e químicas, assim como do ambiente (vegetação e clima) onde esse se encontra (Jenny, 1994). As entradas de C no solo são equivalentes as saídas pelos processos de respiração e lixiviação, e o reservatório remanesce constante. Entretanto, mudanças no uso da terra, assim como alterações das características do solo e das condições de temperatura, podem alterar o equilíbrio dinâmico do sistema, aumentando as taxas de perda do C e diminuindo o teor de MOS (Houghton et al., 1999).

O aumento da concentração dos gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera, tem despertado preocupação com relação ao aquecimento global e mudanças climáticas (IPCC, 2001; Eglin et al., 2010). Essa preocupação vem motivando a busca pela consolidação de tecnologias e sistemas que permitam ao solo funcionar como um sumidouro de C. Para isso é necessário a execução de estudos que busquem compreender a dinâmica dos mecanismos capazes, não apenas de sequestrar esse C, mas como estabilizá-lo no solo. Além disso, é muito importante a realização de levantamentos de dados de estoque de C em diferentes regiões, ecossistemas e tipos de solo, de forma a se compreender melhor as potencialidades, limitações e fragilidades de cada ambiente no desenvolvimento de estratégias de sequestro de C e mitigação de GEE. O detalhamento dos processos que regulam a estabilização da MOS é também necessário para prever as alterações nos estoques de C com a mudança no uso da terra, como base para a tomada de decisões no futuro.

## **2.2 Solos com horizontes húmicos e hísticos de ecossistemas de altitude**

Solos com horizontes húmicos e hísticos de ecossistemas tropicais e subtropicais de altitude desempenham importante função no estoque e imobilização do C atmosférico (Campos et al., 2012), na regulação climática e dos fluxos hidrológicos (Rieley et al., 2008), na retenção de água no solo e na atuação como filtro ambiental, devido a capacidade de interação dos compostos orgânicos com metais e compostos xenobióticos (D'Angelo & Reddy, 1999; Simas et al., 2005; Benites et al., 2007, Dick et al., 2009). Além disso, esses solos, pelos fatores anteriormente citados, suportam vegetações específicas e a sua preservação é fundamental para a manutenção de conjuntos endêmicos da fauna e da flora (Scheer et al., 2011).

No Brasil ainda são poucos os trabalhos sobre MOS em perfis com horizontes húmicos e hísticos. Alguns estudos existentes buscam construir correlações entre o teor de C nas substâncias húmicas com a subsidência de organossolos (Ebeling et al., 2013), e como indicador de processos de estabilização, podzolização e lixiviação de compostos orgânicos, com vistas a auxiliar no detalhamento do sistema brasileiro de classificação de solos (Fontana, 2009).

Outros trabalhos buscaram relacionar esses ambientes com a capacidade de suporte hídrico e filtragem da água que abastece aquíferos subterrâneos (Valladares et al., 2008a; Cipriano-Silva et al., 2014). Existem ainda alguns estudos que procuraram realizar um levantamento de algumas áreas em diferentes regiões do Brasil de ocorrência desses perfis, assim como uma breve caracterização química e física de seus horizontes, tendo como foco principal o mapeamento desses solos (Couto & Resende, 1985; Souza Jr et al., 2001a, b; Pereira et al., 2006; Valladares et al., 2008b). Como forma de contribuir com a proposta do ZEE no Estado do Paraná, o trabalho de Scheer et al. (2011) teve por objetivo estudar a funcionalidade ambiental na diferenciação de vegetação, do estoque de C atmosférico e de água em solos altomontanos com elevados teores de MOS, na Serra da Igreja. Esses autores verificaram que esses perfis possuem uma capacidade de retenção hídrica superior a doze vezes o seu volume. Rachwal (2013) determinou uma

capacidade de estoque de 581 Mg de C e 8,6 milhões de litros de água por hectare até a profundidade de um metro, em solos hísticos hidromórficos a 1150 metros de altitude na região do segundo planalto paranaense. Considerando-se um volume médio de  $0,3 \text{ m}^3$  de água em  $1 \text{ m}^3$  de um solo mineral hipotético, o valor encontrado por esses autores foi de aproximadamente 15 vezes maior do que o esperado para solos minerais. Nesse mesmo estudo se observou que a drenagem desses perfis resulta em um grande potencial de emissão de gases do efeito estufa em função da mineralização da MOS.

Embora no Brasil ainda existam poucos trabalhos que investigaram atributos de MOS desses perfis, sob condição natural, mais raras ainda são as abordagens sobre a composição da MOS e sobre os mecanismos que regulam sua mineralização. Essa situação leva à uma subestimação da importância ambiental desses ecossistemas. Portanto, essas informações são essenciais para subsidiar políticas de gestão ambiental com base no uso desses solos em ambientes de altitude. No Brasil, muitas dessas áreas geralmente se encontram sobre tensões e riscos ecológicos, ameaçadas por mudanças no uso da terra, tais como o desmatamento e a drenagem (Benites et al., 2007). Além disso, esses ecossistemas possuem naturalmente uma elevada fragilidade natural.

O acúmulo de MOS nesses ambientes deve-se às condições desfavoráveis à sua decomposição pelos organismos heterotróficos, sejam estas: i) baixas temperaturas, ii) elevado teor de água e conseqüente baixa difusão do  $\text{O}_2$ , iii) proteção da MOS pela formação de complexos estáveis com íons em solução e; iv) alta saturação dos complexos de troca por  $\text{Al}^{+3}$ , que é tóxico aos microrganismos decompositores (Zech et al., 1997; Chimner & Ewel, 2005; Simas et al., 2005; Benites et al., 2007, Don et al., 2007).

Embora o clima e a saturação hídrica possam ser os fatores principais que permitem o enriquecimento de C nesses ambientes (Zech et al., 1997; Benites et al., 2007), é possível que a preservação e o acúmulo da MOS nesses horizontes possam também estar relacionados com outros mecanismos. Exemplos de tais mecanismos seriam: i) a proteção física da MOS pela agregação (Six et al., 2004) e; ii) a proteção física de compostos de maior labilidade por outros grupamentos químicos presentes na estrutura da

MOS (Knicker et al., 1996; Zang, 2000; Spaccini et al., 2002; Von-Lutzov et al., 2006; Kleber et al., 2007), e que podem ser preservados em ambientes mais úmidos (Buurman et al., 2006). Além disso a interação dos compostos orgânicos com a superfície de minerais tem sido considerado um importante mecanismo de estabilização do C em solos minerais (Krull et al., 2003).

Por outro lado, alguns autores sugerem que esses ambientes acumuladores de C funcionam como arquivos da história natural, pois sua gênese está diretamente ligada às condições atmosféricas que ocorreram durante o processo de formação e acúmulo da MOS (Buurman et al., 2006; Zacccone et al., 2011). Esses solos ocorrem em vastas extensões de área no hemisfério norte, sob condições climáticas temperadas e glaciais (Kivinen & Pakarinen, 1981). Porém, sob condições tropicais e subtropicais esses ecossistemas são relativamente mais escassos, o que deve-se à maior intensidade dos processos de mineralização do C (Marques et al., 2011). Dessa forma, esses ambientes endêmicos funcionam como sítios paleontológicos que podem ter armazenado traços das alterações de clima e de vegetação durante os últimos períodos geológicos, e podem suprir importantes informações para o estudo das mudanças climáticas no subtropico brasileiro.

Sob clima temperado distintas abordagens têm sido utilizadas em estudos de reconstrução de paleo-clima e de paleo-vegetação a partir de solos com altos teores de C, incluindo: i) análise da fósseis de plantas; ii) registros radiogênicos de pólen (Van der Knaap et al., 2000; Behling et al., 2004).; iii) análise de protozoários (Charman et al., 2000); iv) determinação de índices de humificação (Roos-Barraclough et al., 2004) e assinatura isotópica ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$ ) em solos e resíduos vegetais (Moschen et al., 2009; Bingham et al., 2010; Loisel et al., 2010; Yamamoto et al., 2010; Zacccone et al., 2011).

Na região fisiográfica dos "Campos de cima da serra" do Estado do Rio Grande do Sul foram identificadas significativas alterações vegetacionais que datam o início do Holoceno (Behling et al., 2001; Behling et al., 2004). Os mesmos autores determinaram a ocorrência de um avanço considerável da Floresta de Araucária sobre as áreas de campo até 1500 anos atrás, o que deve-se alteração do subperíodo seco para úmido. Porém, embora nessa região também se desenvolvam solos húmicos e hísticos devido as baixas

temperaturas condicionadas pela altitude, nenhuma abordagem para a reconstrução de paleo-clima e paleo-vegetação foi realizada com foco na MOS, e sim pela datação de  $^{14}\text{C}$  de pólen de Araucária em diversos tipos de sedimento.

Se mudanças dessa magnitude já foram identificadas em terrenos de altitude do Sul do Brasil, é provável que outras áreas subtropicais também tenham passado por alterações similares, sendo possível utilizar a MOS como um arquivo onde encontram-se armazenados vestígios dessas mudanças ambientais. Essa possibilidade de armazenamento de características paleo-ambientais deve-se, em parte, à dinâmica de transformação do material orgânico que possibilita a herança de determinadas características da vegetação pela MOS e, em parte, aos mecanismos que controlam a decomposição do C no solo.

### **2.3 Interação organo-mineral**

A interação de compostos orgânicos com a superfície mineral tem sido considerada como um dos principais mecanismos de estabilização da MOS (Krull et al., 2003; Wiseman & Pütmann, 2006, Von-Lutzow et al., 2006; Kleber et al., 2007; Kleber et al., 2011). Além dos efeitos sobre a estabilização do C, a sorção da MOS às superfícies minerais tem outros importantes efeitos no sistema solo, tais como a diminuição da cristalinidade de minerais da fração argila (Hanke et al., 2015) e o aumento da área de superfície específica (ASE) da partícula e de sua reatividade, assim como a maior interação das superfícies das argilas com a matéria orgânica dissolvida pode aumentar a taxa de dissolução dos minerais (Stevenson, 1994; Drever & Stillings, 1997).

O teor e a composição química da MOS associada à superfície mineral podem variar com a mineralogia, pois os mecanismos e a força de interação entre os grupos funcionais da MOS e o mineral podem depender das características da superfície (Wattel-Koekkoek et al., 2001; Kleber et al., 2007; Mikutta et al., 2007; Dick et al., 2009)

Os compostos orgânicos podem ser sorvidos à superfície mineral por diferentes mecanismos, que podem, de forma simplificada e resumida, ser agrupados nas seguintes categorias: i) troca catiônica e troca aniônica; ii) ponte

catiônica; iii) ponte de água; iv) troca de ligantes e formação de complexos de coordenação de esfera interna; vi) ligação de hidrogênio; vii) interação de London e; viii) interação hidrofóbica (Stun, 1992; Chorover & Amistadi, 2001; Dick et al., 2009). O tipo de interação organo-mineral predominante também depende das características da MOS e do solo, tais como textura, mineralogia, pH, potencial redox, força iônica e saturação por bases (Sposito, 1989).

A estabilidade das interações organo-minerais varia com o tipo de associação formada entre as partes, assim como o grau de proteção conferido contra o ataque microbiano. Essas interações podem aumentar substancialmente o tempo de residência da MOS quando comparada com a fração leve livre, como já evidenciado por datação de  $^{14}\text{C}$  por Eusterhues et al. (2003), assim como diminuir a taxa de mineralização do C (Kalbitz et al., 2005; Eckmeier et al., 2010; Saidy et al., 2012). A persistência e a maior labilidade dos grupamentos de C associados com a superfície dos minerais têm sido consideradas evidências de que a sorção pode reduzir a disponibilidade e a acessibilidade da MOS (Sollins et al., 1996; Von-Lutzow et al., 2006; Marschner et al., 2008). Segundo o trabalho de Von-Lutzow et al. (2006), durante os estágios mais avançados de decomposição da MOS e com o aumento da profundidade do perfil, a importância das interações organo-minerais é maior na estabilização dos compostos orgânicos.

O tipo de interação organo-mineral desempenha um importante papel na sua biodisponibilidade (Mikutta et al., 2007). O mecanismo de troca de ligantes entre os grupos da MOS e os óxidos de Fe pode dificultar a degradação dos compostos, enquanto que os grupos fracamente associados à superfície mineral, por meio de mecanismos de ponte de água e ligações de hidrogênio, podem ser mais facilmente degradados. Interações organo-minerais eletrostáticas são sensíveis às mudanças de pH e, com o aumento do mesmo, pode haver a dessorção de compostos (Stevenson, 1994).

Outros trabalhos também sugerem que os óxidos de Fe e Al são os principais minerais capazes de aumentar os níveis de estabilidade da MOS, por meio de interações organo-minerais (Parfitt et al., 1997; Zhuang & Yu, 2002; Wiseman & Pütman, 2006; Eusterhues et al., 2005; Saidy et al., 2012). Entretanto os grupos químicos da MOS também podem ter efeito sobre a superfície mineral, podendo retardar a cristalização dos óxidos por meio de

mecanismos de complexação e precipitação (Potes et al., 2010; Hanke et al., 2015). Esses minerais de baixa cristalinidade podem vir a ser mais reativos com os grupos orgânicos, em função de sua maior ASE e maior exposição de grupos hidroxilas mono-coordenadas por unidade de área, formando microagregados de maior estabilidade (Barberis et al., 1991; Dick & Schwertmann, 1996).

Schöning et al. (2005) observaram que a intensidade do sinal de O/N-alquil em espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN / CP-MAS se correlacionou inversamente com a quantidade de Fe nas amostras, sugerindo que são as estruturas do tipo carboidrato da MOS que, predominantemente, interagem com esses minerais. Por sua vez, Miltner & Zech (1998) verificaram que a presença de ferridrita diminuiu em até 15% a degradação de carboidratos. Esses estudos sugerem que, no solo, grande parte das interações entre a superfície de óxidos de Fe pode não se dar por meio da troca de ligante com o íon carboxilato, mas sim com estruturas do tipo carboidrato, a partir de outros tipos de interação química.

A composição e a dimensão da estrutura orgânica também são determinantes no tipo de interação organo-mineral e, portanto, na biodisponibilidade da MOS. O caráter ácido /básico da MOS é especialmente importante na interação, assim como sua hidrofobicidade e solubilidade (Heckman et al., 2013). Segundo Chenu & Stotzky (2002), embora a sorção de pequenas moléculas na superfície mineral possa impedir sua degradação imediata no solo, a população microbiana pode produzir secreções (contendo determinados complexos enzimáticos e de metal-proteínas) que podem desorver compostos orgânicos em interação, disponibilizando-os para o consumo. Entretanto, esse mecanismo bioquímico para a desorção de compostos pode ser mais efetivo em pequenas moléculas, uma vez que macromoléculas orgânicas podem alterar a sua conformação durante a adsorção e reduzir a sua suscetibilidade a ação de enzimas extracelulares.

A formação de complexos metal-MOS pode ser considerado um caso particular do mecanismo de interação organo-mineral. A MOS pode formar ligações com cátions metálicos dissolvidos ou com metais oriundos da dissolução dos minerais, principalmente com Fe e Al, assim como suas fases hidrolisadas ( $\text{Al}(\text{OH})_x$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_x$ ). Após formados, esses complexos podem

permanecer em solução ou precipitar sobre as superfícies dos minerais. A complexação, mono ou multicoordenada, pode induzir a alterações estereoquímicas, de polaridade e do arranjo eletrônico dos compostos orgânicos, o que pode reduzir sua acessibilidade a degradação (Baldock & Skjemstad, 2000; Nierop et al., 2002, Scheel et al., 2007).

Por outro lado, a maior ou menor formação de complexos metal-orgânico no solo pode indicar maior ou menor capacidade de filtração ambiental. Pires et al. (2007), estudando organossolos, latossolos e cambissolos húmicos da região de Curitiba - PR, observaram uma elevada capacidade de complexação de metais pesados em adição de doses crescentes de Pb, o que ressalta a função desses ambientes na proteção de aquíferos e cursos d'água.

A degradação de fração da MOS associada aos minerais pode ser acelerada pela adição de substrato lábil, processo conhecido por “efeito priming” (Ohm et al., 2007). Isso indica que os compostos orgânicos sorvidos podem ser mineralizados, em condições mais favoráveis para o crescimento da atividade microbiana.

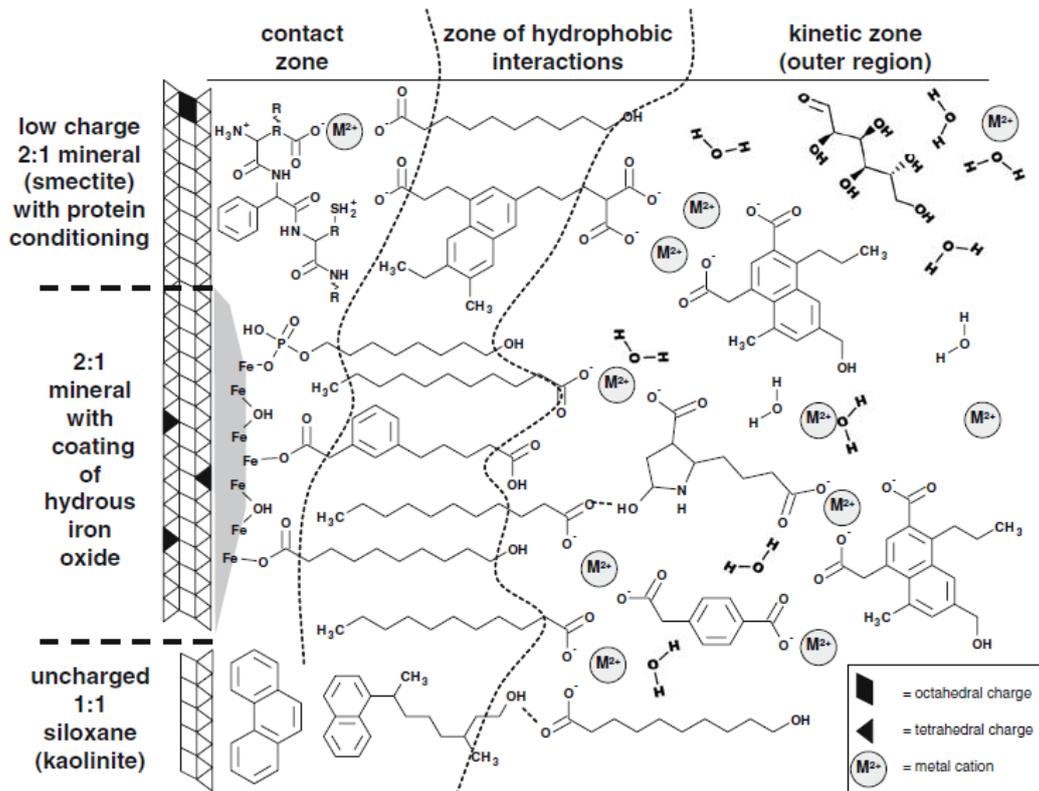
A ocorrência das interações organo-minerais é dependente da disponibilidade de sítios reativos da superfície dos minerais (Six et al., 2002) e, dessa forma, a importância desse mecanismo dependerá da quantidade e da natureza dos sítios da fase inorgânica. Em organossolos e solos em transição para ambientes hísticos, o controle exercido por esse tipo de mecanismos é, provavelmente, menos importante do que outras formas de estabilização, devido a sua menor proporção de sítios ativos dos minerais em relação ao teor de MOS.

## **2.4 Autoassociação da MOS**

Kleber et al. (2007) introduziram o conceito de estruturas zonais para explicar as variações na diversidade de composição e disponibilidade da MOS em interação com a superfície dos minerais. Outros autores também realizaram abordagens similares que envolveram o estudo do limite de saturação de C e a capacidade limitada que a superfície mineral tem em proteger os compostos

orgânicos de sua degradação (Hassink 1997, Six et al. 2002; Kaiser & Guggenberger 2003).

O modelo conceitual postulado por Kleber e seus colaboradores foi organizado em uma “estrutura zonal” que envolve a automontagem de grupos da matéria orgânica em zonas que variam com a distância e com a força de ligação com a superfície (Figura 1.1).



**Figura 1.1** Modelo zonal de interações organo-minerais e autoassociação da MOS descrito por Kleber et al. (2007).

A primeira zona, também chamada de “zona de contato” é onde os compostos orgânicos interagem diretamente com o mineral e por isso a natureza desses grupos orgânicos é dependente das características da superfície. De forma geral, os grupos hidrofílicos da MOS interagem com grupos polares e iônicos do mineral, alterando-se o tipo de grupamento orgânico hidrofílico em função das particularidades do sítio disponível. A única exceção seria a possibilidade de ocorrência de uma interação fraca hidrofóbica entre compostos orgânicos e superfícies apolares, dirigida por mudanças favoráveis na entropia do sistema (Jardine et al., 1989). Esse é o exemplo da superfície siloxana de caulinitas.

Quando os sítios ativos da superfície mineral são recobertos pelos compostos orgânicos, essa zona de contato pode originar novos sítios de interação com outras moléculas orgânicas. A segunda zona de interação é resultado dessa auto-associação da MOS e sua formação é devida ao caráter anfílico das estruturas orgânicas. Essa zona possuiria um caráter estritamente hidrofóbico, sendo que em sua composição predominariam grupamentos alifáticos homogêneos e compostos aromáticos, bastante semelhante à proposta de Wershaw et al. (1996). A espessura dessa zona hidrofóbica é dependente das entradas de C no sistema, sendo possível que em ambientes de acúmulo da MOS, a preservação de grupos C-alquil pela autoassociação da MOS se caracterize como um importante mecanismo de estabilização do C (discutido a seguir).

Ao final da segunda zona, a interação com compostos hidrofílicos origina a terceira zona (zona cinética), que é dependente da concentração e natureza dos compostos orgânicos em solução, pH, cátions polivalentes e temperatura. A zona cinética é caracterizada como a região da MOS que poderia interagir com os íons presentes na solução.

O modelo da estrutura zonal da MOS é bastante atrativo, uma vez que leva em conta a diversidade e o movimento dos compostos orgânicos para dentro e para fora da fração orgânica associada à fração mineral mais reativa (Heckman, 2010).

## **2.5 Hidrofobicidade da MOS e potencial redox do solo**

Segundo Perez et al. (1998), são encontradas no Brasil substâncias de caráter hidrofóbico em gleissolos e organossolos hidromórficos, solos onde a MOS é menos oxidada devido as condições redutoras no pedoambiente. Acredita-se que a repelência a água seja causada pelo recobrimento das partículas do solo por substâncias hidrofóbicas, que podem ser derivadas diretamente da decomposição dos resíduos vegetais ou de produtos específicos do metabolismo microbiano (DeBano, 2003; Buckzo et al., 2005).

Alguns trabalhos têm mostrado que os solos onde prioritariamente de desenvolvem características de repelência a água são solos de textura mais grossa, com menor teor de argila (Wallis & Horne, 1992; Doerr et al., 2000;

Horne & McIntosh, 2003). Os mesmos autores afirmam que isso acontece devido a pouca afinidade desses compostos com a água, tendendo a interagir com a superfície de partículas apolares. Além disso, há uma maior facilidade de recobrimento dessas partículas grosseiras, em função de sua menor ASE e menor reatividade que implicaria na possibilidade de ocorrência de interações hidrofóbicas entre a MOS e o mineral. Entretanto, como já discutido anteriormente, compostos hidrofóbicos podem também atuar no revestimento de partículas mais finas, por meio da autoassociação da MOS, após a saturação dos sítios da fase mineral (Wershaw et al., 1996; Kleber et al., 2007).

O caráter hidrofóbico pode se desenvolver em ambientes de maior nível de saturação hídrica, por meio da preservação seletiva de grupos metilênicos  $(CH_2)_n$  pelo consumo preferencial de outros grupos orgânicos que contenham oxigênio em sua estrutura (Horne & McIntosh, 2003). A preservação dessas estruturas por anaerobiose também está relacionada a necessidade de condições oxidadas para a ocorrência da quebra das cadeias regulares de C (Buurman et al., 2006). Além disso, a neossíntese desses compostos pelos microrganismos também deve ser considerada.

Os grupos metilênicos são hidrofóbicos por natureza, o que deve-se à sua regular distribuição eletrônica, que impede sua polarização. Por sua vez, essa característica pode contribuir com a estabilização dos complexos organo-minerais (Spacini et al., 2002) por meio do isolamento da zona de contato entre os grupos hidrofílicos e os sítios do mineral (Kleber et al., 2007) e criação de um ambiente limitante a ação de enzimas de degradação.

Segundo alguns autores, além de atuar no revestimento e estabilização dos complexos organo-minerais do tamanho argila por meio da autoassociação da MOS, a hidrofobicidade também pode aumentar a estabilidade de macroagregados do solo, por meio da diminuição da entrada de água na estrutura, reduzindo, assim, sua quebra pela expulsão instantânea do ar (Sullivan, 1990; Buckzo et al., 2005).

O potencial redox pode ser afetado por muitos atributos de solo e pode, por sua vez, influenciar a atividade de microrganismos e de enzimas extracelulares responsáveis pela degradação do material (Bourdonnais et al., 1998; Baldrian, 2006; Burns et al., 2013) e em ambientes hidromórficos e semi

hidromórficos pode ser considerado como um importante fator de preservação da MOS.

No solo, o doador de elétrons primários para muitos processos biogeoquímicos é a MOS, sendo que em ambientes aeróbicos o receptor universal para esses elétrons é o oxigênio molecular ( $O_2$ ). Ao contrário do que ocorre para os organismos superiores, as populações microbianas podem utilizar os elétrons doados pela MOS para reduzir compostos celulares ou outros compostos inorgânicos ( $NO_3$ ,  $Fe(III)$ ,  $SO_4$ ), especialmente em ambientes onde os níveis de  $O_2$  são reduzidos, ocasionando uma redução do Eh (Gardiner & James, 2012).

Após a redução das formas inorgânicas, o excesso de elétrons no sistema pode levar a desativação de complexos enzimáticos responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos em meio aeróbico, conforme observado em organossolos hidromórficos de clima temperado outros autores (Kiener et al., 1988; D'Angelo & Reddy, 1999). Esse processo pode levar a uma alteração da via de mineralização da MOS pela oxidação para uma via anaeróbica que podem envolver a metanogênese e a fermentação, sendo os produtos desses processos o metano, etanol e  $CO_2$ . Entretanto, a produção de energia na respiração anaeróbica é ineficiente, porque produz apenas dois mols de ATP por cada molécula de glicose convertida em ácido pirúvico, em comparação com os 38 mols de ATP gerado na respiração aeróbia, o que leva a um processo de acúmulo de compostos orgânicos (Pezeshki & DeLaune, 2012). Por outro lado, em ambientes hidromórficos a presença de formas  $H_2S$  (após a redução do  $SO_4$ ) pode causar toxidez em células microbianas através da reação com o ferro que é essencial em alguns compostos celulares, tais como citocromos e ferredoxinas (Okabe et al., 1995). Os processos de redução operantes nesses ambientes podem causar um enriquecimento relativo das formas reduzidas de C, que poderiam levar a um incremento no conteúdo de grupos alifáticos da MOS (Horne & McIntosh, 2003, Silva et al., 2008)

Segundo alguns autores, baixos potenciais redox podem resultar em supressão da atividade enzimática de enzimas que são importantes na degradação de compostos fenólicos, como a fenol peroxidase (Baldrian et al., 2006; Bach et al., 2013). Por sua vez, o aumento do caráter aromático da MOS pode inibir a atividade de enzimas responsáveis pela degradação de

compostos mais lábeis (amido e carboidrato), as quais não teriam, em princípio, limitações de atividade em ambientes anaeróbicos (Sinsabaugh, 2010; German et al., 2011).

Dessa forma, o potencial redox pode ter influência tanto no acúmulo de C no solo, como na composição da MOS por meio da preservação seletiva de determinados grupamentos.

## **2.6 Agregação e oclusão física da MOS**

Os agregados são de suma importância na manutenção da porosidade e aeração do perfil, no crescimento das plantas e da população microbiana, na infiltração de água e na intensidade e controle dos processos erosivos (Oades, 1984), e podem ser definidos como agrupamentos de partículas primárias ou de conjuntos de complexos organo-minerais, que se aderem uns aos outros mais fortemente do que com os componentes que os circundam (Kemper & Chepil, 1965; Duxbury et al., 1989; Oades & Waters, 1991). A agregação é também fundamental na manutenção dos estoques de C no solo por meio da oclusão física de material orgânico, impedindo sua degradação pelo ataque microbiano (Oades & Waters, 1991; Golchin et al., 1994; Six et al., 2002; Six et al., 2004), sendo que em solos orgânicos o estudo desse mecanismo de estabilização tem sido negligenciado.

Os agregados são compostos por materiais orgânicos e inorgânicos. A biota, os exudatos e as secreções biológicas (derivados de bactérias, raízes, hifas e meso e macrofauna) desempenham um importante papel no processo de formação estrutural.

Microagregados podem ser formados por diferentes mecanismos e materiais. Algumas substâncias como gomas, carboidratos e polissacarídeos de alta viscosidade, secretados pela população bacteriana durante a decomposição da MOS, são capazes de agregar complexos organo-minerais, formados pelas interações anteriormente discutidas, minerais primários e material orgânico particulado, por meio de suas propriedades adesivas (Golchin et al., 1994; Six et al., 2000; Six et al., 2004). Esse processo de encapsulamento de um núcleo orgânico particulado pode gerar microagregados (<250 µm) de baixa porosidade, que, dadas as condições

limitadas de difusão de O<sub>2</sub> e água em seu interior, impedem ou retardam o processo de decomposição da MOS, sendo esse processo considerado um importante mecanismo para sua estabilização (Rengasamy et al., 1984; Oades & Waters, 1991; Golchin et al., 1994; Six et al., 2000; Azevedo & Bonumá, 2004).

As estruturas do tipo carboidrato ainda podem estabilizar os complexos organo-minerais do tamanho argila por meio da interação direta com os grupos da superfície, como já abordado anteriormente. Dessa forma, esse tipo de grupamento orgânico pode atuar no processo de formação e estabilização dos agregados, tanto por meio das interações de superfície como pela colagem das unidades durante a nucleação de material orgânico particulado, devido as propriedades adesivas de alguns polissacarídeos. Alguns resultados que mostram o efeito positivo dos grupos do tipo carboidrato na estabilidade de agregados foi observada por outros autores, em solos minerais sob vegetação florestal e sistemas de cultivo (Haynes & Beare, 1997; Debosz et al., 2002; Neves et al., 2006).

Os chamados macroagregados (>250 µm) são os arranjos de maior nível hierárquico e são compostos por todas as unidades e agrupamentos anteriores em um arranjo complexo e dinâmico, sendo a MOS e a ação dos diferentes organismos edáficos (enredamento por hifas fúngicas e raízes de plantas e ação da macrofauna) fundamentais para a sua formação e estabilidade (Tisdall & Oades, 1982; Six et al., 2002; Vezzani & Mielniczuk, 2009).

A MOS também pode estabilizar esses agrupamentos pelo bloqueio dos poros intra-agregados, impedindo o fluxo de soluções, e por meio da expressão da hidrofobicidade dos grupos alifáticos no revestimento da estrutura (Sullivan, 1990; Buckzo et al., 2005). Sendo assim, a formação e a estabilidade dessa classe de agregados está diretamente relacionada com o teor de MOS. Correlações positivas entre o teor de C e a estabilidade direta de macroagregados foram observados por Hanke (2012) em diferentes tipos de solo sobre basalto no sul do Brasil.

Em síntese, na agregação é possível que dois tipos de compostos orgânicos sejam mais importantes em termos de estabilidade, os carboidratos e as estruturas alifáticas, atuando por dois tipos de mecanismos diferentes.

Porém, a importância, assim como a dinâmica desses mecanismos na estabilização estrutural de horizonte húmicos e hísticos ainda é pouco conhecida. Teoricamente, é possível se utilizar parâmetros de estabilidade de agregados para se correlacionar com atributos de MOS, afim de se investigar a contribuição de sua composição específica na estabilização estrutural do solo, e em sua conseqüente autopreservação.

## **2.7 Recalcitrância bioquímica da MOS**

Durante muito tempo a recalcitrância química foi tida como um dos principais mecanismos de estabilização da MOS. Para alguns autores a recalcitrância pode ser compreendida como uma propriedade química inerente de uma molécula em resistir à sua decomposição (Sollins et al., 1996; Kleber et al., 2011). O conceito de recalcitrância como um importante mecanismo de preservação de compostos orgânicos em solos pode ter sido fortalecido por estudos de decomposição que observaram preservação seletiva de determinadas estruturas, durante a fase inicial de degradação de resíduos vegetais (Kalbitz et al., 2003a; 2003b).

Essa propriedade inerente teria sido uma das bases fundamentais para as teorias mais tradicionais de formação de substâncias húmicas em solos (Piccolo, 2001; Burdon, 2001, Kleber et al., 2011). Segundo essa concepção, as substâncias húmicas seriam compostas principalmente por grupamentos químicos de elevada recalcitrância (compostos aromáticos) que não puderam ser degradados pela atividade microbiana, permanecendo no solo enquanto um resíduo final do processo de degradação de outras macromoléculas. Posteriormente essas estruturas seriam polimerizadas por determinadas reações de condensação.

Stevenson (1994) distinguiu a existência de substâncias “não húmicas” das “substâncias verdadeiramente húmicas”, sendo que as substâncias “não húmicas” incluiriam uma ampla gama de compostos bem conhecidos pela química orgânica, tais como aminoácidos, carboidratos, lípidios, ligninas e ácidos nucléicos. Por sua vez, as “substâncias verdadeiramente húmicas” não são específicas como as primeiras, mas

passariam por severas transformações que causariam o seu escurecimento, a elevação do peso molecular e a conformação amorfa.

Durante as últimas décadas alguns trabalhos têm questionado a importância da recalcitrância química como um relevante mecanismo de estabilização da MOS, embora não desconsiderem sua parcela de contribuição para a preservação de compostos orgânicos em solos. Para Duxbury et al. (1989) a estrutura química das moléculas orgânicas é insuficiente, por si só, para explicar a ampla variação na idade e no tempo de permanência da MOS. O trabalho de Martin & Haider (1986) observou que substâncias húmicas de centenas de anos apresentaram uma meia vida de apenas algumas semanas quando extraídas e adicionadas a um substrato inerte.

Com o objetivo de avaliar o efeito do cultivo sobre a MOS em Vertissolos, Skjemstad et al. (1986), utilizando-se de  $^{13}\text{C}$ RMN PC/AMS, encontrou uma grande proporção da MOS sendo composta por material de natureza alifática. No mesmo trabalho os autores concluíram que a estabilidade da MOS foi mais dependente da interação com componentes inorgânicos do que de sua recalcitrância, pois grande parte dessas estruturas alifáticas encontravam-se na forma de polissacarídeos. Paul et al. (2006) observaram que o C orgânico jovem não diferiu em termos de composição do C orgânico mais antigo, e que frações químicas resistentes à hidrólise ácida não necessariamente são mais recalcitrantes, mas podem estar em interação com constituintes inorgânicos.

Outros autores observaram que a MOS associada aos minerais é mais antiga do que aquela que não se encontra em interação. Esses compostos em associação também apresentam menor proporção de derivados de ligninas e compostos fenólicos, assim como maiores proporções de carboxilas e grupos C-O-alquil, que são considerados como compostos lábeis (Guggenberger et al., 1994; Kiem & Koegel-Knabner, 2003; Wattel-Koekkoek et al., 2003; Kleber et al., 2005; Spielvogel et al., 2008).

Por sua vez, o trabalho de Kleber et al. (2011) buscou analisar a composição e a estabilidade da MOS associada à fração argila de três perfis de solo (cambissolo, latossolo e argissolo). Esses autores observaram que parte expressiva do C é mais antiga e possui maior proporção de compostos lábeis de origem microbiana. Os autores concluíram que pode não ser possível a

existência de um único mecanismo, baseado apenas na composição química molecular, para explicar a estabilidade da MOS.

Entretanto, parte das críticas ao mecanismo de recalcitrância bioquímica da MOS pode ser contraposto pela concepção do solo funcionar como um sistema aberto e dinâmico. Segundo Maia et al. (2013) a característica química da MOS é apenas uma imagem momentânea de um estado estável para este sistema e um importante indicador das propriedades ambientais. Assim, se um sistema apresentar uma entrada contínua de material orgânico fresco, a microbiota preferencialmente irá consumir as frações mais lábeis (por exemplo: carboidrato e proteínas simples) e as frações menos lábeis (com compostos que são altamente resistentes, tais como aqueles que são altamente hidrofóbico, tais como ácidos graxos de cadeia longa e estruturas aromáticas policondensadas) tenderão a ser preservados. Entretanto, se o equilíbrio do solo é perturbado por alterações na vegetação e no uso da terra, pode ocorrer uma diminuição na entrada de material fresco e a comunidade microbiana irá primeiro consumir a fração lábil. Após isso haverá uma sucessão dessa população por comunidade microbiana mais adaptada para consumir material de maior recalcitrância. Desta forma, o tempo de residência de um material mais resistente pode ser encurtado.

## **2.8 Alteração dos mecanismos de estabilização da MOS pela alteração do ambiente**

Conforme discutido anteriormente, pode-se identificar na literatura a atuação de seis diferentes fatores/mecanismos que atuam na estabilização da MOS, sendo esses: i) interação da MOS com a superfície dos minerais ou com íons em solução; ii) oclusão física de material orgânico pela agregação; iii) toxidez do meio pela alta saturação de  $Al^{+3}$  (muito comum em solos subtropicais com alto teor de MOS); iv) hidrofobicidade da MOS; v) hidromorfia e; vi) recalcitrância bioquímica.

Alterações ambientais para destinação desses solos para atividades antrópicas podem, possivelmente, resultar em alterações do funcionamento desses mecanismos de estabilização, levando a intensificação da mineralização da MOS. Por exemplo, a prática de calagem, tradicionalmente

utilizada para a correção do pH do solo para o uso na agricultura, pode alterar drasticamente a dinâmica de formação de complexos metal-orgânicos e diminuir a saturação por  $Al^{+3}$ , que é tóxico para muitos organismos edáficos, inclusive para grupos que decompõem a MOS. A drenagem de solos hidromórficos para o uso em atividades agropecuárias e industriais pode favorecer a mineralização do C pela remoção das características de anoxia do meio.

A prática do preparo do solo no plantio convencional, por meio de aração e gradagem, rompe os agregados, o que resultaria em um aumento da taxa de mineralização do C. Dessa forma, um conjunto de práticas de uso e preparo do solo, bastante usuais na agricultura e outras atividades antrópicas, afetam relativamente o funcionamento dos mecanismos de estabilização da MOS.

Em solos de altitude com altos teores de MOS, o efeito de cada um desses mecanismos sobre o tempo de meia vida do C e sobre as transformações na composição da MOS ainda não são bem conhecidos. Por esse fato, a alocação de determinados tipos de atividades antrópicas dentro dessas áreas podem ter efeitos negativos sobre as potencialidades desses ambientes, pois ainda há carência de informações sobre a dinâmica da MOS nesses solos.

Por meio de experimentos de mineralização de C, é possível determinar a taxa potencial de degradação da MOS sob condições controladas de temperatura e umidade. (De la Rosa et al., 2012; Knicker et al., 2013, Leal, 2015). Pode-se também avaliar a transformação do material orgânico no tempo, associando informações sobre a biodegradabilidade da MOS com informações sobre sua composição química, determinada por meio do uso de técnicas espectroscópicas, cromatográficas e isotópicas de análise. Essas técnicas têm fornecido informações relevantes quanto à composição, dinâmica e origem da MOS (Ferreira et al., 2009).

A correlação entre as informações de teor e composição química da MOS com parâmetros da cinética de degradação da MOS e atributos químicos e físicos do solo também pode elucidar sobre o funcionamento desses mecanismos de estabilização a nível de perfil, assim como do controle exercido

por grupamentos específicos de C sobre a estabilidade estrutural de solos e sobre a capacidade de retenção de água.

## **2.10 Técnicas para análise da composição e origem da matéria orgânica**

### **2.10.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e Pirólise Analítica**

Na utilização de técnicas espectroscópicas para o estudo da MOS é, em geral, previamente necessário o uso de procedimentos de concentração da mesma, afim de minimizar a influência de materiais inorgânicos nas análises.

Em função da complexidade química e heterogeneidade da composição da MOS, utilizar somente as informações provenientes de análises elementares do conteúdo de C e de N no solo tem-se mostrado limitado, o que exige informações mais específicas. O avanço das técnicas espectroscópicas nas últimas décadas e a expansão do seu uso em estudos ambientais tem sido vantajoso no levantamento de informações sobre a composição da MOS e dos processos onde ela participa no solo (Abreu et al., 2009).

Essas técnicas vem sendo, sistematicamente, aplicadas ao estudo da MOS de amostras inteiras de solo, assim como de seus compartimentos químicos e físicos, em sistemas de cultivo e ambientes naturais (Dick et al., 2005; Dick et al., 2008; Favoretto et al., 2008; Dias et al., 2009; Dobbss et al., 2009). Dentre essas técnicas podem ser citadas a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ) no estado sólido.

A técnica de FTIR é de relativa fácil interpretação e de rápida obtenção de resultados, e vem sendo aplicada em estudos de grupos funcionais e das características da MOS (carboxilas, alifáticos, aromáticos e estruturas do tipo carboidrato) (Farmer, 1974; Chefetz et al., 1996; Tan, 1996) A técnica se baseia na exposição da amostra de MOS, previamente concentrada por tratamentos sequenciais por solução de HF 10% (v/v) e diluída em estado sólido em KBr na proporção de 1:100 (m/m), a uma fonte de

radiação eletromagnética do infravermelho médio (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). A energia dos fótons incidentes aumenta a amplitude dos movimentos vibracionais dos átomos envolvidos nas ligações, sendo possível identificar os grupos químicos presentes na estrutura por meio das bandas espectrais referentes aos modos de vibração. Além das informações das intensidades das ligações dos diferentes grupos da MOS na amostra, é possível ainda se calcular o índice de aromaticidade ( $I_{1630}/I_{2920}$ ) com base nos picos referentes aos grupos alifáticos (2920  $\text{cm}^{-1}$ ) e aos grupos aromáticos (1630  $\text{cm}^{-1}$ ) (Gonçalves et al., 2003),

A técnica de  $^{13}\text{C}$  RMN, baseia-se nas propriedades magnéticas das partículas atômicas (prótons e neutrões). Essas propriedades magnéticas deve-se ao fato de que partículas carregadas eletricamente ao redor do seu próprio eixo geram um campo magnético ("spin"), o que implica em seu comportamento como pequenos magnetos ("dipolos"). A base da técnica de ressonância seria monitorar a radiação emitida por um sistema de spins durante o período de retorno a um estado de equilíbrio após um estímulo, na forma de pulso de radiofrequência (Novotny, 2002). A capacidade de um campo magnético em gerar uma corrente eletrônica na molécula é dependente das vizinhanças da estrutura (Novotny, 2002), que é diferente para os diferentes grupamentos de C existentes na MOS. Em função da sensibilidade da técnica, assume-se uma distribuição equânime dos isótopos de  $^{13}\text{C}$  na MOS.

Com base no espectro obtido é possível se estimar a proporção dos grupos orgânicos na composição da MOS e, com base na contribuição desses grupos, podem ser calculados índices que inferem sobre a transformação e a aromaticidade do material. O índice C-alquil (0-45 ppm)/C-O-alquil (45-110 ppm) (Baldock et al., 1997) relaciona a proporção de estruturas lábeis e a proporção de estruturas alifáticas, e de relacionar com o grau decomposição da MOS. Outro índice utilizado tem como base a relação entre a proporção dos grupos C-alqui com os grupos carboxílicos, o que permite-se inferir sobre o tamanho médio das cadeias alquílicas, sendo valores muito baixos atribuídos aos ácidos de cadeias curtas e aminoácidos (Knicker, 2000).

Por sua vez, a pirólise analítica (Pi-CG/EM), acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas, é uma técnica de caracterização de um material por meio das reações de degradação químicas,

induzidas por energia térmica, em ausência de oxigênio, resultando em um conjunto de fragmentos moleculares, os quais são relacionados com a composição da amostra original. Devido ao fato da degradação térmica produzir misturas complexas de moléculas menores, faz-se necessário o uso associado de outras técnicas de separação, como a cromatografia gasosa, e a espectrometria de massas, para a identificação das espécies (Silvério & Barbosa, 2008). As informações detalhadas obtidas por meio desse método têm contribuído em estudos que visaram avaliar a origem e as rotas de transformação dos compostos orgânicos em solos (Almendros et al., 1998; González-Pérez et al., 2004). Entretanto, deve-se considerar que apenas uma fração dos compostos orgânicos do solo é pirolisável, sendo que as informações levantadas por essa técnica podem não representar a totalidade da MOS.

Essas técnicas em conjunto possibilitam a obtenção de informações detalhadas, que poderão ser correlacionadas com atributos de solo, permitindo uma melhor compreensão sobre os processos de transformação e estabilização da MOS.

### **2.10.2 Lipídios do solo como biomarcadores**

Informações importantes a respeito da origem e formação da MOS nesses ambientes de acúmulo de C pode ser obtida por meio do estudo da fração lipídica do solo. Trabalhos sobre a dinâmica e estabilidade da MOS também têm mostrado que os lipídios são excelentes biomarcadores, podendo-se inferir sobre a contribuição das fontes vegetais e microbianas para a MOS (Van bergen et al., 1997; Van Dongen et al., 2002; Chikaraishi et al., 2003; Wiesenberg et al., 2004; Otto & Simpson, 2006; Assis et al., 2011).

A fração lipídica é composta por substâncias orgânicas insolúveis em água e passíveis de serem extraídas com solventes orgânicos, tais como diclorometano e metanol, podendo ter seus grupamentos separados e identificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG-MS). Por outro lado, a técnica de Pi-CG/EM também possibilita a obtenção de informações de lipídeos lineares com número inferior a 40 átomos de C na estrutura, que são reconhecidos como biomarcadores termoestáveis às

condições empregadas durante a pirólise (Almendros et al., 1998). O conteúdo dessa fração no solo compreende grande parte das estruturas alifáticas de cadeia longa, predominantes na vegetação, e das cadeias menores, provenientes da atividade microbiana, encontradas principalmente em solos com baixos valores de pH (Bull et al., 2000, Jansen et al., 2006; Jandl et al., 2007; Assis et al., 2011).

Alguns trabalhos têm sugerido que os lipídeos são importante no processo de acúmulo e de estabilização do C em solos, em função de sua composição mais resistente à degradação (Lorenz et al., 2007; Feng et al., 2010; Jandl et al., 2012) e de sua hidrofobicidade (Baldock et al., 2004). Estudos apontam que os lipídeos derivados de raízes são preferencialmente preservados em solos em comparação aos lipídeos derivados da parte aérea das plantas (Nierop, 1998; Otto & Simpson, 2006; Mueller et al., 2012) podendo haver um mecanismo genérico para a preservação desses compostos radiculares. Outros autores afirmam que a preservação preferencial de biomoléculas derivadas de raízes deve-se à interação com minerais do solo e com outros compostos orgânicos, assim como pela formação de microagregados (Rasse et al., 2005; Kleber et al., 2007). Entretanto, Mueller et al., (2013), estudando solos sob floresta em clima temperado, não encontraram relação entre o teor de lipídeos no solo com atributos físicos e químicos do perfil, e nem com os lipídeos da vegetação. Entretanto, esses autores observaram uma correlação entre o teor de lipídeos com a proporção de ácidos n-alcanoicos e n-alcoóis, o que sugere que a composição da fração pode ser um fator importante para sua preservação.

É possível que a preservação dos lipídeos em solos possa ser produto da combinação de diferentes mecanismos de preservação da MOS, e que o caráter hidrofóbico, conferido por esses grupos, possa contribuir com a preservação de outras estruturas da MOS.

### **2.10.3 Assinatura isotópica de $^{13}\text{C}$ e $^{15}\text{N}$ da MOS**

Nas últimas décadas os ciclos do C e N também têm sido estudados a partir do uso de técnicas de espectrometria de massa que possibilitam se determinar a abundância natural dos isótopos estáveis raros de  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ , em

relação aos seus isótopos mais abundantes na natureza -  $^{12}\text{C}$  e  $^{14}\text{N}$  (Griffiths et al., 1999; Moschen et al., 2009; Bingham et al., 2010; Loisel et al., 2010; Yamamoto et al., 2010; Zaccone et al., 2011).

Segundo alguns autores, a assinatura isotópica da MOS que é resultado da decomposição dos tecidos de plantas, é muito semelhante a assinatura isotópica dos resíduos vegetais, o que permite utilizar a abundância desses isótopos como uma importante informação sobre a origem da MOS e como um traçador do destino do material orgânico produzido (Balesdent et al., 1987; Vitorello et al., 1989).

A fotossíntese é o processo bioquímico em que os organismos fotoautotróficos transformam energia luminosa em energia química, utilizando-se para isso o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e minerais, os quais são sintetizados em compostos orgânicos, produzindo-se oxigênio gasoso ( $\text{O}_2$ ) (Nelson & Cox, 2002). As etapas da fotossíntese ocorrem em estruturas chamadas cloroplastos, e podem ser sintetizadas em três fases: i) absorção de energia luminosa; ii) transformação da energia luminosa em energia química e; iii) síntese de compostos orgânicos.

Na terceira fase, onde ocorre a síntese de compostos orgânicos, é necessária a presença de energia química e de gás carbônico. O  $\text{CO}_2$  entra na planta através dos estômatos passando em seguida para as células do mesófilo, onde se difunde até os sítios fotossintéticos que resultarão na produção de carboidratos.

A assinatura isotópica de  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ) do  $\text{CO}_2$  atmosférico tem um valor isotópico de aproximadamente -8‰. Esta espécie de C é a fonte primária para os organismos autotróficos realizarem o processo fotossintético (Taiz & Zeiger, 2004).

De forma geral os vegetais apresentam uma assinatura isotópica de  $^{13}\text{C}$  que varia de acordo com o processo bioquímico de fixação do  $\text{CO}_2$  atmosférico durante a terceira fase da fotossíntese. As duas principais vias bioquímicas de fixação do C são: i) a via de plantas com o ciclo fotossintético de Calvin-Benson, denominado via C3 e; ii) a via de fixação de Hatch-Slack, denominada via C4. Essa nomenclatura refere-se ao fato de que o primeiro composto orgânico produzido pela fotossíntese contém três átomos de carbono na via C3 e quatro átomos de C na via C4 (Nelson & Cox, 2002; Ducatti, 2007).

O metabolismo C3 reduz o CO<sub>2</sub> atmosférico a duas moléculas de um composto orgânico chamado ácido 3-fosfoglicerato através da enzima ribulose carboxilase oxigenase, mais conhecida como enzima Rubisco. Esse processo discrimina o <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, resultando em valores de δ<sup>13</sup>C relativamente baixos, com valores que variam de -32 e -23‰, com média aproximada de -28‰. Por sua vez, as plantas C4 reduzem o CO<sub>2</sub> a ácido aspártico ou ácido málico através da enzima fosfoenolpiruvato carboxilase (PEPcase), que não discrimina o <sup>13</sup>C como a Rubisco, originando valores de δ<sup>13</sup>C mais altos, com valores variando entre -15 e -9‰, com média aproximada de -13‰ (Deines, 1980; O'Leary, 1988; Boutton, 1996; Oliveira, 2002; Ducatti, 2007).

Além da natureza da própria enzima no processo de discriminação do <sup>13</sup>C durante a fotossíntese, a posição do centro enzimático na planta também é importante. A Rubisco encontra-se confinada às células da endoderme onde a própria difusão dos gases é dificultada, ampliando o processo discriminatório contra os isótopos mais pesados. Por sua vez, a PEPcase encontra-se no mesofilo foliar e nas células da bainha do feixe vascular, sendo que o caminho que o CO<sub>2</sub> precisa percorrer até o centro enzimático é menor e sua difusão ocorre mais facilmente, contribuindo para que mais <sup>13</sup>C seja processado pela atividade catalítica da enzima (Nelson & Cox, 2002; Chikaraishi et al., 2003; Ducatti, 2007).

Sendo assim, as espécies C3 e C4 têm valores distintos de δ<sup>13</sup>C que não se sobrepõem, sendo possível a utilização desses valores na determinação da origem botânica desse carbono (Oliveira, 2002). Essa diferença entre as vias fotossintéticas também é encontrada nos compostos derivados da degradação desses tecidos. Ao longo dos processos de produção dos carboidratos, o C do CO<sub>2</sub> sofre um fracionamento isotópico, que causa a diminuição da concentração de <sup>13</sup>C e um aumento da concentração do isótopo mais abundante. Este fracionamento existente na fotossíntese foi elucidado por Farquhar et al. (1982), no qual o enriquecimento isotópico relativo ocorre, principalmente, em função das propriedades bioquímicas de fixação primária e parâmetros físicos, tais como a difusão e a relação da pressão interna e externa do CO<sub>2</sub> nas células estomáticas.

Pequenas variações no δ<sup>13</sup>C em relação ao material vegetal (incremento de aproximadamente 2 a 3‰ na concentração de <sup>13</sup>C em relação

ao material orgânico original) podem ser ocasionados pela atividade dos organismos heterotróficos. A ação dos organismos decompositores discrimina menos contra o isótopo mais pesado durante a mineralização dos compostos orgânicos, havendo maior concentração de  $^{13}\text{C}$  na célula microbiana em relação ao material que está sendo degradado (Ducatti, 2007, Marshall et al., 2007). A aplicação da análise isotópica de  $^{13}\text{C}$  acoplada a técnica de pirólise analítica permite determinar a razão isotópica do composto específico (pirólise analítica com análise isotópica de compostos específicos Py-AICE) e pode ser aplicado na determinação do  $\delta^{13}\text{C}$  de marcadores moleculares de vegetação, tais como derivados de lignina, lipídeos, ácidos graxos, compostos aromáticos e açúcares. Em associação com o  $\delta^{13}\text{C}$  de amostras inteiras de solo e vegetação, essa técnica pode auxiliar a investigação sobre a origem e a dinâmica da transformação da MOS, sobretudo em ambientes onde tenha ocorrido mudanças ambientais e vegetacionais.

O  $\delta^{15}\text{N}$ , diferente do  $^{13}\text{C}$ , não é sensível para detectar diferenças que estão relacionadas aos mecanismos fotossintéticos vegetais. A assinatura isotópica de  $^{15}\text{N}$  é resultado dos processos de entrada e de perda de N do solo (Nadelhoffer & Fry, 1994; Kendall, 1998; Zacccone et al., 2011). Os processos de saída de N do solo levam ao enriquecimento relativo do isótopo mais pesado  $^{15}\text{N}$ , em função da mineralização/perda preferencial de  $^{14}\text{N}$  em relação ao isótopo mais pesado (Nadelhoffer & Fry, 1994).

Os diferentes processos envolvendo o N no solo discriminam diferentemente contra o  $^{15}\text{N}$ . Trabalhos desenvolvidos em solos sob clima temperado verificaram que a nitrificação pode apresentar uma discriminação positiva de  $^{15}\text{N}$  de 0-35 ‰ em relação ao substrato original. Por sua vez os processos de: i) mineralização bruta de  $\text{NH}_4^+$  pelos microorganismos; ii) conversão de  $\text{NH}_4^+$  à  $\text{NH}_3$ , iii) produção de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}$  durante a nitrificação; iv) produção de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$  durante a desnitrificação; v) imobilização de  $\text{NO}_3^-$  e; vi) imobilização de  $\text{NH}_4^+$  podem apresentar proporcionais de discriminação em relação ao  $^{15}\text{N}$  de 0-5‰, 20-27‰, 29‰, 0-70‰, 0-39‰, 13‰ e 14-20‰, respectivamente (Shearer & Kohl, 1986; Wada & Ueda, 1996; Högberg, 1997; Robinson, 2001, Evans, 2007).

A presença de plantas que promovem a fixação biológica de N podem resultar em valores de  $\delta^{15}\text{N}$  mais baixos do que a comunidade vegetal

não fixadora. Dessa forma, o  $\delta^{15}\text{N}$  pode ser utilizado para informar a respeito dos processos de transformação do N nesses ambientes, que possuem relação com a comunidade vegetal e com as condições que predominavam durante a formação do solo.

A integração das técnicas isotópicas com as técnicas espectroscópicas, cromatográficas e biomarcadores pode contribuir significativamente com o avanço do conhecimento sobre a formação e transformação da MOS, sobretudo em ambientes acumuladores de C.

### 3. HIPÓTESES

Sob mesmas condições climáticas e de vegetação, a composição química e os mecanismos de estabilização da matéria orgânica dependem do regime hídrico do perfil, sendo que em ambientes saturados ocorre acúmulo de carbono.

O mecanismo de interação organo-mineral é mais relevante em ambientes onde há grande disponibilidade de superfície mineral para interagir com a matéria orgânica. Em ambientes onde há acúmulo de carbono, o mecanismo de autoassociação é mais importante na estabilização de compostos orgânicos em solos.

Sob mesmas condições ambientais, a estabilização estrutural de solos sob condições oxidantes é governada principalmente pela interação organo-mineral, enquanto em solos ricos em carbono os mecanismos de proteção física dos agregados são mais relevantes.

A matéria orgânica do solo pode ser utilizada como um traçador paleo-ambiental para identificar a ocorrência de alterações vegetacionais em função das mudanças climáticas.

#### 4. OBJETIVOS

Investigar a relação entre a posição da paisagem, estoque de C e composição da matéria orgânica para se inferir sobre os processos de transformação e retenção de compostos orgânicos em solos com elevado teor de C.

Investigar os mecanismos de estabilização da matéria orgânica em solos húmicos e hísticos sob diferentes condições de regime hídrico, determinando a relação entre os estoques de C e N e a composição química da matéria orgânica com atributos de solo.

Investigar os mecanismos que atuam na agregação de solos ricos em C sob diferentes condições de regime hídrico, determinando a relação entre teor e composição química da matéria orgânica com a estabilidade de agregados.

Investigar a origem da matéria orgânica em solos com horizontes húmicos e hísticos sob Floresta Ombrófila Mista, para fins de se inferir sobre possíveis alterações vegetacionais e climáticas no passado, assim como sobre os possíveis mecanismos de estabilização do C nesses ambientes.

## **5. CAPITULO 2. ESTOQUE DE C E N E DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS HÚMICOS E HÍSTICOS SOB FLORESTA OMBROFILA MISTA**

### **5.1 Introdução**

A matéria orgânica (MOS) exerce um papel fundamental na dinâmica de nutrientes e na agregação do solo (Barré et al., 2014), contribuindo com a redução da erosão e com a regulação do ciclo da água no sistema (Rieley et al., 2008). A MOS também atua enquanto substrato para os organismos heterotróficos, que são essenciais para o funcionamento do ciclo do C (Eglin et al., 2010). Considerando-se todo o planeta, a pedosfera contém cerca de três vezes mais C do que a atmosfera, e pequenas alterações nesse estoque de C podem levar a um impacto significativo na concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico (IPCC, 2001; Eglin et al., 2010). Dessa forma, a compreensão de como funciona a estabilização do C no solo é importante para a previsão de cenários futuros, que visam a formulação de estratégias de gestão ambiental. Entretanto, pouco ainda é conhecido sobre os fatores e mecanismos que controlam a decomposição da MOS, sobretudo em condições de subsuperfície (Fontaine et al., 2007).

Alguns trabalhos, realizados em solos sob clima temperado, reportaram um expressivo aumento da estabilidade dos estoques de C em profundidade (Martel et al., 1974; Rumpel et al., 2002; Schönning & Kögel-Knabner, 2006; Fontaine & Barro, 2005; Fontaine et al., 2007), e apontam que isso é devido a dois diferentes motivos: i) o C em subsuperfície é mais estável em função da proteção dos compostos orgânicos pela interação com a matriz mineral (Rumpel et al., 2002; Schönning & Kögel-Knabner, 2006) e; ii) a escassez de novas entradas de C orgânico em profundidade impede a

decomposição da MOS, sendo que mudanças da distribuição do C orgânico mais recente no perfil pode estimular a mineralização dos estoques subsuperficiais (Fontaine & Barro, 2005; Fontaine et al., 2007). Entretanto, em solos sob condições tropicais e subtropicais esses fatores e mecanismos de estabilização podem ser distintos dos observados em solos sob condições de clima temperado.

Ambientes subtropicais de altitude, que possuem solos naturalmente ricos em MOS, podem assumir uma posição de destaque no ciclo do C, exercendo importante papel na regulação climática regional e na distribuição de água no sistema (D'Angelo & Reddy, 1999; Simas et al., 2005; Campos et al., 2012). Essas funções, que são atribuídas a esses solos, são determinantes na sustentação de conjuntos endêmicos da fauna e da flora (Scheer et al., 2011).

O acúmulo de MOS em horizontes pedogenéticos húmicos e hísticos tem sido atribuído às condições desfavoráveis à sua decomposição. Tais como: baixas temperaturas; elevado teor de água e conseqüente baixa difusão do O<sub>2</sub> e; elevada saturação do meio por Al<sup>+3</sup>, que é tóxico para os microrganismos decompositores (Zech et al., 1997; Chimner & Ewel, 2005; Simas et al., 2005; Benites et al., 2007, Don et al., 2007, Potes et al., 2010). Embora as condições climáticas e geomorfológicas possam ser fatores de destaque no acúmulo de C nesses solos, podem existir outros aspectos, relacionados à composição química e à interação da MOS com outros componentes do sistema (Krull et al., 2003), que também influenciam a dinâmica de decomposição do C nesses perfis. Contudo, os processos envolvidos na dinâmica da MOS sob essas condições ambientais ainda não são bem conhecidos (Benites et al., 2005; Vashchenko et al., 2007; Scheer et al., 2011).

A interação dos compostos orgânicos hidrofílicos da MOS com a superfície de argilominerais é considerada um importante mecanismo de estabilização da MOS em solos minerais (Krull et al., 2003; Wiseman & Püttmann, 2005; Von-Lutzov et al., 2006), que se deve principalmente ao papel desempenhado pelos óxidos de Fe e Al. Em geral, esse tipo de interação vêm sendo atribuída principalmente aos grupos carboxílicos da MOS, por meio do mecanismo de troca de ligante, e por interações eletrostáticas entre estruturas do tipo carboidrato e a superfície dos óxidos (Schöning et al., 2005; Wiseman & Püttmann, 2005; Omoike & Chorover, 2006). Entretanto, devido a menor taxa

de decomposição da MOS e das condições mais limitantes ao desenvolvimento de mineralogia mais oxídica, é provável que, em solos naturalmente ricos em C, o papel desempenhado por essas interações seja apenas secundário. Por outro lado, a formação de complexos solúveis envolvendo grupos orgânicos e o Fe e Al, podem ser importantes na estabilização da MOS nesses ambientes (Zech et al., 1997; Chimner & Ewel, 2005).

Além dos fatores anteriormente citados, outros mecanismos de estabilização, que são propostos na literatura, podem ser relevantes na estabilização de compostos orgânicos nesses ambientes. Tais mecanismos são: i) proteção conferida por macromoléculas presentes na estrutura da MOS (Knicker et al., 1996, Zang, 2000; Von-Lutzov et al., 2006); ii) oclusão física pela agregação (Six et al., 2004; Kodesova et al., 2008) e; iii) recalitrância bioquímica da MOS (Baldock et al., 1997; Derene & Largeau, 2001; Kögel-Knabner, 2002; Kalbitz et al., 2003a; 2003b). O regime hídrico pode influenciar os mecanismos de estabilização do C nesses ecossistemas, sendo que diferenças no teor de água e na oscilação do lençol freático dos perfis podem alterar significativamente as características dos solos e, conseqüentemente, da estabilidade da MOS. A forma como os estoques de C e os mecanismos de preservação de compostos orgânicos se relacionam com o regime hídrico pode permitir uma compreensão mais ampla de como esses fatores atuam na paisagem.

Na região Sul do Brasil alguns ambientes de altitude, com vastas áreas de ocorrência de perfis húmicos e hísticos associados a curso d'água e à condições hidromórficas, têm sido considerados como áreas prioritárias para a inclusão na política de Zoneamento Ecológico Econômico. Isso deve-se a capacidade de prestação de serviços ecossistêmicos por esses ambientes (Brasil, 2012), onde destaca-se a capacidade de estoque de C. Porém, para isso são necessárias mais informações quanto aos estoques de MOS dessas áreas e de como funcionam os mecanismos relacionados a estabilidade da MOS, sob condição natural. Essas informações são importantes para se determinar os tipos de práticas de uso que poderão ser utilizados, pois modificações das condições originais, promovidas pelo uso do solo, podem alterar o funcionamento dos diferentes mecanismos de estabilização, ocasionando a perda de C do solo.

O objetivo desse trabalho foi determinar os estoques de C e N e investigar os mecanismos de estabilização da MOS em solos húmicos e hísticos sob floresta de Araucária.

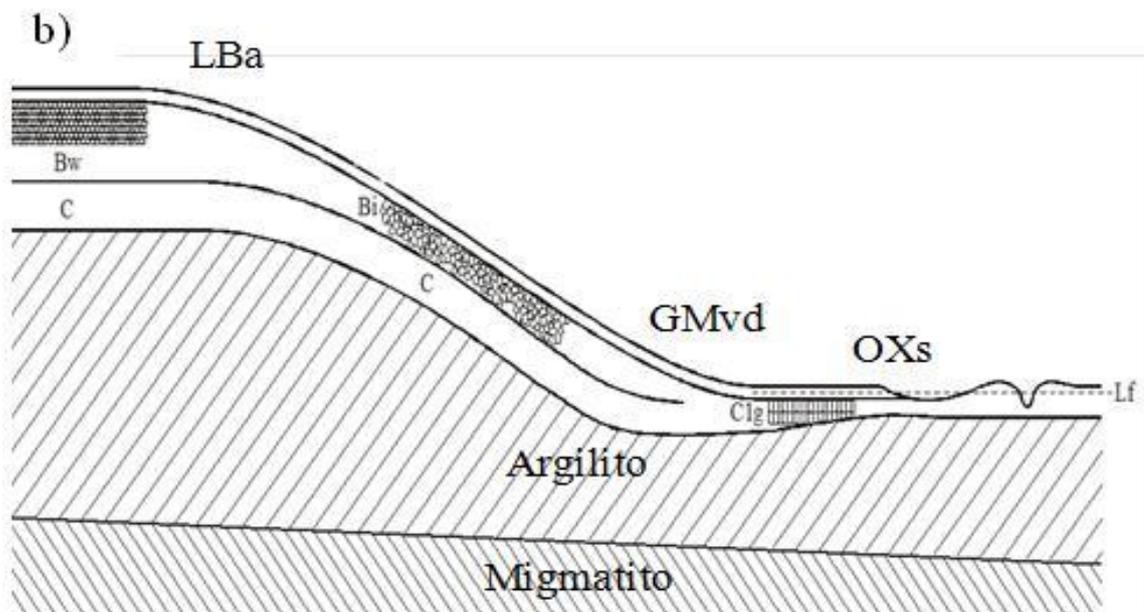
## **5.2 Material e Métodos**

### **5.2.1 Caracterização da área de estudo, coleta e preparo da amostras**

A amostragem foi realizada em uma topossequência característica sob Floresta Ombrófila Mista (mata perenifólia de araucárias) na bacia sedimentar de Curitiba no primeiro planalto paranaense, município de Pinhais / PR - microbacia do Rio Canguiri no interior da área de proteção ambiental do reservatório hídrico do Iraí - APA do Iraí. Informações sobre a posição dos perfis na paisagem encontram-se na Figura 2.1.

Os solos amostrados são desenvolvidos de rochas sedimentares Argilitos e depósitos Arcosianos da Formação Guabirota, originados no Cenozóico - com idades que vão do Mioceno ao Pleistoceno (Salamuni & Stellfeld, 2001; Salamuni et al., 2004). Segundo Köppen, o clima foi classificado como Cfb - subtropical úmido com inverno frio rigoroso e verão ameno, com precipitação média anual de 1500 a 1600 mm e temperatura média de 19,1 °C (Maack, 2002). Na região ocorre um padrão sub-dendrítico de drenagem e as encostas apresentam declividade ondulada a forte-ondulada em feição de rampa convexa divergente, sendo que as declividades são amenizadas no topo e na entrada da planície aluvial, onde ocorre um relevo plano a suave ondulado.

Foram selecionados três sítios de amostragem sob três distintas classes de solo: i) Latossolo Bruno Alumínico rúbico (LBa) - altitude de 951 m (25°24`38"S e 49°7`34"O); ii) Gleissolo Melânico Ta Distrófico organossólico (GMvd) - altitude de 918 m (25°24`39"S e 49°7`17"O); iii) Organossolo Hápico Sáprico típico (OXs) - altitude de 913 m (25°24`40"S e 49°7`13"O). As posições dos perfis na paisagem correspondem respectivamente ao topo e terço superior da encosta (sítio não hidromórfico); terço inferior (sítio



**Figura 2.1.** Informações referentes a: a) fotografia indicando a posição dos perfis na paisagem (quadrados brancos representam a posição das trincheiras na paisagem); b) esquema da topossequência do estudo - (LBa: Latossolo Bruno Aluminico rúbrico; GMvd: Gleissolo Melânico Distrófico organossólico; OXs: Organossolo Háplico Sáprico típico; Lf: lençol freático).

semi hidromórfico - hidromorfismo em subsuperfície) e planície aluvial (sítio hidromórfico - lençol freático em superfície em um curto período no ano) (Figura 1). Em cada sítio foram abertas três trincheiras, com distância aproximada de 15 metros entre cada, e diferentes camadas foram amostradas, caracterizando uma amostragem em triplicata por tipo de solo.

Para fins de caracterização foram determinados, no momento da coleta, o pH do solo em água destilada. Em LBa os valores de pH variaram de 4,0 a 4,9 . Em GMvd os mesmos atributos variaram de 4,5 a 4,9 e em OXs de 3,7 a 4,0.

Monólitos indeformados, em replicatas de aproximadamente 2 dm<sup>3</sup>, foram manualmente e gentilmente destorroadas, ainda com a umidade de campo, até passarem por peneira de malha de 9,51 mm. Após secagem ao ar as amostras foram separadas em diferentes classes de agregados, por meio de peneiras de 4,00; 2,00; 1,00 e 0,25 mm. As classes foram devidamente pesadas e acondicionadas em potes plásticos.

Além das amostras de solo, foram coletadas amostras de serapilheira, por meio do uso de gabarito quadrado de 30 cm de lado, de cada classe de solo. A serapilheira foi dividida visualmente em duas frações: i) Serapilheira nova (LN) - fração superior da serapilheira, menos decomposta, com maior granulometria e tecidos vegetais mais semelhantes ao original e; ii) Serapilheira velha (LV) - fração subjacente da serapilheira que encontra-se em contato direto com o horizonte superficial, com menor granulometria e tecidos vegetais já em estágio intermediário de alteração. Cada fração da liteira apresentou, em média, uma espessura de 2,5 cm.

Para a determinação da densidade do solo e da umidade foram coletados paralelamente amostras indeformadas em cilindros de aço inoxidável de massa e volume conhecidos.

## **5.2.2 Caracterização química e física das amostras**

### **5.2.2.1 Determinação de atributos químicos do solo**

As formas trocáveis dos íons Ca, Mg, Al e K, foram extraídas em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e posteriormente determinadas por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Perkin Elmer 7200). Com base nesses resultados, foi calculada a capacidade de troca catiônica (CTC) e a saturação dos sítios de troca pelo Al<sup>+3</sup> trocável (m%).

### **5.2.2.2 Determinação da granulometria do solo**

A dispersão das partículas do solo foi realizada com aplicação de energia ultrassônica (nível de energia necessário para obter uma dispersão de 99% do teor de argila - determinado a partir da elaboração de curvas de dispersão por meio de aplicação de níveis crescentes de energia, apresentado em maiores detalhes no Capítulo 3). A fração areia foi separada em peneira de malha de 0,053 mm e as frações silte e argila separadas por sedimentação segundo a Lei de Stokes. A quantificação das frações granulométricas foi realizada conforme o método da pipeta, segundo a descrição proposta por Gee & Bauder (1986).

### **5.2.2.3 Determinação da densidade do solo**

Os cilindros com as amostras de LBa e GMvd foram secos em temperatura de 105°C, enquanto que para as amostras de OXs foi utilizada a temperatura de 65°C, para evitar a degradação térmica de compostos orgânicos. A densidade do solo ( $D_s$ ) foi calculada dividindo-se a massa do solo seco pelo volume do cilindro.

### **5.2.2.4 Determinação do teor de óxidos de Fe pedogênicos totais e de baixa cristalinidade**

Os óxidos de Fe pedogênicos foram extraídos pelo sistema ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960). Os óxidos de Fe de baixa cristalinidade foram extraídos de amostras de solo pelo método do oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0 no escuro (OA) (McKeague, 1978). Após as extrações, os teores de Fe foram determinados por espectrometria de absorção atômica por chama (Perkin Elmer, Lambda 25).

### 5.2.2.5 Determinação do teor e do estoque de carbono orgânico e nitrogênio

O teor de C e N foi determinado por combustão seca em analisador elementar "Variol EI" nas amostras de solo, moídas e peneiradas em malha de 0,2 mm. O estoque de C e N em cada amostra foi calculado com base nos teores desses elementos e na massa de solo, que é definida segundo a equação (1):

$$Ms = Ds \times Ec \times A \quad (\text{Equação 1})$$

\*onde: Ms = Massa de solo ( $\text{Mg ha}^{-1}$ ); Ds = Densidade do solo ( $\text{Mg m}^{-3}$ ); Ec = Espessura da camada (m) e A = Área de  $1 \text{ m}^2$ .

### 5.2.3 Experimento de incubação e biodegradabilidade da MOS

O experimento de incubação foi realizado de acordo com Knicker et al. (2013). Foram avaliadas camadas selecionadas dos horizontes superficiais, intermediários e subsuperficiais de cada solo (LBa - 0-5, 10-15, 30-40 e 80-100 cm; GMvd 0-5, 20-30, 40-60 e 80-100 cm e OXs 0-5, 20-30 e 40-60 cm), com duas replicatas para cada amostra. Aproximadamente 10 g de solo foram inoculadas com 1 mL de uma suspensão microbiana, que foi extraída de substrato de jardinagem. Essa solução foi extraída por agitação manual e subsequente filtragem (em papel filtro de porosidade de  $5 \mu\text{m}$ ). As amostras foram acondicionadas em vasos de incubação de 250 ml e a umidade foi ajustada para 60 % da capacidade de campo (CC). Em GMvd e OXs, devido a ocorrência de horizontes hidromórficos no perfil, foi realizado um ensaio de incubação simulando-se um ambiente completamente saturado com água. Esse ensaio foi realizado nas camadas de 40-60 e 80-100 cm de GMvd e de 20-30 e 40-60 cm de OXs.

As amostras foram incubadas a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  sob condições aeróbicas por um período de 105 dias em respirômetro automático Respicond IV (Innovations Nordgren, Suécia). A respiração das amostras foi medida a cada duas horas monitorando-se a condutividade elétrica induzida pela absorção de  $\text{CO}_2$  em 10 ml de solução de  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH, que foi colocada juntamente com o

recipiente de incubação (Nordgren, 1988). A perda acumulada de C foi calculada pela normalização da produção de CO<sub>2</sub> pelo teor de C total da amostra. O CO<sub>2</sub> foi determinado pela diminuição da condutividade através do emprego de uma constante de calibração (dado pelo fabricante do equipamento). O cálculo de CO<sub>2</sub> acumulado também considera valores de condutividade e da temperatura durante o período de incubação. A proporção de C remanescente em cada tempo amostrado (t) foi calculada subtraindo-se a perda acumulada de C de 100%. Os dados experimentais obtidos ao final do período de incubação se ajustaram a um modelo de decaimento exponencial bicompartimental de quatro parâmetros (equação 2). Para o ajuste dos dados foi utilizado o software SigmaPlot (versão 11.0). Segundo essa equação dois compartimentos distintos foram identificados: um de rápida degradação e outro de degradação lenta.

$$A(t) = A_1 \times e^{-k_1 t} + A_2 \times e^{-k_2 t} \quad (\text{Equação 2})$$

\*onde: A (t) = remanescente de C (% do C total); A<sub>1</sub> = % de C presente no compartimento de rápida degradação da MOS (% do C total); A<sub>2</sub> = % de C presente no compartimento de lenta degradação da MOS (% do C total); k<sub>1</sub> e k<sub>2</sub> = taxas de degradação do compartimento rápido e lento, respectivamente. Os tempos médios de residência do compartimento rápido e lento (TMR<sub>1</sub> e TMR<sub>2</sub>) são iguais a 1/k<sub>1</sub> e 1/k<sub>2</sub>, e o tempo de meia vida do C em A<sub>2</sub> é definido por:  $t_{1/2} = 0,693/k_2$ .

Além das amostras de solo, uma amostra controle (branco - sem solo) foi preparada para monitorar variações de temperatura e ocorrência de ruídos. A amostra em branco não mostrou nenhuma produção de CO<sub>2</sub> durante o período de incubação.

#### **5.2.4 Composição química da MOS por Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C - estado sólido (<sup>13</sup>C RMN PC/AMS)**

Previamente à espectroscopia de <sup>13</sup>C RMN PC/AMS as amostras de solo foram desmineralizadas segundo o procedimento descrito por Gonçalves et al. (2003). Esse procedimento teve por finalidade diminuir os teores dos

elementos paramagnéticos das amostras, que podem prejudicar a obtenção do sinal dos grupamentos de C, e aumentar a concentração de C na amostra. Aproximadamente 1 g de material, exatamente pesado, foi tratado com 30 mL de solução de HF 10 % (v/v). As amostras foram agitadas manualmente por 30 segundos, sucedendo-se à agitação mecânica horizontal por 2 horas. O material foi centrifugado (10 minutos - força centrífuga relativa = 1050 g) e o sobrenadante descartado. O procedimento foi repetido oito vezes. Ao final do procedimento, o resíduo sólido contendo a MOS concentrada foi lavado três vezes com água destilada e liofilizado.

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido das amostras de solo inteiro desmineralizadas e de serapilheira, foram obtidos em espectrômetro Bruker DSX 200 (50,3 MHz), usando rotor de zircônio de 7 mm OD com tampas Kel-F (6,8 kHz). As medidas para as amostras de solo foram realizadas com tempo de contato de 1 ms, largura do pulso de  $^1\text{H}$  de  $90^\circ$  de 6,6  $\mu\text{s}$  e intervalo entre pulsos de 200 a 300 ms, ao passo que para as amostras das frações da serapilheira o tempo de contato foi de 50 ms.

Os deslocamentos químicos foram reportados em relação ao tetrametil-silano (0 ppm), o qual foi ajustado com glicina (C carboxila = 176,04 ppm), e suas respectivas atribuições foram feitas segundo Knicker & Ludeman (1995): 0–45 ppm, C-alquil; 45–60, N-alquil/C-metoxil; 60–90 ppm, C-O-Alquil; 90–110 ppm, C-di-O-alquil; 110–140 ppm, C-aromático; 140–160 ppm, O-aril; 160–185 ppm, C-carboxil, e 185–220 ppm, C-carbonil. A intensidade relativa (%) do sinal de cada grupo funcional foi obtida por integração da respectiva região espectral, por meio do software do aparelho e com base nessa proporção foi calculado o índice C-alquil (0-45 ppm)/ N/O-alquil (45-110 ppm) (Baldock et al., 1997), que permite inferir sobre o grau de decomposição da MOS. Também foi calculado o índice C-alquil (0-45 ppm)/C-carboxil (160-185 ppm), que permite inferir sobre o tamanho das cadeias alifáticas na MOS (Knicker et al., 2000).

#### **5.2.5 Composição química da MOS por Pirólise Analítica acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Pi-CG/EM)**

As amostras das frações da serapilheira e de solo inteiro, foram pirolisadas em um pirolisador tipo microforno (modelo PY2020iD Frontier Laboratories, Fukushima, Japão) acoplado a um cromatógrafo a gás (CG) e espectrômetro de massas (EM) Agilent 6890N. Aproximadamente 0,5 mg de amostra de solo e de serapilheira foram colocadas em capsulas de cadinho metálico e inseridas no microforno, onde procedeu-se a pirólise dos compostos a 500°C durante 30 s. O cromatógrafo gasoso foi equipado com coluna capilar DB17-01 (30 m; 0,25 mm de diâmetro; 0,25 µm de espessura de filme), utilizando-se o hélio (He) como gás de arraste, com um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura inicial foi de 50 °C por 1 min, aumentando a 100 °C na razão de 30 °C min<sup>-1</sup>, de 100 °C a 300 °C na razão de 10 °C min<sup>-1</sup> e permanecendo a 300 °C por 1 min. O detector de massa utilizado foi um Agilent 5973 e operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV.

Os produtos da pirólise foram identificados com base na biblioteca NIST e na literatura. Para a quantificação da abundância dos compostos em cada amostra, foram desconsiderados todos os produtos que não puderam ser identificados. Os compostos foram agrupados nas principais famílias de compostos orgânicos, sendo essas: peptídeos, aromáticos, açúcares, aromáticos policíclicos (PAH), compostos nitrogenados, derivados de lignina, ácidos graxos e éster metílicos de ácidos graxos, lipídeos (alcanos e alcenos) e outros (outras funções orgânicas - álcool, éster e esteróides - com menor abundância no cromatograma). O sinal total (soma) dos produtos remanescentes foi definido como 100% e as abundâncias relativas para cada família de compostos foram calculadas no que diz respeito a essa soma.

Para se estudar a alteração da composição da MOS, após a incubação das amostras, pelo uso de biomarcadores moleculares foram também utilizadas as informações referentes ao perfil de distribuição da série homóloga de n-alcanos (m/z = 57) e de n-ácidos graxos (m/z = 73), obtidas por Pi-CG/EM. Posteriormente, para o perfil de n-alcanos foram calculados os seguintes índices: i) índice de C preferente (ICP) - dado pela razão dos compostos ímpares com mais de 22 átomos de C na cadeia pelos compostos pares com mais 23 C na estrutura (Eglinton & Hamilton, 1967); ii) relação de compostos curtos e longos (C/L) dado por  $\sum_{(C24-C31)} / \sum_{(C10-C23)}$  (Van bergen et al., 1997; Wiesenberg et al., 2004) e; iii) comprimento médio da cadeia (CMC)

dado por  $\sum i \times C_i / \sum C_i$ , onde  $i$  representa o número de C e  $C_i$  representa a concentração (Van bergen et al., 1997; Wiesenberg et al., 2004). Por sua vez, para a série dos n-ácidos graxos foi calculado o CMC, da mesma forma como calculado para os n-alcanos (Strauss et al., 2015). O ICP informa sobre o grau de decomposição dos alcanos ímpares vegetais de maior tamanho, em função da diminuição do tamanho da cadeia e da mudança de sua paridade. A relação C/L permite avaliar o grau de enriquecimento relativo dos compostos de menor tamanho (10 a 23 C) pela degradação de estruturas maiores (24 a 31 C). Por sua vez, o CMC representa o comprimento médio, dado em números de átomos de C, na cadeia de uma determinada série homóloga de n-alcanos e n-ácidos graxos.

### 5.2.6 Tratamento dos dados

Os resultados obtidos para as réplicas de campo foram submetidos à estatística descritiva de média e de desvio padrão.

## 5.3 Resultados e Discussão

### 5.3.1 Características químicas e físicas do solo

O teor de argila decresceu na ordem LBa (303 a 497 g kg<sup>-1</sup>) > GMvd (351 a 487 g kg<sup>-1</sup>) > OXs (123 a 187 g kg<sup>-1</sup>) (Tabela 2.1). A Ds foi maior nos solos minerais e inferior em OXs (Tabela 2.1), com valores médios de 1,5, 1,4 e 0,8 g cm<sup>-3</sup> para LBa, GMvd e OXs, respectivamente. Em LBa e GMvd houve um claro aumento dos valores em profundidade. Em LBa a Ds apresentou correlação negativa significativa com o teor de C do perfil ( $R^2=0,53$  e  $p<0,05$ ), mostrando que, em solos aerados, com o aumento da proporção dos compostos orgânicos há uma diminuição da densidade. Já em GMvd, tal correlação não foi observada, possivelmente por este solo ser uma transição entre orgânico e mineral. Em OXs a Ds situa-se em torno de 0,8, que deve-se ao elevado teor de C. Entretanto, comparativamente a outros solos orgânicos de altitude sob condições não hidromórficas, os valores de Ds observados em

OXs foram superiores (Scheer et al., 2011), o que deve-se, provavelmente, ao efeito da massa de água permanente no adensamento das camadas do perfil.

A CTC potencial foi maior em OXs, seguida por GMVd e LBa (Tabela 2.1), ao passo que o m% decresceu na ordem OXs > LBa > GMVd. Em LBa os valores de m% aumentaram em profundidade, o que é usualmente observado em solos de médio a elevado grau de evolução pedogenética, devido à menor manutenção dos cátions básicos nos horizontes subsuperficiais comparativamente ao horizonte A. Em função disso ocorre um enriquecimento relativo em  $Al^{+3}$ . Em GMVd, comparativamente a LBa, a menor saturação da CTC por  $Al^{+3}$  deve-se possivelmente ao menor grau de evolução desse solo. Nesse perfil a atividade da argila foi superior a  $27 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (dados não apresentados), indicando a presença de minerais 2:1 nessa fração granulométrica. A presença desses minerais é um indicativo de matriz mineralógica menos evoluída, onde parte expressiva do Al ainda encontra-se na estrutura de aluminossilicatos. Em OXs, os valores de m% foram elevados em todo o perfil e isso pode ser devido a ocorrência de complexos solúveis MOS-Al, que são também medidos por ICP-OES.

O teor de Fed foi, em média, maior em LBa ( $50,5 \text{ g kg}^{-1}$ ), seguido por GMVd ( $13,2 \text{ g kg}^{-1}$ ) e OXs ( $3,9 \text{ g kg}^{-1}$ ) (Tabela 2.1), conforme esperado, uma vez que condições de maior umidade no perfil promovem processos de redução do  $Fe^{+3}$ . Esses processos podem levar à dissolução dos óxidos ou impedir a sua cristalização. Por sua vez, o teor de Feo variou de 2,3 a  $10,9 \text{ g kg}^{-1}$  (Tabela 2.1).

Em LBa, a proporção dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Feo) em relação aos óxidos de Fe pedogênicos (Fed) (relação Feo/Fed), foi maior em superfície, possivelmente em função do efeito da MOS no retardo da cristalização desses minerais (Dick & Schwertmann, 1996). Em GMVd a proporção de Feo foi superior a LBa e alcançou valores maiores do que 0,90 em profundidade, ao passo que em OXs, a razão Feo/Fed foi sempre maior que 0,94 (Tabela 2.1). Provavelmente, nesses dois solos, o ambiente hidromórfico e os ligantes orgânicos em abundância dificultam, ou mesmo inibem, a cristalização dos óxidos de  $Fe^{+3}$ .

**Tabela 2.1.** Teor de argila, densidade do solo, atributos químicos, teor de óxidos de ferro pedogênicos e teores de C e N de solos de uma toposequência sobre Floresta Ombrófila Mista no sul do Brasil.

LBa	Argila	Ds	CTC	m	Fed	Feo	Feo/Fed	C	N	C/N
	g kg <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	%	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>		g kg <sup>-1</sup>		
0-5 cm	325 ±10	1,0 ±0,1	21,9 ±0,6	9 ±1	35,0 ±2,4	6,9 ±0,1	0,20	54,2 ±2,2	3,8 ±2,2	14
5-10 cm	303 ±6	1,1 ±0	19,2 ±0,3	30 ±1	36,9 ±2,7	5,5 ±0	0,15	39,2 ±2,3	2,8 ±2,3	14
10-15 cm	311 ±6	1,3 ±0,1	15,5 ±0,1	48 ±0	37,5 ±1,0	3,3 ±1,2	0,09	34,4 ±1,6	2,4 ±1,6	15
15-20 cm	331 ±4	1,3 ±0,1	19,9 ±0,3	55 ±0	39,6 ±3,2	3,2 ±1,3	0,08	32,4 ±1	2,2 ±1	15
20-30 cm	317 ±2	1,5 ±0,1	18,2 ±0	79 ±0	47,9 ±3,9	3,0 ±0,6	0,06	29,6 ±0,7	1,8 ±0,7	16
30-40 cm	329 ±8	1,6 ±0,1	14,3 ±0	84 ±1	56,0 ±2,6	3,1 ±0,3	0,05	24,6 ±0,2	1,9 ±0,2	13
40-60 cm	341 ±7	1,6 ±0,1	8,5 ±0,1	87 ±1	62,1 ±3,8	3,3 ±0,8	0,05	17,4 ±0,1	0,9 ±0,1	18
60-80 cm	463 ±11	1,7 ±0	9,2 ±0,1	84 ±2	86,8 ±1,9	5,0 ±0,7	0,06	8,9 ±0,6	0,6 ±0,6	15
80-100 cm	491 ±13	1,6 ±0,1	7,9 ±0	88 ±1	90,9 ±3,1	5,4 ±0,8	0,06	8,2 ±0,3	0,8 ±0,3	10
100-120 cm	497 ±7	1,7 ±0	5,8 ±0,2	81 ±1	67,3 ±3,8	5,8 ±1,0	0,09	4,4 ±0	0,4 ±0	12
120-140 cm	365 ±2	1,8 ±0	3,3 ±0	79 ±0	50,8 ±3,8	4,0 ±0,7	0,08	2,2 ±0,5	0,2 ±0,5	11
140-160 cm	361 ±2	1,8 ±0	4,1 ±0	84 ±2	24,4 ±4,1	2,9 ±0,7	0,12	1,6 ±0,1	0,2 ±0,1	8
160-180 cm	403 ±8	1,9 ±0	3,3 ±0,1	85 ±2	20,7 ±1,7	2,3 ±0,4	0,11	0,9 ±0,1	0,1 ±0,1	6
GMvd	Argila	Ds	CTC	m	Fed	Feo	Feo/Fed	C	N	C/N
	g kg <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	%	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>		g kg <sup>-1</sup>		
0-5 cm	351 ±7	1,1 ±0	32,4 ±3,2	5 ±3	15,2 ±2,6	8,2 ±1,9	0,53	70,4 ±4,3	3,5 ±0,1	20
5-10 cm	385 ±5	1,2 ±0	29,6 ±2	19 ±4	15,1 ±2,6	6,8 ±0,4	0,46	70,4 ±4,2	3,0 ±0,2	23
10-15 cm	383 ±9	1,2 ±0	26,8 ±3,1	36 ±4	14,6 ±2,5	8,0 ±1,2	0,55	79,5 ±2,9	3,7 ±0,4	21
15-20 cm	320 ±7	1,4 ±0	26,1 ±0,2	30 ±3	14,9 ±2,6	8,7 ±1,4	0,58	70,0 ±3,7	3,4 ±0,7	21
20-30 cm	439 ±13	1,5 ±0	29,0 ±0,7	35 ±6	12,6 ±2,2	8,4 ±1,0	0,68	77,2 ±5,5	3,3 ±0,2	24
30-40 cm	443 ±9	1,6 ±0	26,1 ±1,4	30 ±2	14,4 ±2,5	10,4 ±1,5	0,72	67,4 ±8,6	3,2 ±0,3	21
40-60 cm	375 ±9	1,6 ±0	32,9 ±0,1	7 ±2	13,0 ±2,2	10,9 ±2,5	0,83	67,9 ±1,4	4,0 ±0,1	17
60-80 cm	371 ±4	1,8 ±0	26,6 ±2,6	13 ±2	10,5 ±1,8	10,6 ±1,5	1,02	74,3 ±3,8	4,3 ±0,3	17
80-100 cm	487 ±11	1,7 ±0,1	24,7 ±3,7	33 ±4	8,7 ±1,5	7,9 ±0,9	0,92	89,8 ±3,9	4,5 ±0,3	20

**Tabela 2.1 (continuação).** Teor de argila, densidade do solo, atributos químicos, teor de óxidos de ferro pedogênicos e teores de C e N de solos de uma topossequência sobre Floresta Ombrófila Mista no sul do Brasil.

OXs	Argila	Ds	CTC	m	Fed	Feo	Feo/Fed	C	N	C/N
	g kg <sup>-1</sup>	g cm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	%	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>		g kg <sup>-1</sup>		
0-5 cm	175 ±8	0,8 ±0,1	50,5 ±4,8	84 ±7	5,1 ±0,3	4,8 ±0,2	0,95	142,6 ±5,3	9,1 ±0,4	16
5-10 cm	123 ±7	0,8 ±0	39,3 ±3,1	93 ±9	4,9 ±0,3	4,8 ±0,2	0,97	168,9 ±3,7	11,1 ±0,3	15
10-15 cm	177 ±12	0,7 ±0	49,3 ±2,7	94 ±2	4,6 ±0,3	4,4 ±0,2	0,96	169,2 ±1,9	10,9 ±0,4	16
15-20 cm	159 ±14	0,7 ±0	43,8 ±4,2	95 ±9	4,0 ±0,2	4,0 ±0,2	0,98	176,2 ±2,9	10,7 ±0,2	16
20-30 cm	127 ±9	0,7 ±0	39,0 ±2	96 ±9	3,0 ±0,2	2,8 ±0,2	0,94	167,2 ±0,5	9,5 ±0	18
30-40 cm	149 ±9	0,7 ±0	24,7 ±0,8	96 ±7	3,0 ±0,2	2,9 ±0,2	0,97	159,3 ±2	8,6 ±0,1	19
40-60 cm	187 ±8	0,9 ±0,1	31,1 ±1,2	96 ±5	2,9 ±0,2	2,7 ±0,2	0,94	100,9 ±0,4	5,1 ±0	20

\*Ds = densidade do solo; CTC = capacidade de troca catiônica; m% = saturação da CTC por Al<sup>3+</sup>; Fed = teor de óxidos de Fe pedogênicos - extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato; Feo = teor de óxidos de ferro de baixa cristalinidade - extraídos por oxalato de amônio; Feo/Fed = relação entre os óxidos de Fe de baixa cristalinidade e o teor total de óxidos de Fe pedogênicos; C = teor de C orgânico do solo; N = teor de N total do solo; C/N = relação C/N.

### 5.3.2 Teor e estoque de C e N

Os teores de C e N aumentaram do topo para a posição mais baixa da paisagem, sendo menor em LBa (não hidromórfico), seguido por GMvd (semi hidromórfico) e OXs (hidromórfico) (Tabela 2.1). Entre os solos, os teores desses elementos variaram de 0,9 a 176,2 g kg<sup>-1</sup> e de 0,1 a 11,1 g kg<sup>-1</sup> para C e N, respectivamente (Tabela 2.1).

Em LBa o teor de C variou de 0,9 a 56,4 g kg<sup>-1</sup> e decresceu com a profundidade. Até a profundidade de 40 cm os atributos teor de C, espessura do horizonte, cor e saturação de bases foram suficientes para a classificação do horizonte superficial como A húmico. As camadas subjacentes a esse horizonte são referentes aos horizontes Bw e C, onde, como esperado, os teores de C e N foram inferiores aos do horizonte A (Tabela 2.1).

Em OXs o teor de C de todas as camadas encontram-se acima de 80 g kg<sup>-1</sup>, limite de separação entre material orgânico e material mineral (EMBRAPA, 2013) (Tabela 2.1), confirmando a ocorrência de horizontes hísticos nesse solo. Em GMvd o teor de C oscilou de 67,4 a 89,8 g kg<sup>-1</sup> o que implica na ocorrência de horizontes húmicos na maior parte do perfil, e de um horizonte hístico em profundidade (80-100 cm). Essa camada, possivelmente, foi originada pelo enriquecimento relativo de C em subsuperfície devido à menor taxa de mineralização dos compostos orgânicos, imposta pelas condições hidromórficas mais frequentes e pela maior hidrofobicidade da MOS (discutido em maiores detalhes no Capítulo 3). O maior teor de C nessa profundidade de GMvd (80-100 cm) sugere a ocorrência de processos pedogenéticos deposicionais nesse perfil. Esse tipo de formação de solo deve-se ao acúmulo de material orgânico e inorgânico "*in situ*" associado ao acúmulo de sedimentos provenientes da erosão natural na encosta. Esses processos são tradicionalmente observados na formação de turfeiras bureais e de organossolos em ambientes alagados (Starck, 2008), e sugere a existência de um paleo-organossolo nessa posição da paisagem, onde hoje encontra-se um gleissolo. Essa possibilidade implica em que esse solo teria entrado em processo de subsidência, ocasionada por uma alteração ambiental dentro dos últimos milhares de anos. Essa mudança, que pode estar relacionada à condições climáticas, pode ter alterado o regime hídrico do perfil ocasionando

uma perda de volume de água e um aumento da taxa de mineralização da MOS. Dessa forma, essa camada mais profunda pode ser indicativo de um horizonte hístico relativamente preservado, remanescente de um período anterior. Outras evidências sobre a relação da formação desses solos com possíveis paleo-mudanças ambientais são discutidas em maiores detalhes no Capítulo 4.

A relação C/N foi, em média, superior em GMvd (17 a 24), seguido por OXs (15 a 19) e por LBa (6 a 18) (Tabela 2.1). Em LBa, a razão C/N apresentou dois comportamentos distintos: i) aumento em profundidade até a camada de 40-60 cm (C/N = 18) e; ii) decréscimo acentuado até 180 cm (C/N = 6). Valores de C/N menores do que 10 são usualmente observados em latossolos tropicais e subtropicais e indicam predomínio de compostos mais humificados e de origem microbiana (Christensen, 1992; Moreira & Siqueira, 2006). Em GMvd a relação C/N não apresentou uma clara tendência de variação enquanto em OXs há um aumento em profundidade, comportamento contrário ao observado em LBa. Essa diferença está associada com as alterações no regime hídrico dos perfis e na oscilação do nível do lençol freático nas posições onde esses solos ocorrem. Condições hidromórficas e semi hidromórficas dificultam a decomposição do material orgânico devido as maiores limitações ao desenvolvimento das comunidades de organismos heterotróficos, que são responsáveis pela degradação da MOS. Dessa forma, nesse tipo de ambiente a relação C/N tende a ser maior, em função do menor estágio de alteração do material comparativamente aos ambientes mais oxidantes.

O estoque total de C e N dos perfis de solo foram de 32, 120 e 66 kg C m<sup>-2</sup> e 2,4, 6,1 e 3,6 kg N m<sup>-2</sup> para LBa, GMvd e OXs, respectivamente. Em LBa o estoque de C e N decresceu em profundidade, com exceção da posição intermediária do perfil (20-80 cm) onde o aumento foi ocasionado pela maior D<sub>s</sub> das camadas. Em GMvd e OXs foi observado um progressivo aumento dos estoques em profundidade (Figura 2.2).

Se consideradas todas as camadas analisadas, o solo com maior estoque de C e N foi GMvd, onde foram observados valores aproximadamente duas vezes maior do que OXs e de três a quatro vezes maior do que LBa (Figura 2.2). Entretanto, quando comparados os perfis até 60 cm (profundidade

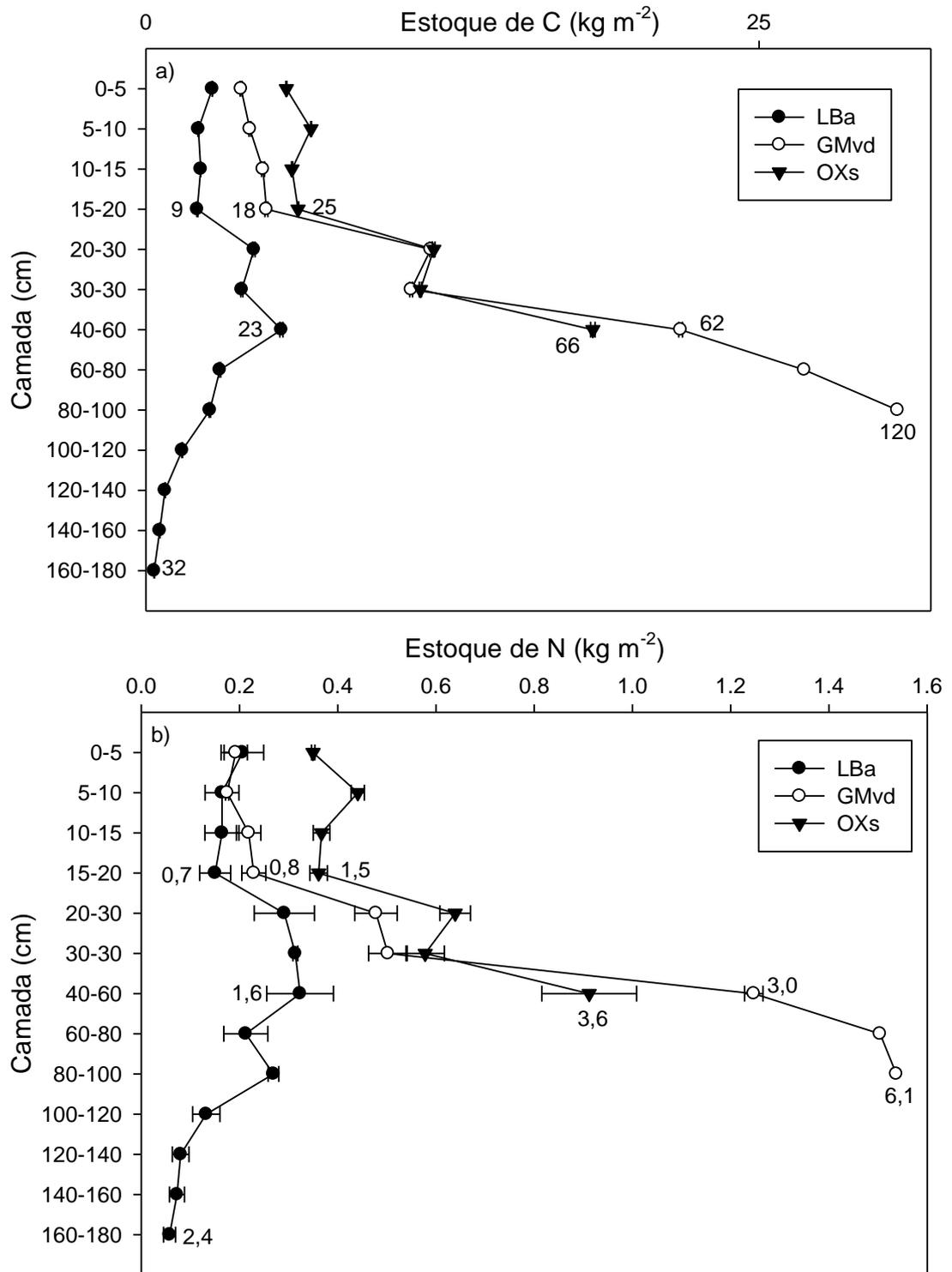
limite para amostragem de OXs) observou-se que o estoque foi maior no organossolo, seguido por GMvd e LBa.

A camada de 0-20 cm contém apenas 29, 22 e 28% do estoque total de C e 32, 15 e 42% do estoque total de N em LBa, GMvd e OXs, respectivamente, o que evidencia a função dos horizontes subsuperficiais como importantes compartimentos para a estocagem desses elementos no solo.

Os valores de estoque de C observados nessa topossequência foram superiores aos estoques observados em outros solos brasileiros (húmicos e hísticos). Novaes Filho et al. (2007) encontraram estoques de C que variaram de 3,4 a 3,9 kg m<sup>-2</sup> de 0 a 30 cm, em solos de microbacias sob mata nativa no Estado de Rondônia. Batjes & Dijkshoorn (1999) encontraram, para solos sob floresta amazônica, estoques de C que variaram de 4,0 kg m<sup>-2</sup> em Neossolos Regolíticos Húmicos a 72,8 kg m<sup>-2</sup> em Organossolos hidromórficos, até a profundidade de um metro. Por sua vez, Scheer et al. (2011) observaram em condições altomontanas da Serra da Igreja no Paraná, estoques de C que variaram de 27,4 a 41,1 kg m<sup>-2</sup> para solos sob campo natural e de 19,0 a 23,3 kg m<sup>-2</sup> para perfis sob floresta nativa. Os maiores valores de Ds observados em OXs e em subsuperfície de GMvd, comparativamente a solos húmicos e hísticos não hidromórficos de outros estudos (Batjes & Dijkshoorn, 1999; Scheer et al., 2011), podem ter sido os responsáveis pelos maiores estoques de C e N verificados.

Para fins de estimativa do estoque de C total na microbacia do estudo, foi realizado um breve levantamento das áreas de ocorrência dessas classes de solo na região, com base no levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná (Embrapa, 1984) e no levantamento pedológico preliminar da bacia a montante da represa do Rio Iraí (UFPR, 2004).

A APA do Iraí possui uma área de aproximadamente 11.536 ha distribuídos sobre a Formação Guabirota. Aproximadamente 10,5% da área é ocupada por Organossolos hidromórficos, 11,3% por Gleissolos Melânicos e aproximadamente 50% por associações de Latossolos e Cambissolos Húmicos, sendo o restante distribuído por associações de Cambissolos Háplicos e Neossolos Litólicos e Regolíticos.



**Figura 2.2.** Estoque de C (a) e de N (b) dos solos analisados, com respectivos valores acumulados.

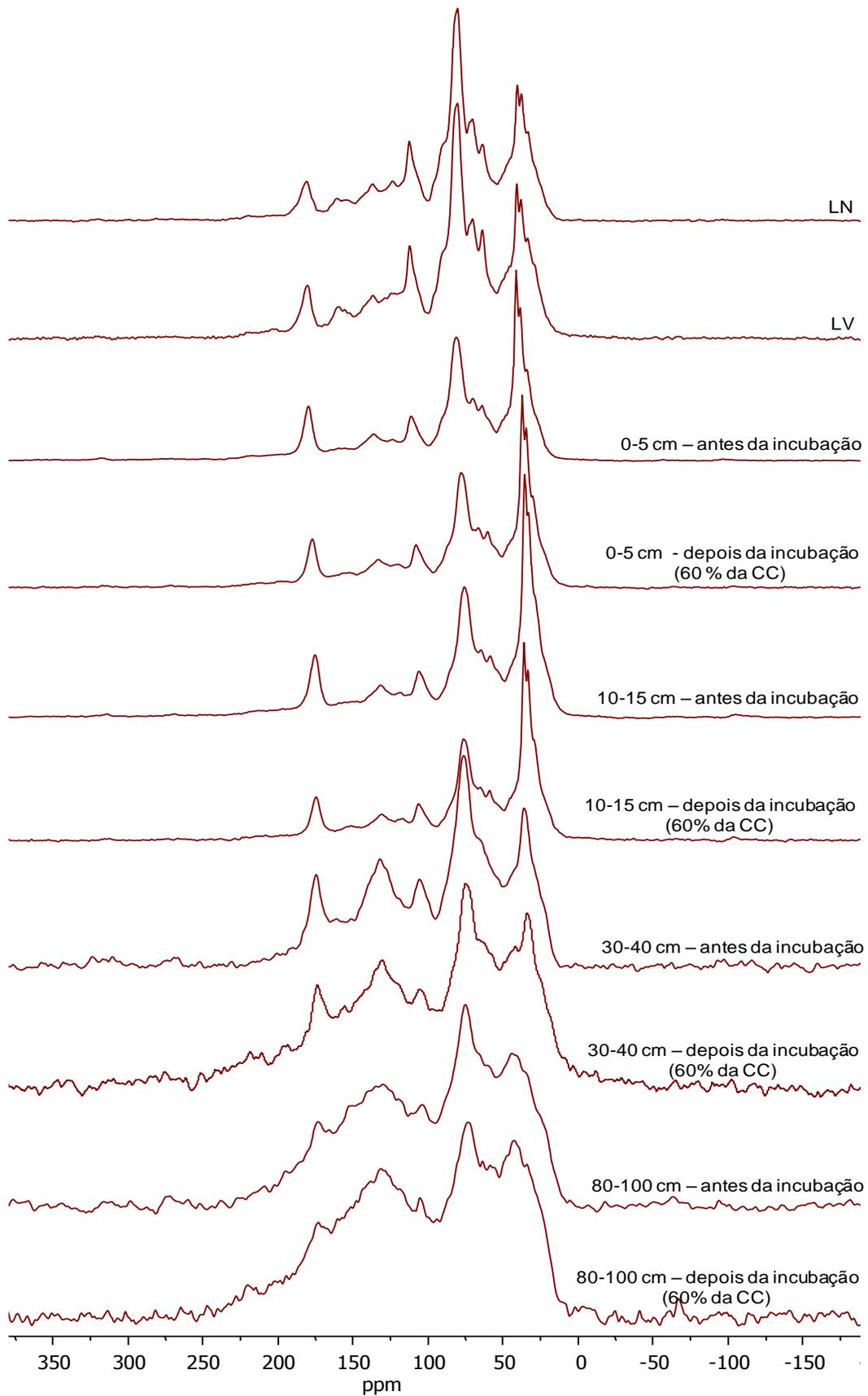
Dessa forma, assumindo-se genericamente os valores determinados nesse estudo, assim como que 71,8% dos solos são representados pelas classes contempladas por esse trabalho, podemos inferir que nessa área há um estoque de  $4,2 \times 10^6$  Mg C, onde desse total 19% são referentes ao aos

Organossolos Hidromórficos ( $7,95 \times 10^5$  Mg C), 36% aos Gleissolos Melânicos das posições semi hidromórficas ( $1,36 \times 10^6$  Mg C) e 45 % dos solos húmicos das posições oxidantes da paisagem ( $1,9 \times 10^6$  Mg C). Essa quantidade de C estocada é duas vezes superior ao estoque nos solos altomontanos sob campo e floresta naturais em todo o Estado do Paraná, segundo estimativas de Scheer et al. (2011). Entretanto, para que esses estoques sejam estimados de forma mais precisa são necessários levantamentos mais detalhados, uma vez que são muito comuns diferenças nos valores encontrados em diferentes posições topográficas (Yimer et al., 2006; Garcia-Pausas et al., 2007).

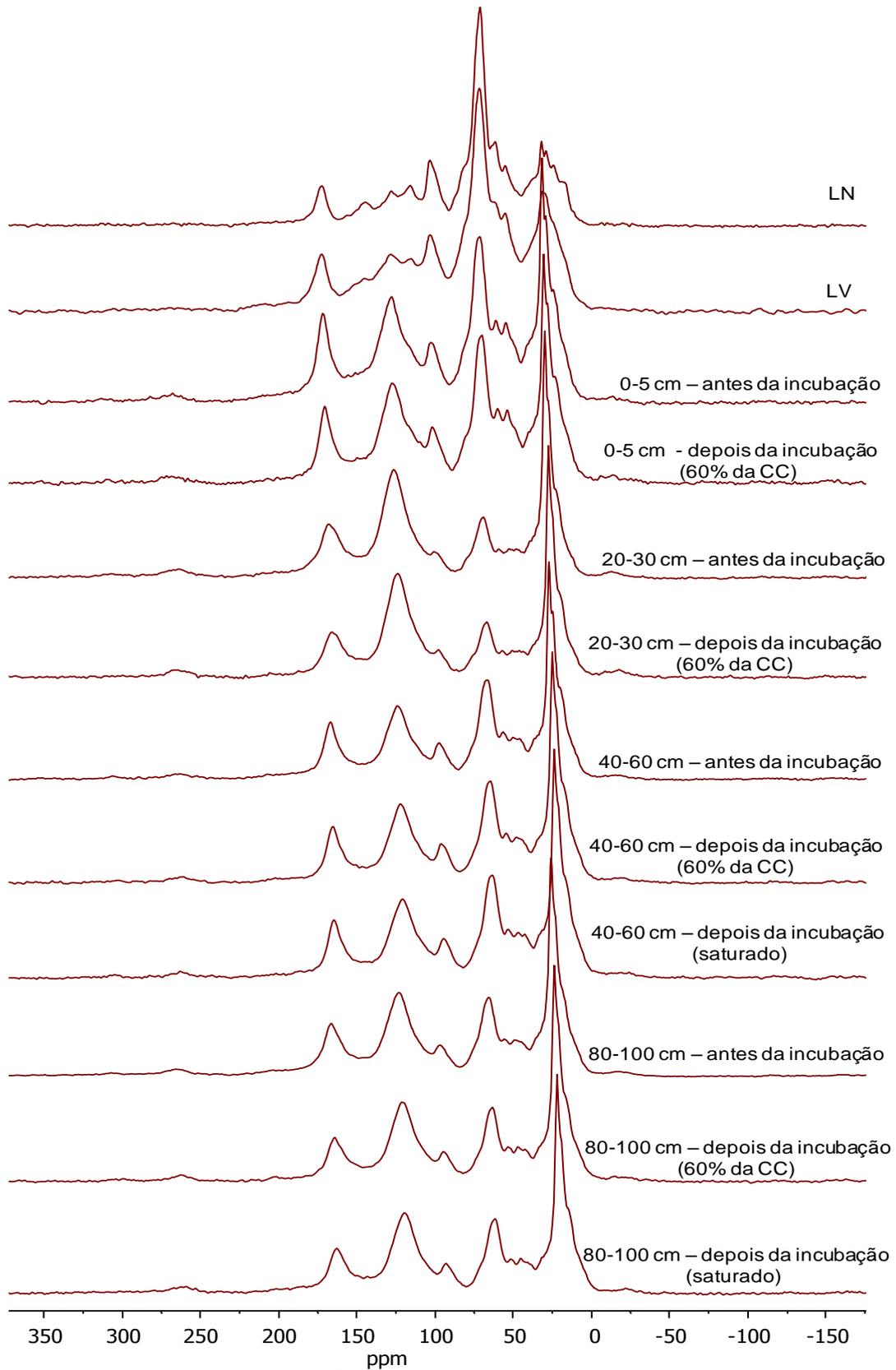
### **5.3.3 Composição química da MOS avaliada por $^{13}\text{C}$ RMN PC/AMS e Pi-CG/EM**

Nos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS (Figuras 2.3, 2.4 e 2.5) as maiores intensidades relativas dos grupamentos de C das frações da serapilheira e das amostras de solo foram observadas para os grupos C-O-álquil (16 a 48 %), seguido por: C-álquil (20,8 a 37,6 %), C-aromático (8,4 a 27,4 %), C-carboxilil (4,4 a 14,2 %), O-aril (2,6 a 11,3 %), C-metoxil / N-álquil (4 a 8,3 %) e C-carbonil (0,9 a 3,5 %) (Tabela 2.2). A abundância relativa das famílias de compostos orgânicos identificados nos Pi-CG/EM (Figuras 2.6, 2.7 e 2.8) foi, considerando-se todas as amostras, maior para os compostos aromáticos (25,2 %), seguido pelos lipídeos (18,1 %), derivados de lignina (14,6 %), açúcares (14,3 %), peptídeos (13,7 %), PAH (9,1 %), compostos nitrogenados ( 3,4 %) e ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos (1,4 %) (Tabela 2.3).

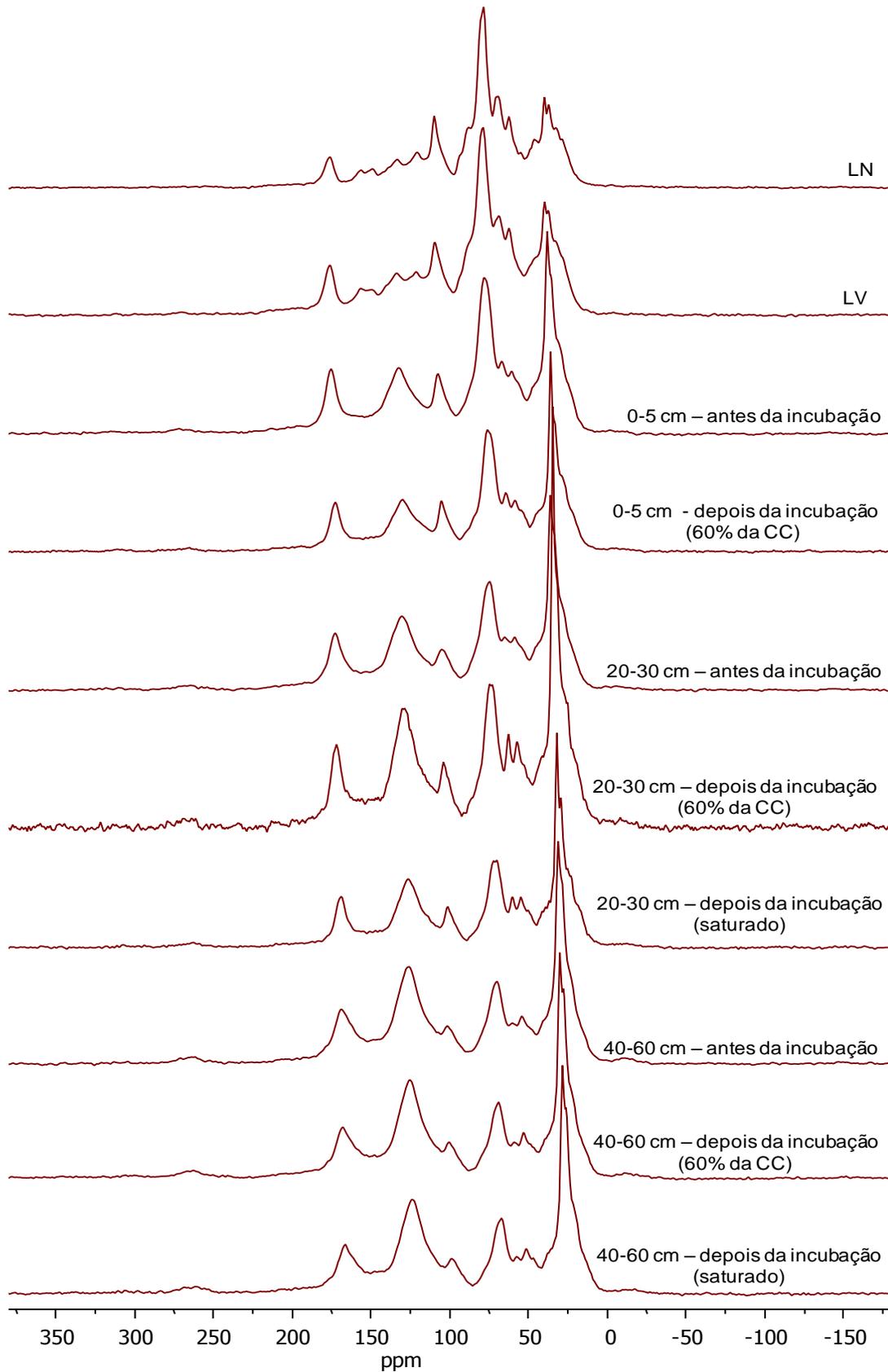
Em LBa a intensidade relativa do grupo C-álquil aumentou da serapilheira para as camadas superficiais do solo até 15 cm, diminuindo depois em profundidade (Tabela 2.2). Esse resultado sugere a ocorrência de um enriquecimento relativo das estruturas alifáticas na superfície do solo, que é devido ao maior aporte desses compostos pela biomassa vegetal (celulose e lipídeos da parte aérea e raízes) e à sua menor taxa de degradação, em função de sua maior recalcitrância bioquímica. Além disso, a composição mais hidrofóbica dessas estruturas (Baldock et al., 2004) limita sua lixiviação pelo



**Figura 2.3.** Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS das amostras de serapilheira e de solo de LBA, antes e após o ensaio de incubação (LN= serapilheira nova; LV = serapilheira velha; CC = capacidade de campo).



**Figura 2.4.** Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS das amostras de serapilheira e de solo de GMvd, antes e após o ensaio de incubação (LN= serapilheira nova; LV = serapilheira velha; CC = capacidade de campo).



**Figura 2.5.** Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS das amostras de serapilheira e de solo de OXs, antes e após o ensaio de incubação (LN= serapilheira nova; LV = serapilheira velha; CC = capacidade de campo).

**Tabela 2.2.** Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS e índices C-alquil/C-O-alquil e C-alquil/C-carboxílico das amostras de serapilheira e solo inteiro, antes e depois do ensaio de incubação.

Solo /profundidade/ condição	Incubação	C-alquil	N-alquil/C- metoxil	O-alquil	O/N-alquil	C- aromatico %	O-aril	C-aril	C- carboxil	C- carbonil	C-alquil/- N/O- alquil	C-alquil/C- carboxílico	
LBa	LN	25,3	6,9	47,0	53,9	10,0	4,1	14,1	5,1	1,7	0,47	4,93	
	LV	25,3	8,1	44,9	53,0	10,2	4,5	14,7	5,3	1,7	0,48	4,76	
	0-5 cm	Antes	33,9	7,0	37,3	44,3	8,7	3,1	11,7	7,7	2,4	0,76	4,41
		Depois	34,9	7,3	35,6	42,9	9,7	3,5	13,2	6,9	2,2	0,81	5,05
	10-15 cm	Antes - depois	-1,0	-0,3	1,7	1,4	-1,0	-0,4	-1,5	0,8	0,2	-	-
		Antes	37,6	6,2	34,0	40,2	8,4	3,4	11,8	7,9	2,6	0,93	4,78
	30-40 cm	Depois	38,7	6,9	32,9	39,8	9,2	3,2	12,4	7,2	2,0	0,97	5,41
		Antes - depois	-1,1	-0,7	1,1	0,4	-0,8	0,2	-0,5	0,7	0,6	-	-
	80-100 cm	Antes	20,8	-	42,5	42,5	18,6	3,1	21,6	10,1	2,0	0,46	2,06
		Depois	24,9	-	36,1	36,1	20,7	3,8	24,4	9,1	5,5	0,69	2,72
		Antes - depois	-4,1	-	6,4	6,4	-2,1	-0,7	-2,8	1,0	-3,5	-	-
		Antes	23,8	4,7	32,7	37,4	23,2	4,3	27,5	7,9	3,5	0,64	3,02
		Depois	22,3	5,1	29,6	34,7	27,1	3,0	30,1	7,0	5,9	0,64	3,17
		Antes - depois	1,5	-0,4	3,1	2,8	-3,9	1,3	-2,6	0,9	-2,4	-	-
GMvd	LN	21,6	7,2	48,8	56,0	11,0	4,3	15,3	5,8	1,2	0,39	3,71	
	LV	23,0	7,7	43,6	51,3	12,7	4,3	17,0	6,9	1,9	0,45	3,34	
	0-5 cm	Antes	27,1	6,7	30,3	37,0	21,3	2,6	23,9	9,9	2,1	0,73	2,75
		Depois	28,7	6,4	30,1	36,5	22,4	1,1	23,5	10,0	1,3	0,79	2,86
	20-30 cm	Antes - depois	-4,1	0,3	0,2	0,5	-1,1	1,5	0,4	-0,1	0,8	-	-
		Antes	32,3	4,0	16,6	20,6	31,7	-	31,7	14,2	1,8	1,61	2,28
	40-60 cm	Depois	33,1	4,4	16,4	20,8	32,7	-	32,7	11,8	1,6	1,59	2,80
		Antes - depois	-0,9	-0,4	-0,2	-0,2	-1,0	-	-1,0	2,3	0,2	-	-
	80-100 cm	Antes	32,7	5,3	26,7	32,0	21,4	-	21,4	12,3	1,6	1,02	2,67
		Depois	34,6	5,9	26,0	31,9	21,8	-	21,8	10,8	1,0	1,09	3,19
	40-60 cm sat	Antes - depois	-1,9	-0,6	0,7	0,2	-0,4	-	-0,4	1,5	0,6	-	-
		Depois	33,3	6,1	26,2	32,3	21,9	-	21,9	10,9	1,6	1,03	3,06
	80-100 cm	Antes	32,8	5,3	21,8	27,2	25,4	-	25,3	13,1	1,7	1,21	2,51
		Depois	34,9	5,0	21,7	26,7	26,1	-	26,1	10,9	1,4	1,31	3,19
80-100 cm sat	Antes - depois	-2,1	0,3	0,1	0,4	-0,7	-	-0,8	2,2	0,3	-	-	
	Depois	34,3	5,0	21,8	26,8	26,5	-	26,5	10,9	1,5	1,28	3,16	

**Tabela 2.2. (continuação).** Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS e índices C-alquil/C-O-alquil e C-alquil/C-carboxílico das amostras de serapilheira e solo inteiro, antes e depois do ensaio de incubação.

Solo /profundidade/ condição	Incubação	C-alquil	N-alquil/C- metoxil	O-alquil	O/N-alquil	C- aromatico %	O-aril	C-aril	C- carboxil	C- carbonil	C- alquil/N/O- alquil	C-alquil/C- carboxílico
	LN	23,5	8,3	48,6	56,9	10,4	3,9	14,3	4,4	0,9	0,41	5,41
	LV	23,2	8,3	44,6	52,9	11,3	4,9	16,2	6,0	1,7	0,44	3,85
0-5 cm	Antes	28,6	6,8	35,5	42,3	16,6	-	16,6	10,5	1,9	0,68	2,73
	Depois	30,8	6,4	34,5	40,9	17,8	-	17,8	9,0	1,5	0,75	3,42
	Antes - depois	-2,2	0,4	1,0	1,4	-1,2	-	-1,2	1,5	0,4	-	-
OXs 20-30 cm	Antes	30,7	6,2	28,7	34,9	21,9	-	21,9	10,5	2,1	0,88	2,94
	Depois	34,5	6,1	25,2	31,3	23,5	-	23,5	9,8	0,9	1,10	3,51
	Antes - depois	-3,8	0,1	3,5	3,5	-1,7	-	-1,7	0,7	1,2	-	-
20-30 cm sat	Depois	32,5	6,6	26,0	32,6	23,3	-	23,3	9,8	1,9	1,00	3,33
	Antes	32,3	5,6	21,3	26,9	27,4	-	27,4	11,8	1,6	1,20	2,74
40-60 cm	Depois	34,3	5,2	18,7	23,9	29,0	-	29,0	10,9	1,9	1,43	3,15
	Antes - depois	-2,0	0,5	2,5	3,0	-1,6	-	-1,6	0,9	-0,3	-	-
40-60 cm sat	Depois	33,0	5,5	19,9	25,4	28,4	-	28,4	11,2	2,0	1,30	2,93

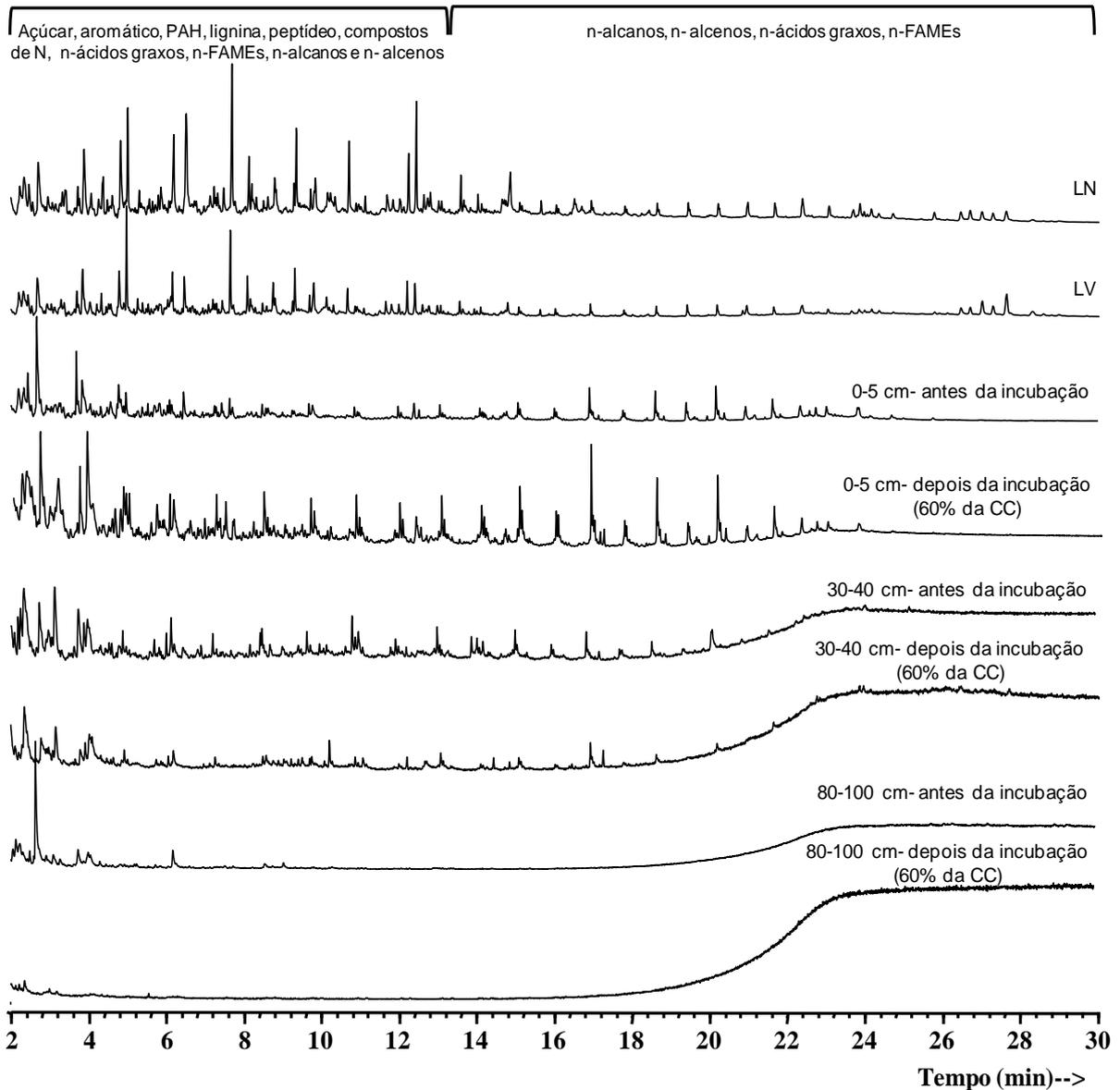
\*LN = serapilheira menos decomposta; LV = serapilheira mais decomposta; C-alquil = sinal de 0-45 ppm; N-alquil/C-metoxil = sinal 45-60 ppm; O-alquil = sinal de 45-110 ppm; O/N-alquil = sinal de 45-110 ppm; C-aromático = sinal de 110-140 ppm; O-aril = sinal de 140-160 ppm; C-aril = sinal de 110-160 ppm; C-carboxil = sinal de 160-185 ppm; C-carbonil = sinal de 185-220 ppm; C-alquil/O/N-alquil = definido pela relação da intensidade do sinal de 0-45 ppm e a intensidade do sinal de 45-110 ppm (Baldock et al., 1997); C-alquil/C-carboxil - definido pela relação da intensidade do sinal de 0-45 ppm e a intensidade do sinal de 160-185 ppm (Knicker et al., 2000); amostras sucedidas por "sat" = incubação sob condições de umidade igual a 100% da porosidade total do solo.

perfil, dificultando o enriquecimento em compostos alifáticos nos horizontes subsuperficiais de solos aerados.

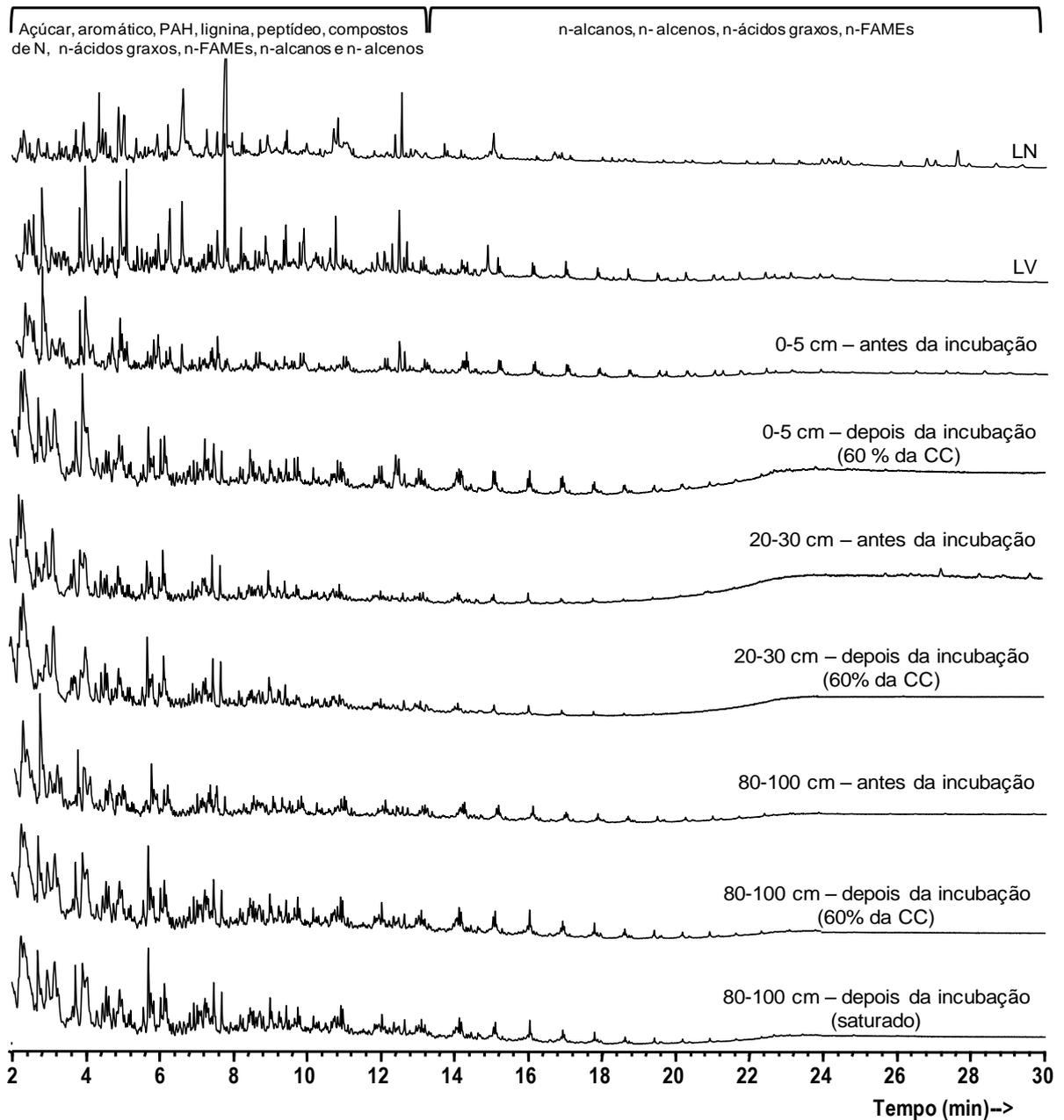
A baixa relação C/N observada na camada de 80-100 cm (Tabela 2.1), associada com a ausência de estruturas lipídicas (Pi-CG/EM) (Tabela 2.3), sugere que o sinal referente a região de 0-45 ppm do espectro possui maior contribuição de estruturas do tipo peptídeo (Tabela 2.3), que podem estar sendo estabilizadas pela interação com a superfície dos minerais (Figuerola & Mackay, 2005). A ocorrência desse mecanismo auxilia na estabilização de compostos orgânicos e pode justificar a maior estabilidade do C observada nessa camada (dados apresentados e discutidos posteriormente).

Em GMvd e OXs também foi observado um aumento da intensidade relativa dos grupos C-alquil da serapilheira para o solo, como verificado em LBa (Tabela 2.2). Entretanto, nesses dois solos a proporção de C-alquil tende a permanecer elevada em profundidade, o que é confirmada pela proporção de lipídeos observada por Pi-CG/EM. Isso possivelmente deve-se a preservação seletiva de grupos alifáticos em ambientes anaeróbicos, uma vez que a quebra e a degradação dessas estruturas são dependentes de processos de oxidação (Buurman et al., 2006).

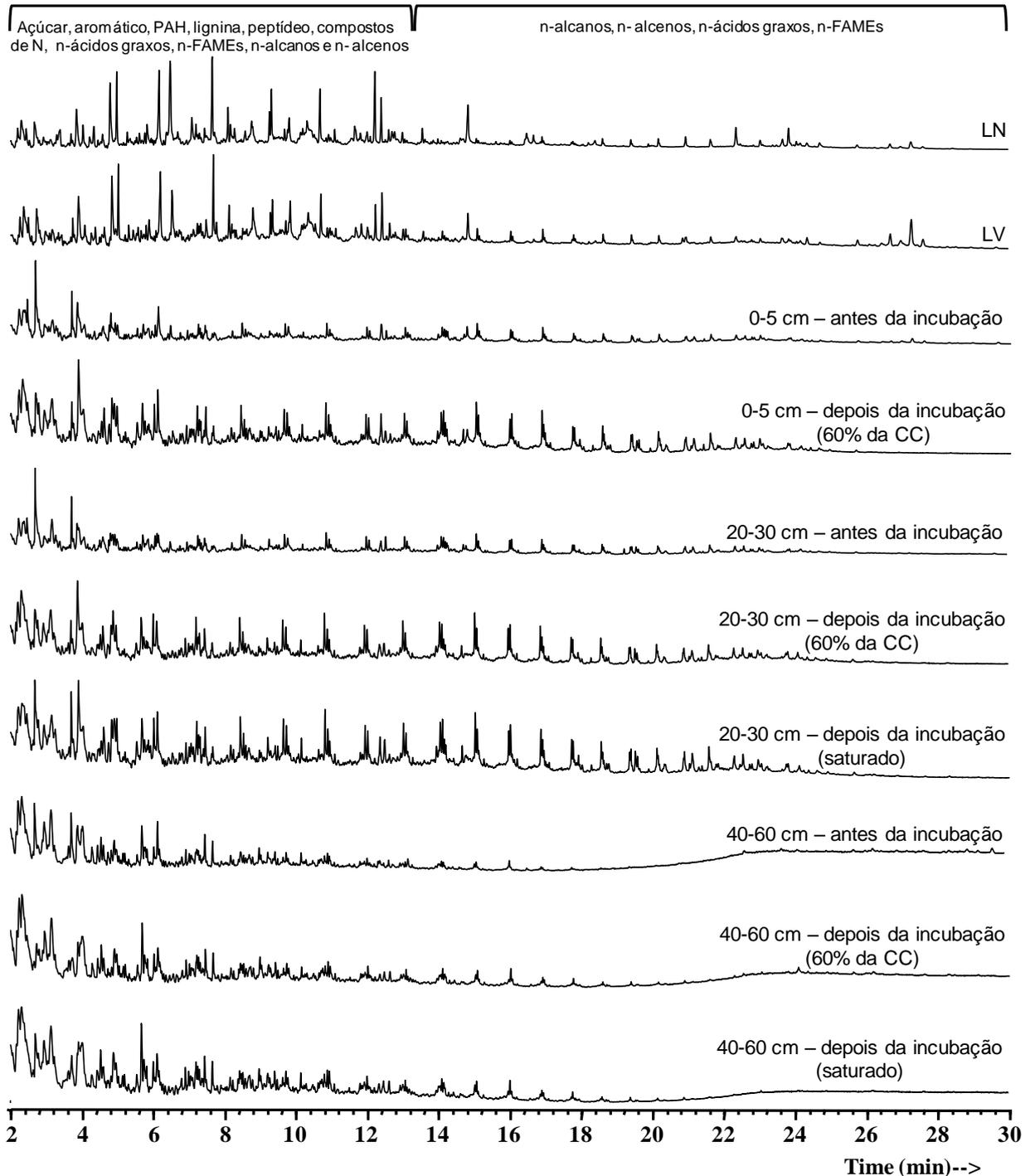
Além da hidromorfia, a maior recalcitrância da MOS e a menor polaridade dos compostos alifáticos podem funcionar como importantes fatores de estabilização dos compostos orgânicos nesses sítios. Isso deve-se à sua maior estabilidade bioquímica à ação dos microrganismos (Baldock et al., 1997; Kalbitz et al., 2003a), assim como pela proteção física conferida pelos grupamentos mais hidrofóbicos da estrutura (Baldock et al., 1997). Grande parte das comunidades microbianas que atuam na decomposição de material orgânico depende do meio aquoso para o crescimento celular, assim como para processar o substrato que irá ser degradado. Além disso, esses organismos fazem uso de mecanismos de solubilização dos compostos para absorção celular e para o aproveitamento energético (Nelson & Nox, 2002). Sendo assim, a proteção física conferida por esses grupamentos atua como fator limitante à degradação da MOS pelos organismos. Ambos mecanismos de preservação corroboram à maior estabilidade dos estoques de C observados em profundidade em GMvd e OXs (dados apresentados e discutidos posteriormente).



**Figura 2.6.** Cromatogramas dos produtos de pirólise (Pi-CG/EM) das amostras de serapilheira e de solo inteiro de LBA, antes e após o ensaio de incubação (\*FAMES = ácidos graxos metil-ésteres).



**Figura 2.7.** Cromatogramas dos produtos de pirólise (Pi-CG/EM) das amostras de serapilheira e de solo inteiro de GMvd, antes e após o ensaio de incubação (\*FAMES = ácidos graxos metil-ésteres).



**Figura 2.8.** Cromatogramas dos produtos de pirólise (Pi-CG/EM) das amostras de serapilheira e de solo inteiro de OXs, antes e após o ensaio de incubação (\*FAMES = ácidos graxos metil-ésteres).

**Tabela 2.3.** Abundâncias relativas (%) das principais famílias de compostos orgânicos identificados por Pi-CG/EM, e índices aplicados a série homóloga de n-alcenos e n-ácidos graxos, das amostras de serapilheira e solo inteiro, antes e depois do ensaio de incubação.

Solo / profundidade	Incubação	Peptídeo	Aromático	Açúcar	PAH	Compostos nitrogenados	Lignina	Ácido graxo e éster metílico de ácido graxo	Lipídeos	Outros	n-alcenos			n-ácidos graxos	
											CMC	ICP	C/L	CMC	
														%	
LBa	LN	7,0	11,7	20,2	1,5	2,9	40,8	4,3	11,4	0,2	20,1	1,9	1,6	13,0	
	LV	9,2	9,4	20,1	0,2	2,6	45,7	1,7	10,8	0,3	19,6	1,8	1,6	12,1	
	0-5 cm	Antes	16,3	11,2	18,9	2,7	4,1	17,5	1,0	25,0	3,3	19,1	1,5	1,7	14,7
		Depois	13,3	17,0	16,7	5,1	6,1	12,5	0,9	25,2	3,1	16,8	0,9	2,6	14,5
	30-40 cm	Antes - depois	3,0	-5,9	2,2	-2,4	-2,0	5,0	0,1	-0,2	0,2	2,3	0,6	-0,9	0,2
		Antes	18,7	17,0	37,9	3,8	0,8	0,6	-	23,1	1,6	18,2	1,4	2,7	-
		Depois	22,1	44,3	35,3	4,5	0,9	0,7	-	23,1	1,9	15,2	0,9	6,5	-
	80-100 cm	Antes - depois	-3,4	-27,3	2,6	-0,7	-0,1	-0,1	-	-	-0,3	3,0	0,5	-3,8	-
		Antes	24,8	22,4	33,2	12,6	6,4	0,6	-	-	-	-	-	-	-
		Depois	25,6	25,9	30,8	15,3	2,1	0,3	-	-	-	-	-	-	-
	Antes - depois	-0,8	-3,5	2,4	-2,7	4,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	
GMvd	LN	11,9	11,7	26,3	0,2	5,3	33,1	3,1	8,2	0,3	18,1	2,5	2,5	13,0	
	LV	20,8	10,1	21,7	0,5	2,6	33,4	1,0	9,7	0,2	17,0	2,3	3,4	12,1	
	0-5 cm	Antes	17,1	17,9	15,7	6,4	8,8	16,0	0,6	14,6	2,8	15,7	1,6	5,4	16,1
		Depois	11,6	25,7	10,7	10,4	8,3	12,5	0,4	18,2	2,9	14,5	1,2	10,5	16,0
	20-30 cm	Antes - depois	5,5	-7,8	5,0	-4,0	0,5	3,3	0,2	-3,6	-0,1	1,1	0,4	-5,2	0,1
		Antes	9,4	45,1	4,9	15,1	-	3,4	0,1	18,6	3,5	14,6	1,6	10,7	-
		Depois	7,1	50,7	3,7	13,2	-	2,4	0,5	19,4	3,0	13,8	1,7	20,1	-
	80-100 cm	Antes - depois	2,3	-5,6	1,1	1,9	-	0,2	-0,4	-0,8	0,5	0,8	-	-9,4	-
		Antes	13,1	27,8	10,4	16,4	3,8	4,4	0,4	20,5	3,1	15,1	1,8	7,5	-
		Depois	10,0	30,2	5,6	19,5	3,6	5,3	0,8	21,5	3,2	15,1	1,8	7,7	-
80-100 cm sat	Antes - depois	3,1	-2,4	4,8	-3,1	0,2	-0,9	-0,4	-1,0	-0,1	0,0	-	-0,2	-	
	Depois	11,3	32,6	6,2	17,2	3,8	5,5	0,1	20,1	3,2	15,1	1,8	7,9	-	

**Tabela 2.3 (continuação).** Abundâncias relativas (%) das principais famílias de compostos orgânicos identificados por Pi-CG/EM, e índices aplicados a série homóloga de n-alcenos e n-ácidos graxos, das amostras de serapilheira e solo inteiro, antes e depois do ensaio de incubação.

Solo / profundidade	Incubação	Peptídeo	Aromático	Açúcar	PAH	Compostos nitrogenados	Lignina	Ácido graxo e éster metílico de ácido graxo	Lipídeos	Outros	n-alcenos			n-ácidos graxos
											CMC	ICP	C/L	CMC
%														
	LN	7,9	8,9	18,3	0,3	1,7	44,9	5,9	9,0	3,1	23,0	2,9	1,2	14,0
	LV	13,4	10,7	14,7	0,1	2,1	43,9	3,0	8,7	3,3	17,8	2,3	2,7	12,7
0-5 cm	Antes	14,4	20,9	14,3	9,7	1,3	15,2	1,7	19,8	2,5	15,8	1,5	4,8	12,2
	Depois	10,4	19,7	10,7	9,4	2,6	13,2	1,9	29,0	3,1	14,8	1,2	6,4	11,9
OXs 20-30 cm	Antes - depois	4,0	1,3	3,6	0,4	-1,3	2,0	-0,2	-9,2	-0,6	1,0	0,3	-1,6	0,4
	Antes	14,8	17,4	13,9	10,5	4,0	14,6	0,4	21,2	3,3	15,9	1,7	4,5	10,9
20-30 cm sat	Depois	15,1	20,2	7,4	11,6	3,5	13,5	0,3	25,2	3,2	15,9	1,8	4,6	10,3
	Antes - depois	-0,3	-2,8	6,5	-1,1	0,5	1,1	0,1	-4,0	-0,1	-	-0,2	-0,1	0,6
40-60 cm	Depois	15,3	18,1	7,8	12,2	3,3	13,7	0,3	26,4	2,9	15,9	1,7	4,4	10,7
	Antes	9,2	52,4	4,2	17,1	2,7	0,1	-	11,9	2,4	14,5	1,9	11,4	-
40-60 cm sat	Depois	10,3	51,9	3,9	15,5	0,7	0,3	-	15,6	1,7	14,5	1,8	10,2	-
	Antes - depois	-1,1	0,5	0,3	1,9	2,1	-0,2	-	-3,7	0,7	0,0	0,0	1,2	-
	Depois	10,3	50,5	4,1	14,5	0,4	0,3	-	15,6	2,1	14,5	1,8	10,8	-

\*CMC = comprimento médio da cadeia de carbono (n-alcenos e n-ácidos graxos); ICP = índice de carbono preferente; C/L = relação entre a abundância dos n-alcenos curtos pelos n-alcenos longos; amostras sucedidas por "sat" = incubação sob condições de umidade igual a 100% da porosidade total do solo.

A intensidade relativa dos grupos O/N-alquil (45-110 ppm) decresceu da serapilheira para o solo (Tabela 2.2). Em LBa, a proporção desse grupo na MOS da camada mais profunda (80-100 cm) foi levemente inferior do que o observado para as camadas superficiais (Tabela 2.2). Em GMvd e OXs a intensidade relativa desse grupamento, comparativamente à camada superficial, foi maior na camada mais superficial, e variou de forma similar ao observado para os compostos de açúcar identificados por Pi-CG/EM (Tabela 2.3).

O índice C-alquil (0-45 ppm)/C-O-alquil (45-110 ppm) variou de 0,39 a 1,61 e, como esperado, foi sempre menor na serapilheira do que no solo, indicando que com o processo de decomposição dos resíduos vegetais há uma degradação preferencial de estruturas bioquimicamente mais lábeis, como as estruturas do tipo carboidrato (grupos C-O-alquil). Entretanto, entre o horizonte superficial e subsuperficial foram observados comportamentos diferentes entre LBa e os demais perfis. Em LBa o índice tendeu a decrescer em profundidade, ao passo que em GMvd e OXs houve um aumento nos valores nas camadas subsuperficiais (Tabela 2.2). Esse resultado sugere que há uma menor degradação de grupos C-O-alquil, em relação aos grupos C-alquil, em subsuperfície de LBa do que em GMvd e OXs. Isso pode ser devido à interação com os óxidos de Fe e à baixa densidade de comunidades microbianas decompositoras no horizonte subsuperficial de LBa, ao passo que em condições de maior saturação hídrica essas estruturas oxigenadas sejam preferencialmente decompostas. Essa tendência foi confirmada por Pi-CG/EM, onde abundância relativa dos compostos de açúcar tendeu a aumentar em profundidade em LBa e a decrescer em GMvd e OXs (Tabela 2.3).

Em geral o índice C-alquil (0-45 ppm)/C-carboxila (160-185 ppm), que informa sobre o comprimento médio das cadeias alifáticas, decresceu da liteira para as amostras de solo (Tabela 2.2), indicando alteração do tamanho das cadeias alifáticas, via oxidação, no solo em relação ao material vegetal. Em LBa, os valores dessa relação foram semelhantes entre a superfície do solo e a serapilheira (0-5 e 10-15 cm), ao passo que em profundidade (30-40 e 80-100 cm) houve um decréscimo dos valores. Isso indica um aumento do estágio de oxidação da MOS nas camadas mais profundas pela decomposição. Em GMvd e OXs, embora também tenham sido verificados menores valores dessa

relação nas amostras de solo, esses valores ainda são compatíveis aos observados em LBa, indicando preservação dos grupos carboxílicos em ambientes hidromórficos e semi hidromórficos. A preservação das carboxilas sob condições anóxicas dos horizontes subsuperficiais de GMvd e OXs pode ser devido às condições limitantes ao processo de descarboxilação. Em ambientes onde predominam baixos potenciais redox, a conversão dos grupos carboxílicos a CO<sub>2</sub> ocorre em níveis reduzidos e vias bioquímicas fermentativas são utilizadas como alternativa energética pela comunidade heterotrófica (Feng et al., 1996; Nelson & Cox, 2002). A presença dos grupos carboxílicos dentro de nichos hidrofóbicos (Knicker et al., 1996, Zang, 2000) também pode auxiliar na preservação desses grupamentos sob essas condições. Valores desse índice oscilando entre 1,6 e 2,6, similares aos verificados nesse estudo, já foram observados em outros solos minerais tropicais e subtropicais muito intemperizados sob vegetação natural (Dick et al, 2005) e têm sido atribuídos a ácidos aminados e ácidos graxos de cadeia curta (Knicker et al., 2000).

A intensidade relativa dos grupos C-arila, que incluem os grupamentos aromáticos (110-140 ppm) e os grupos O-aril (140-160 ppm) da MOS, variou de 11,8 a 31,7 %, sendo observados maiores valores nas amostras de solo do que na serapilheira (Tabela 2.2). Porém, a dinâmica do grupo C-aromático e O-aril foi diferente entre as amostras. Em LBa a proporção de O-aril (140-160 ppm) não variou substancialmente nas diferentes posições do perfil (Tabela 2.2). Entretanto, a intensidade relativa dos grupos C-aromático (110-140 ppm) variou de 8,7 % em 0-5 cm até 23,5 % em 80-100 cm).

O aumento do conteúdo aromático em subsuperfície pode ser explicado por duas possibilidades distintas: i) funcionalização hidrofílica de compostos aromáticos, facilitando sua dissolução e lixiviação pelo perfil (Kalbitz et al., 2000) e; ii) contribuição de C pirogênico originado de incêndios que ocorreram sob outras condições ambientais e vegetacionais no passado (Knicker et al., 2006; Knicker et al., 2008). A contribuição de fontes pirogênicas para a composição da MOS nos horizontes mais profundos parece ser mais coerente, uma vez que foi verificado por Pi-CG/EM um aumento da abundância relativa dos compostos aromáticos e aromáticos policíclicos (PAH), assim como uma diminuição dos compostos derivados de lignina em profundidade (Tabela 2.3).

Seguindo a mesma tendência de LBa, o aumento da intensidade relativa dos grupos C-aromático em subsuperfície em GMvd e OXs também vêm acompanhado de uma diminuição do C-fenol em profundidade, até a ausência desse sinal (140-160 ppm) nos horizontes hidromórficos mais profundos. Esse resultado corrobora os resultados observados por Pi-CG/EM, onde o aumento da abundância relativa dos compostos aromáticos e PAHs ocorre simultaneamente ao decréscimo da abundância dos derivados de lignina em subsuperfície (Tabela 2.3). Isso pode ser devido a duas diferentes condições: i) contribuição de compostos pirogênicos para a composição da MOS em profundidade, mesmo sob condições hidromórficas e semi hidromórficas e; ii) modificação parcial da lignina pela ação de fungos decompositores da madeira - desmetoxilação e baixo grau de oxidação da cadeia lateral (Arantes & Milagres, 2009). O aumento do conteúdo aromático em profundidade para os três solos analisados corrobora a ocorrência de um material orgânico mais recalcitrante quando comparado com os horizontes superficiais e com o material vegetal original.

Nas atuais condições ambientais, com a ocorrência de vegetação florestal subtropical perenifólia de alto porte (alta precipitação pluviométrica e inexistência de estação seca definida) não existem condições que sustentam a ocorrência de incêndios naturais. Essas condições ambientais são um indicativo que esses processos pirogênicos teriam ocorrido no passado.

#### **5.3.4 Biodegradabilidade da MOS**

O comportamento das curvas de C remanescente em função do período de incubação das amostras pode ser observado na Figura 2.9. Após o período de incubação a perda de C das amostras variou de 0,1 a 4% e foi maior nas amostras dos horizontes superficiais do que em subsuperfície. Em geral, a perda de C foi maior em LBa, seguido por GMvd e OXs (Tabela 2.4).

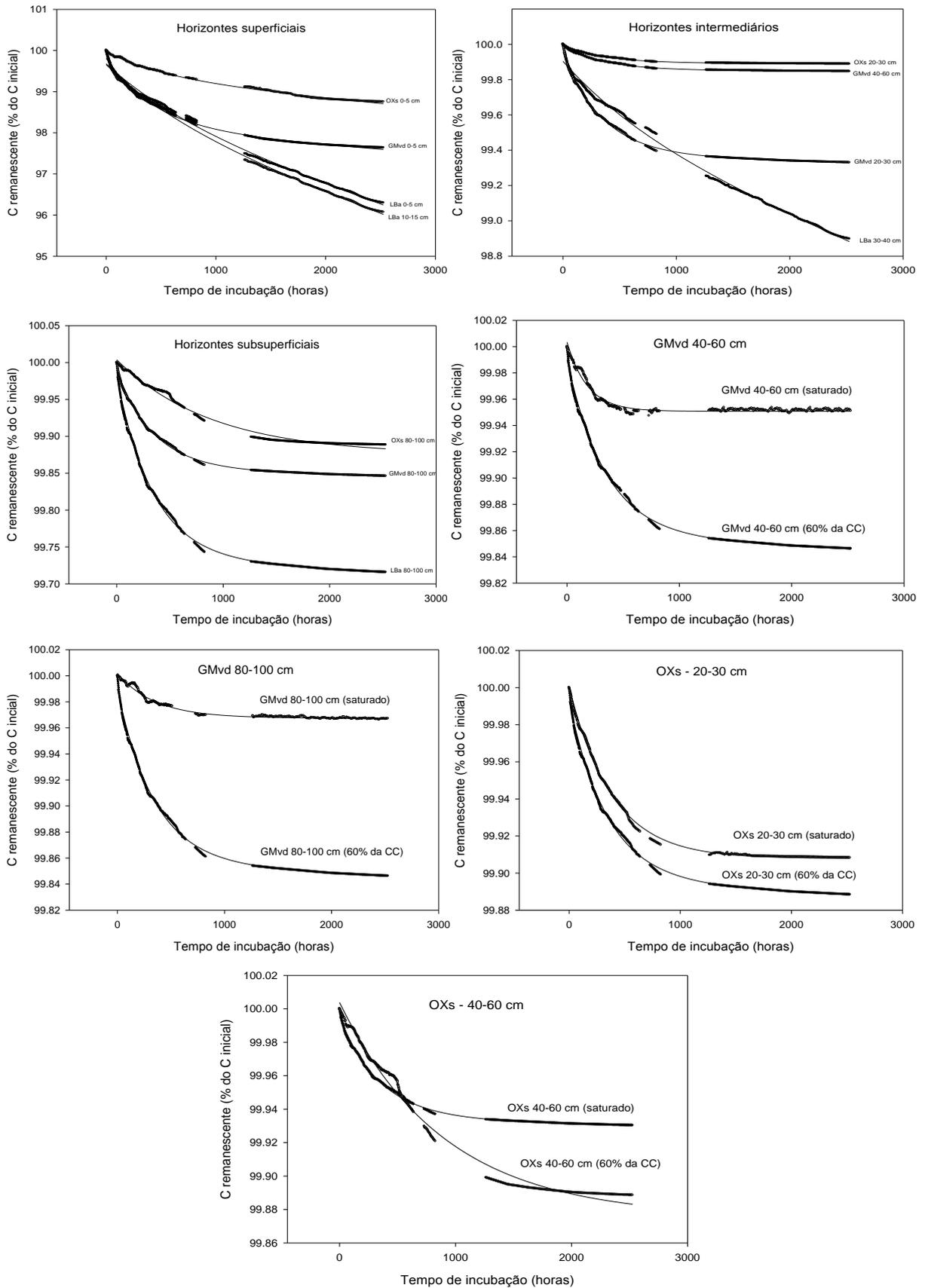
O percentual de C no compartimento mais lentamente degradável da MOS ( $A_2$ ) variou de 98,1 a 99,9 %, ao passo que no compartimento rápido os valores foram bastante inferiores, com  $A_1$  variando de 0,06 a 1,5 % e decrescendo em profundidade (Tabela 2.4). Sob condições de 60 % da CC a taxa de decomposição do C do compartimento rápido da MOS ( $k_1$ ) variou de 9

a  $25 \text{ anos}^{-1}$  e foi maior em subsuperfície para todos os perfis analisados. Por sua vez, a taxa do compartimento lento ( $k_2$ ) foi baixa em superfície (0,1 a  $0,018 \text{ anos}^{-1}$ ) e decresceu a valores na ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  em subsuperfície (Tabela 2.4).

O tempo médio de residência do compartimento rápido da MOS ( $\text{TMR}_1$ ) variou de 0,04 a 0,4 anos, ou seja, variação de uma semana a 150 dias, aproximadamente (Tabela 2.4). Em superfície o  $\text{TMR}_1$  apresentou comportamento semelhante entre LBa e GMvd, sendo inferior em OXs (Tabela 2.4). A rápida degradação da MOS nesse compartimento está associado à sua alta labilidade bioquímica e ao menor controle exercido pelos mecanismos de estabilização da MOS via interação organo-mineral e oclusão física desse material. Por sua vez, o tempo médio de residência do compartimento lento da MOS ( $\text{TMR}_2$ ) variou de 12,3 a 6446 anos, e mostrou uma tendência de aumento acentuado em profundidade em todos os perfis analisados. O tempo de meia vida do C ( $t_{1/2}$ ) variou de 8,5 a 4467 anos. O aumento da expressivo estabilidade da MOS, com valores de  $\text{TMR}_2$  e  $t_{1/2}$  na ordem de grandeza de  $10^3$  anos, já foi observado por outros autores em solos sob condição de clima temperado (Rumpel et al., 2002; Schönning & Kögel-Knabneret, 2006; Fontaine & Barro, 2005; Fontaine et al., 2007).

A intensidade em que o  $t_{1/2}$  variou da superfície à subsuperfície foi diferente para cada perfil (Tabela 2.4). Em LBa o  $t_{1/2}$  foi menor em todas as camadas em relação a GMvd e OXs. Provavelmente isso se deve a posição desse perfil no topo e em uma condição mais oxidante, o que favorece os processos de decomposição da MOS. Os valores observados para as camadas de 0-5, 10-15 e 30-40 cm (horizonte A húmico) foram similares (Tabela 2.4). No mesmo perfil a profundidade de 80-100 cm (horizonte Bw) apresentou  $t_{1/2}$  de 1116 anos, valor de 30 a 100 vezes superior aos observados no horizonte A.

O maior teor de argila e de óxidos de Fe em profundidade (Tabela 2.1), aliados ao menor teor de C, sugerem uma maior disponibilidade de superfícies minerais reativas para a interação com a MOS, por meio de grupos carboxílicos, peptídeos e carboidratos, contribuindo com a sua estabilização. Além disso, a maior proporção de PAH identificados por Pi-CG/EM e a maior intensidade do sinal dos grupos C-aromático (110-140 ppm) em relação ao



**Figura 2.9.** Carbono remanescente (média de duas replicatas) como função do tempo de incubação para diferentes camadas dos solos sob diferentes condições de umidade (60% da CC = umida igual a 60% da capacidade de capo; saturado = saturação de água igual a 100% da porosidade total).

**Tabela 2.4.** Informações sobre a perda de C durante o ensaio de incubação, proporção de C no compartimento rápido ( $A_1$ ) e lento ( $A_2$ ) e suas respectivas taxas de decomposição ( $k_1$  e  $k_2$ ), tempo médio de residência do compartimento rápido e lento ( $TMR_1$  and  $TMR_2$ ) e o tempo de meia vida do C do compartimento lento ( $t_{1/2}$  lento), de diferentes camadas dos perfis.

Solo	Horizonte	Camada / condição	Perda de C %	$A_1$ %	$k_1$ anos <sup>-1</sup>	$TMR_1$ anos	$A_2$ %	$k_2$ anos <sup>-1</sup>	$TMR_2$ anos	$t_{1/2}$ (lento) anos
LBa	A	0-5 cm - (60% da CC)	3,7	1,4	9	0,1	98,2	0,1	13,4	9,3
		10-15 cm - (60% da CC)	4,0	1,5	9	0,1	98,1	0,1	12,3	8,5
	A/B	30-40 cm - (60% da CC)	1,0	0,4	9	0,1	99,5	0,02	49,3	34,2
	Bw	80-100 cm - (60% da CC)	0,3	0,2	25	0,04	99,7	$17 \times 10^{-6}$	1611	1116
GMvd	A1	0-5 cm - (60% da CC)	2,3	1,6	20	0,1	98,2	0,018	56	38,8
		A2	20-30 cm - (60% da CC)	0,7	0,6	25	0,04	99,4	0,002	646
	C1gv	40-60 cm - (60% da CC)	0,5	0,4	25	0,04	99,6	0,001	995	690
		40-60 cm - (saturado)	0,05	0,1	48	0,02	100,0	$0,3 \times 10^{-11}$	$3,63 \times 10^{11}$	$2,5 \times 10^{11}$
	C2gv	80-100 cm - (60% da CC)	0,1	0,1	25	0,4	99,9	$3,3 \times 10^{-4}$	2939	2037
		80-100 cm - (saturado)	0,03	0,05	28	0,04	99,6	$1,2 \times 10^{-11}$	$8,6 \times 10^{10}$	$6 \times 10^{10}$
OXs	H1	0-5 cm - (60% da CC)	1,3	0,60	16	0,06	99,37	0,024	42	29
	H2	20-30 cm - (60% da CC)	0,1	0,10	25	0,04	99,9	$2,5 \times 10^{-4}$	3891	2698
		20-30 cm - (saturado)	0,1	0,09	29	0,04	99,91	$7 \times 10^{-14}$	$15 \times 10^{12}$	$10 \times 10^{12}$
	H2/Cg	40-60 cm (60% da CC)	0,1	0,06	25	0,04	99,94	$1,5 \times 10^{-4}$	6446	4467
		40-60 cm - (saturado)	0,1	0,13	10	0,10	99,87	$3,5 \times 10^{-13}$	$2,8 \times 10^{11}$	$1,9 \times 10^{11}$

sinal dos grupos O-aril (140-160 ppm) determinados por  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS indicam a ocorrência de material de maior recalcitrância bioquímica em profundidade, o que também pode contribuir para a maior estabilidade do estoque de C nesse horizonte.

Em GMvd o aumento do valor do  $t_{1/2}$  do C foi mais intenso do que o observado em LBa (38,8 a 2037 anos) (Tabela 2.4). Em subsuperfície a elevada estabilidade dos estoques de C em GMvd está provavelmente relacionada à proteção hidrofóbica, conferida pelos grupamentos alifáticos, e à maior recalcitrância da MOS (compostos aromáticos e alifáticos).

Em OXs uma tendência semelhante a GMvd foi observada. Entretanto, o aumento dos valores de  $t_{1/2}$  entre a camada superficial e intermediária (20-30 cm) foi maior do que a observada nos outros solos analisados (29 a 2698 anos) (Tabela 2.4). Nesse solo os mecanismos envolvidos na estabilidade dos estoques são, possivelmente, os mesmos ocorrentes em GMvd, ou seja, a proteção hidrofóbica e a recalcitrância bioquímica da MOS. Além disso, os elevados valores de m% em profundidade podem ter influenciado a degradação dos compostos orgânicos, devido ao efeito tóxico do  $\text{Al}^{+3}$  para os microrganismos (Zech et al., 1997; Chimner & Ewel, 2005). Nas posições mais oxidantes, onde ocorrem os solos aeróbicos mais intemperizados, a maior proporção de compostos mais recalcitrantes na composição da MOS em profundidade permite um maior nível de estabilidade da MOS. Nos horizontes subsuperficiais dos solos das posições mais baixas da paisagem, o maior grau de humificação e de maturação da MOS devido ao hidromorfismo, confere uma maior resistência à degradação microbiana. Os mecanismos envolvidos nesse processo são a recalcitrância e a proteção hidrofóbica pelos grupos menos polares da MOS.

Nas amostras submetidas ao ensaio de simulação hidromórfica (maiores profundidades de GMvd e OXs), o  $k_1$  foi maior nas amostras completamente saturadas do que na amostras em condições de 60% da CC, com exceção da camada de 40-60 cm de OXs (Tabela 2.4). Esse resultado sugere que, sob condições hidromórficas, os compostos mais prontamente disponíveis aos microrganismos e com menor recalcitrância bioquímica (compartimento de degradação rápida) são mais rapidamente degradados, em função da maior competição da população heterotrófica em condições de

concentração limitada de O<sub>2</sub>. Nessas mesmas amostras o TMR<sub>2</sub> e o t 1/2 do C apresentaram valores muito superiores as mesmas amostras sob condições não saturadas, atingindo a ordem de grandeza de 10<sup>12</sup> anos (Tabela 2.4).

Embora os valores obtidos para t 1/2 pela resolução do modelo empregado sejam de uma ordem de grandeza extremamente alta, pode-se considerar que, sob condições de anaerobiose, apenas a fração da MOS do compartimento rápido é degradada, sendo o compartimento lento praticamente estável.

### **5.3.5 Alteração da composição química da MOS, após a incubação, avaliada por <sup>13</sup>C RMN PC/AMS e Pi-CG/EM**

Embora os espectros de <sup>13</sup>C RMN PC/AMS após incubação tenham sido relativamente similares aos observados antes do ensaio, foi possível verificar um pequeno aumento relativo das intensidades dos grupos C-alquil e C-aromático (Tabela 2.2). Comportamento semelhante foi observado por Pi-CG/EM, onde, em geral, foi verificado um aumento da abundância relativa dos lipídeos, aromáticos e PAHs, após a incubação (Tabela 2.3).

O enriquecimento relativo dos grupos alifáticos deve-se a: i) preservação seletiva dessas estruturas em detrimento da decomposição de outros compostos menos recalcitrantes e; ii) retardo do processo de degradação de lipídeos em condições anóxicas. Nos ensaios com completa saturação com água dos horizontes hidromórficos de GMvd e OXs, foi verificado maior aumento da proporção de lipídeos em relação as mesmas amostras em condições de 60% da CC (Tabela 2.3). Porém, os espectros de <sup>13</sup>C RMN mostraram um enriquecimento relativo dos grupos C-alquil menor em condições completamente saturadas. Possivelmente, isso deve-se ao fato de que o sinal C-alquil (0-40 ppm) no espectro é também constituído por outras estruturas além da fração lipídica, o que ocasiona essa diferença entre os resultados dos dois métodos. Em LBa (80-100 cm) foi observado um pequeno decréscimo do sinal do C-alquil após incubação, contrariando as outras amostras analisadas. Nessa camada o grupo C-alquil, provavelmente, não apresentam constituição lipídica, como já discutido anteriormente.

A decomposição seletiva de estruturas mais lábeis (N/O-alquil) resultou em um pequeno decréscimo do índice C-alquil (0-40 ppm)/C-O-alquil (45-110 ppm) (Tabela 2.2), o que confirma a degradação preferencial dessas estruturas pelos microrganismos, mesmo em ambientes anóxicos. Assim como observado para o grupo N/O-alquil, a abundância relativa dos compostos de açúcar também decresceu após incubação (Tabela 2.3).

Após a incubação, os compostos peptídicos apresentaram uma pequena tendência de decréscimo nas camadas superficiais dos três perfis (Tabela 2.3). Em profundidade houve um aumento da proporção dos peptídeos em LBa e OXs, diferente do que foi verificado para GMvd (Tabela 2.3). Esse resultado, em LBa, pode ser devido à estabilização dos peptídeos pela forte interação com os óxidos de Fe (Figueroa & Mackay, 2005), que são minerais mais abundantes no horizonte Bw (Tabela 2.1). Por sua vez, em OXs, o pequeno aumento da proporção desses compostos após incubação, deve-se a menor eficiência da degradação de peptídeos e proteínas em meio anaeróbico (Shao et al., 2013) e à sua maior recalcitrância e menor solubilidade, comparativamente aos açúcares (Nelson & Cox, 2002). Em GMvd, em função da sua condição transitória, a degradação dos peptídeos pode ter sido mais facilitada em relação aos outros solos.

A intensidade do sinal dos grupos C-arila aumentou após a incubação, como esperado, pois os compostos aromáticos são reconhecidos como grupos mais recalcitrantes e, em relação à outras estruturas, podem ser preservados em solos durante longos períodos (Tabela 2.2). Dentre as duas diferentes regiões que compõem o sinal do grupo C-aril (110-160 ppm), os compostos fenólicos não puderam ser identificados pela técnica de <sup>13</sup>C RMN PC/AMS em todas as amostras de GMvd e OXs, e contribuem menos para intensidade do sinal C-arila do que o C-aromático. Esses compostos são reconhecidos por sua elevada estabilidade a degradação. Entre os ensaios completamente saturados e em condições de 60% da CC, realizados em GMvd e OXs, os valores das intensidades do C-aromático não apresentaram diferenças expressivas (Tabela 2.2).

Esses resultados são suportados pelos dados de Pi-CG/EM para os diferentes grupos de compostos aromáticos analisados (Tabela 2.3). Em geral, a abundância relativa dos compostos aromáticos e PAH tendeu a aumentar

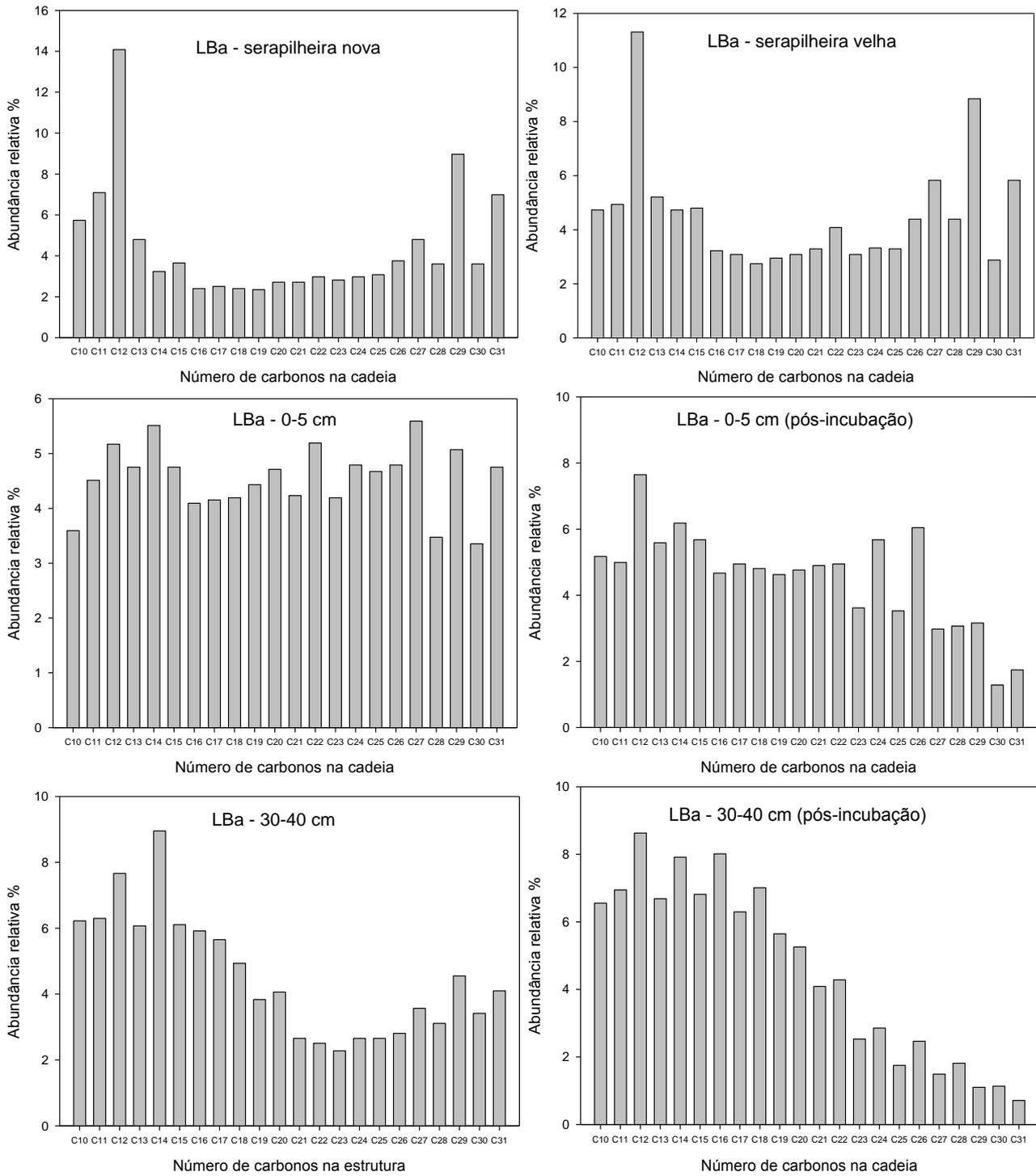
após a incubação, ao passo que para a maioria das amostras a abundância dos compostos de lignina decresceu após o experimento.

### **5.3.6 Alteração da composição química da MOS, após a incubação, avaliada pelo uso de biomarcadores (n-alcenos e n-ácidos graxos) determinados por Pi-CG/EM**

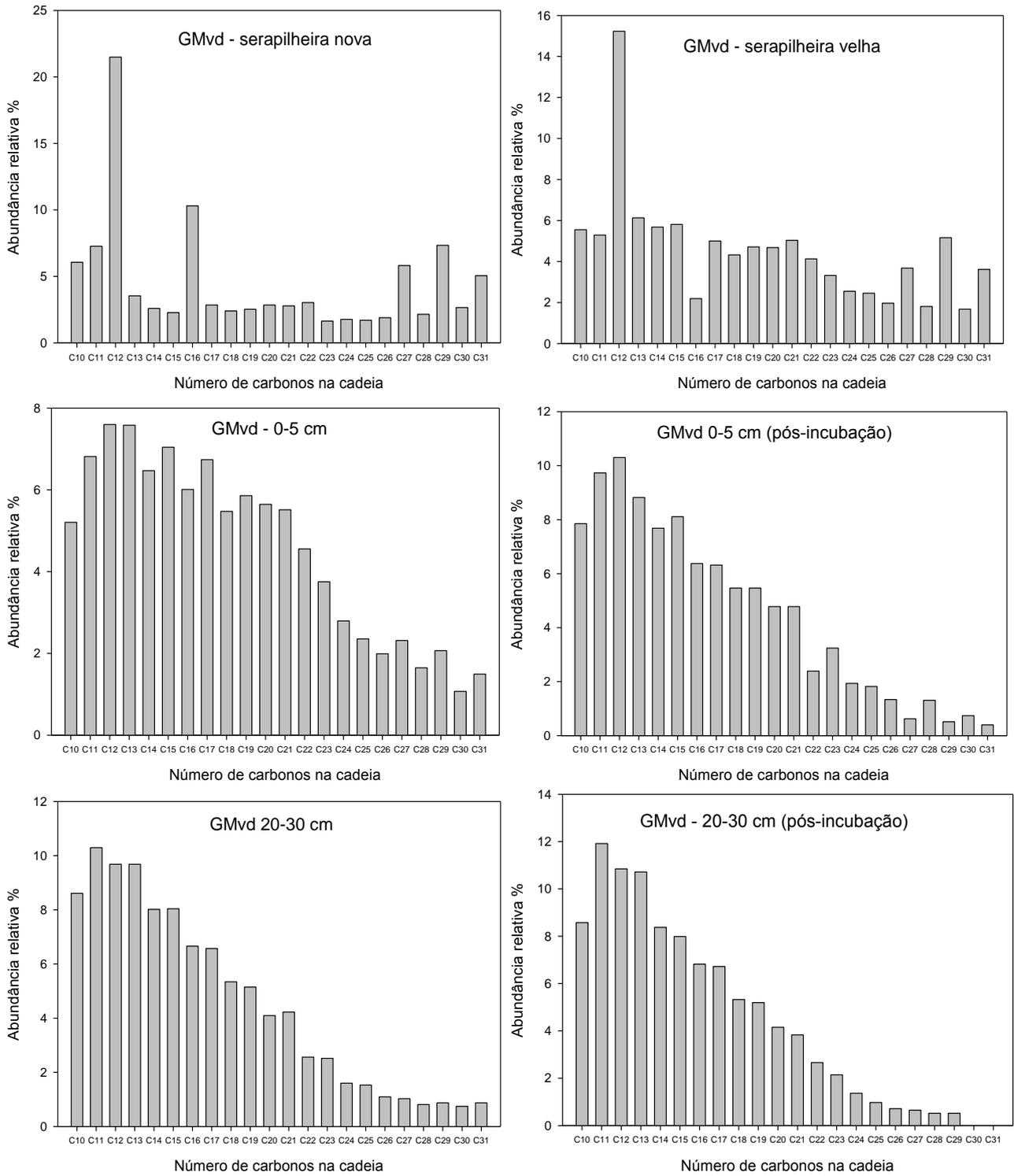
A série homóloga de n-alcenos das frações da serapilheira de todos os perfis seguiu uma distribuição bimodal (Figura 2.10). As estruturas C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub>, que são biomarcadores típicos de vegetação superior, foram as mais abundantes na região dos n-alcenos de cadeia longa (C<sub>24</sub> a C<sub>31</sub>), e a estrutura C<sub>12</sub> foi a mais abundante na região dos fragmentos curtos (C<sub>10</sub> a C<sub>23</sub>), que é reconhecida como a série de compostos sob influência dos processos de decomposição atribuídos aos microrganismos heterotróficos (Van Berger et al., 1997; Wiesenberg et al., 2004).

O comprimento médio de cadeia (CMC) variou de 17 a 23 C, decrescendo da fração mais recente da serapilheira para a fração mais decomposta (LV) (Tabela 2.3). Isso deve-se a quebra parcial das cadeias pela atividade dos organismos decompositores (Strauss et al., 2015). O ICP nessas amostras variou de 1,8 a 2,9 e seguiu a mesma tendência observada para o CMC, o que também é devido ao enriquecimento relativo dos fragmentos pares (originados ou transformados pela atividade microbiana) durante a decomposição (Tabela 2.3). Por sua vez, a relação C/L aumentou da fração mais nova da liteira para a fração mais decomposta, evidenciando o enriquecimento relativo dos compostos menores durante a decomposição (Van bergen et al., 1997; Wiesenberg et al., 2004).

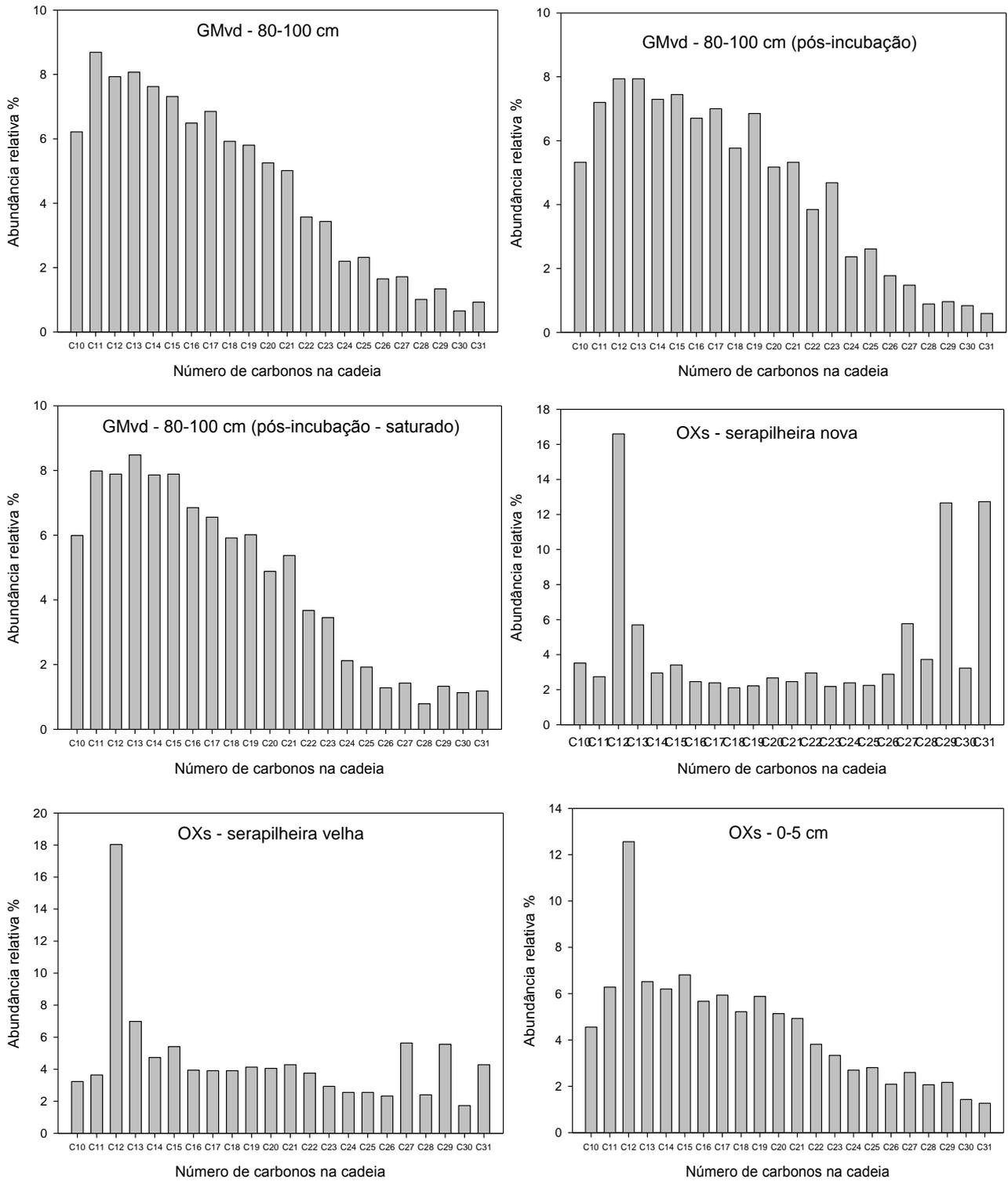
Em LBa foi possível identificar a série de n-alcenos apenas nas camadas de 0-5 cm e de 30-40 cm, ou seja, limites que definem o horizonte A húmico (Tabela 2.3 e Figura 2.10). Antes da realização do experimento de incubação, o perfil de n-alcenos nessas duas camadas também apresentou um perfil de distribuição bimodal, semelhante ao observado na serapilheira. Esse resultado confirma a entrada desses compostos, provenientes da floresta, na estrutura da MOS. Entretanto, os valores de CMC e ICP e relação C/L evidenciaram o maior grau de alteração dos lipídeos quando comparado à



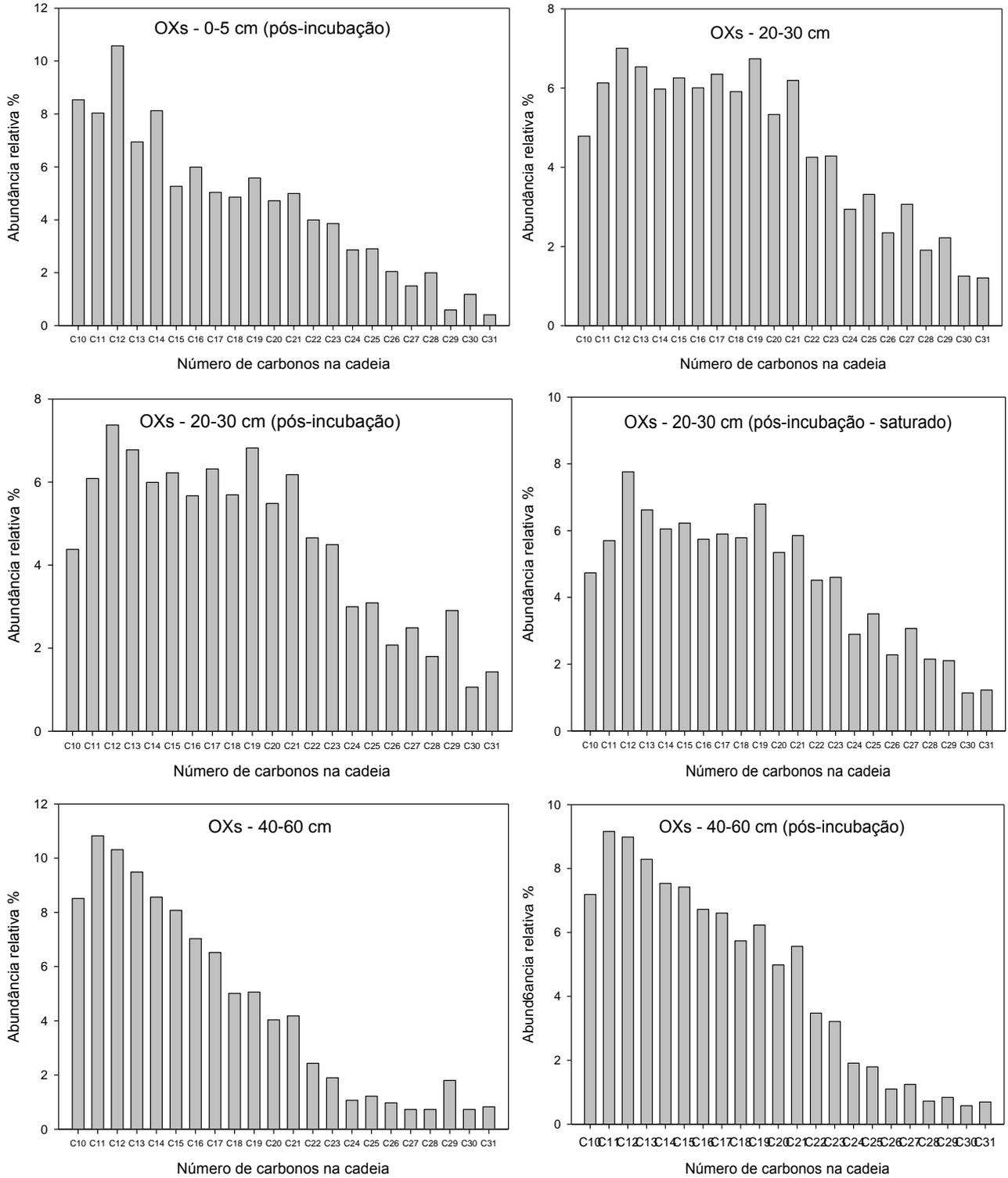
**Figura 2.10.** Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-alcenos (m/z 57) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação.



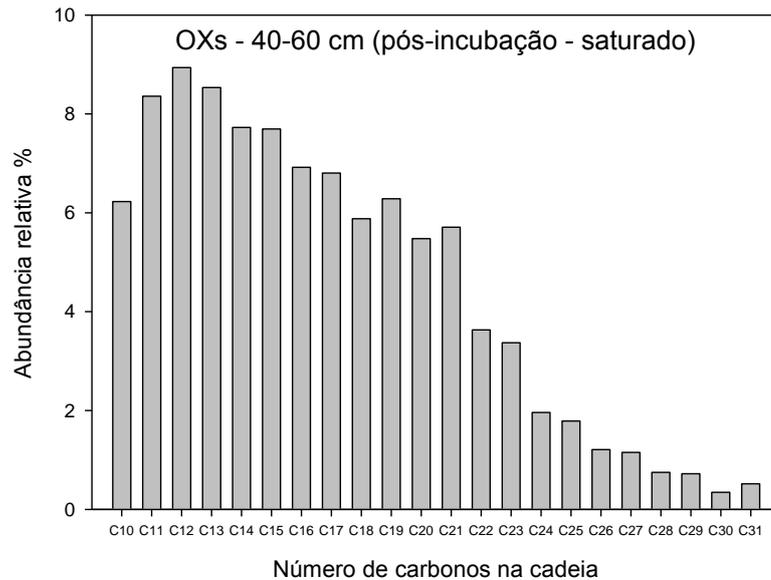
**Figura 2.10 (continuação).** Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-alcenos ( $m/z$  57) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação.



**Figura 2.10 (continuação).** Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-alcenos (m/z 57) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação.



**Figura 2.10 (continuação).** Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-alcenos (m/z 57) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação.



**Figura 2.10 (continuação).** Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-alcanos (m/z 57) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação.

liteira. Após a incubação foi observada uma alteração na distribuição da série, passando de bimodal para unimodal e com maiores intensidade na região referente aos n-alcanos curtos (Figura 2.10). Da mesma forma, foi observado um decréscimo do CMC e do ICP, assim como um aumento da relação C/L, o que confirma a decomposição da fração lipídica (Tabela 2.3). Embora os espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS e os pirogramas (Pi-CG/EM) tenham mostrado um enriquecimento relativo das estruturas alifáticas após a incubação, o perfil de n-alcanos mostrou uma significativa alteração qualitativa dessas estruturas, em um curto intervalo de tempo. Essa rápida alteração do material suporta o menor  $\text{TMR}_2$  e o  $t_{1/2}$  do C do horizonte A em relação ao horizonte subsuperficial, conforme já apresentado e discutido anteriormente.

Diferente do que foi observado em LBa, o perfil de n-alcanos dos horizontes de GMvd e OXs apresentou distribuição unimodal e com maior abundância dos compostos curtos, diferente do observado na serapilheira (Figura 2.10). Como já comentado anteriormente, o enriquecimento relativo dos n-alcanos curtos ( $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{23}$ ) deve-se a processos de quebra das estruturas longas e ímpares, que são sintetizadas pelo metabolismo dos autotróficos superiores (Nelson & Cox, 2002; Strauss et al., 2015). Essas quebras são normalmente promovidas pelo microrganismos que visam a obtenção de

energia e a utilização do C no desenvolvimento celular. Por outro lado, as quebras podem ser também promovidas pela ação do fogo, o que pode produzir rápido enriquecimento dos n-alcenos curtos, assim como alterações expressivas na paridade das cadeias (Almendros et al., 1988; González-Perez et al., 2004; De La Rosa et al., 2012). É possível que a transição abrupta entre o perfil da série homóloga da serapilheira, e das camadas superficiais dos dois solos, seja resultado de incêndios no passado, conforme sugerem os dados de  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS.

Assim como em LBa, após incubação, as amostras do horizonte superficial de GMvd e OXs também apresentaram um decréscimo do CMC e do ICP, bem como um aumento da razão C/L (Tabela 2.3). Comportamento semelhante também foi observado na camada de 20-30 cm de GMvd. Entretanto, o decréscimo do CMC nessas profundidades desses solos não foi tão intenso quanto o verificado em LBa (Tabela 2.3). Isso deve-se, possivelmente, à duas condições: i) maior taxa de degradação de lipídeos em solos aeróbicos, e; ii) o possível efeito do fogo na quebra desse material em GMvd e OXs já haveria promovido grande parte da alteração dessa fração da MOS.

Em subsuperfície de GMvd e OXs não houve alteração do perfil de n-alcenos após a incubação das amostras, o mesmo foi observado no ensaio comparativo entre as amostras de 40-60 e 80-100 cm de GMvd e de 20-30 e 40-60 cm de OXs, sob condições de completa saturação com água e em condições de 60% da CC (Tabela 2.3). Esse resultado corrobora a maior estabilidade dos estoques de C dos horizontes subsuperficiais desses solos.

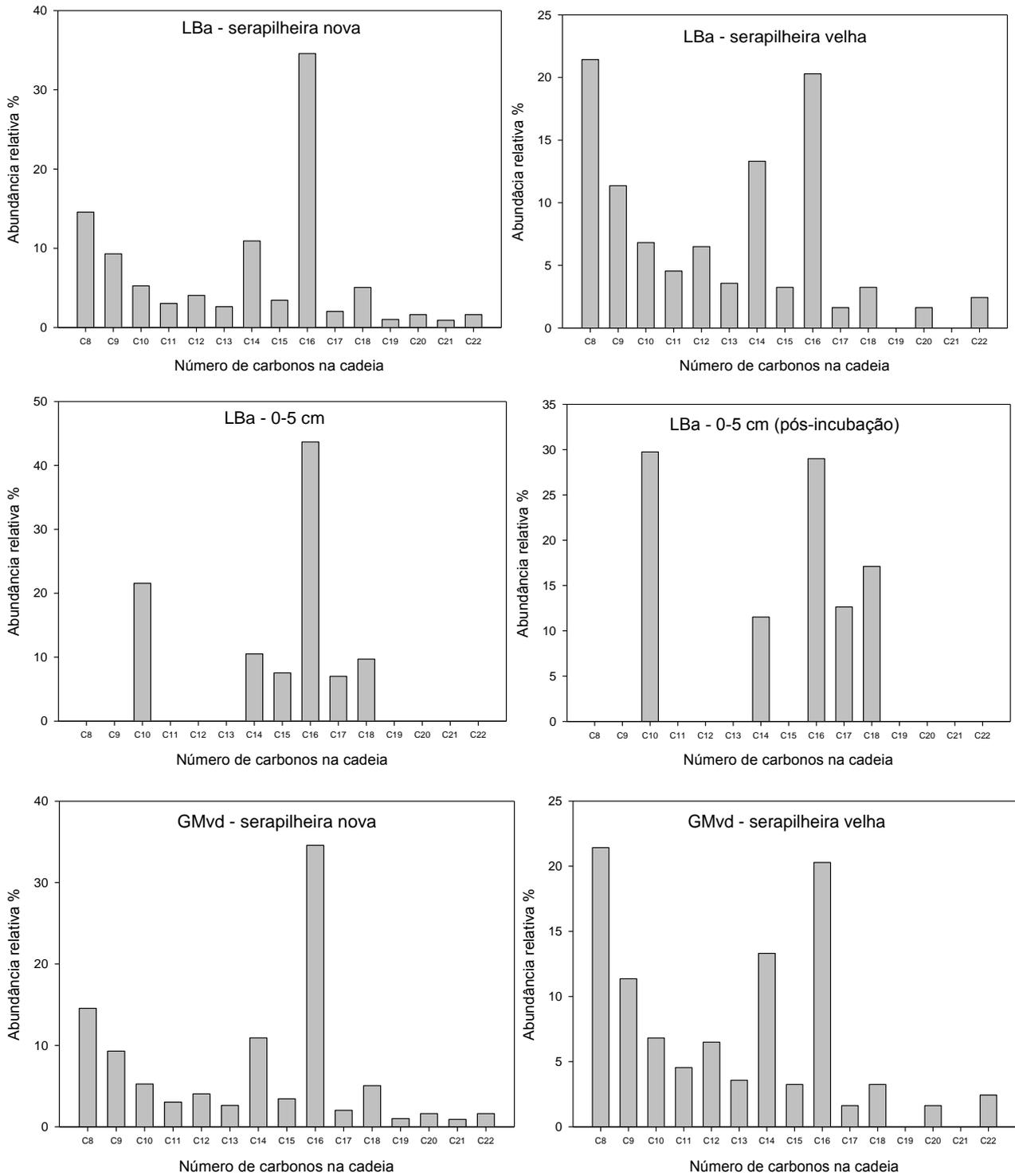
Sob condições aeróbicas a degradação da fração lipídica (alcenos e alcenos) pode ocorrer, possivelmente, em duas diferentes etapas, sendo essas: i) alteração qualitativa da cadeia - diminuição do número médio de carbonos da estrutura, possibilitando um enriquecimento relativo dos fragmentos menores e; ii) funcionalização dos fragmentos menores, conversão de alcenos e alcenos a outros compostos e posterior mineralização. Sendo assim, o tempo de incubação utilizado para o ensaio de mineralização (105 dias) pode não ter sido suficiente para atingir a segunda etapa de degradação. Isso pode explicar a diferença entre o comportamento observado para a relação C-alquil/C-carboxil, que aumentou, e para o CMC, que diminuiu após a

incubação. Da mesma forma, essa hipótese corrobora o aumento da proporção de C-alquil e de lipídeos após incubação, uma vez que, durante a primeira etapa, apenas alterações de caráter mais qualitativo ocorreriam nas cadeias alifáticas, não havendo perda no conteúdo dessas estruturas.

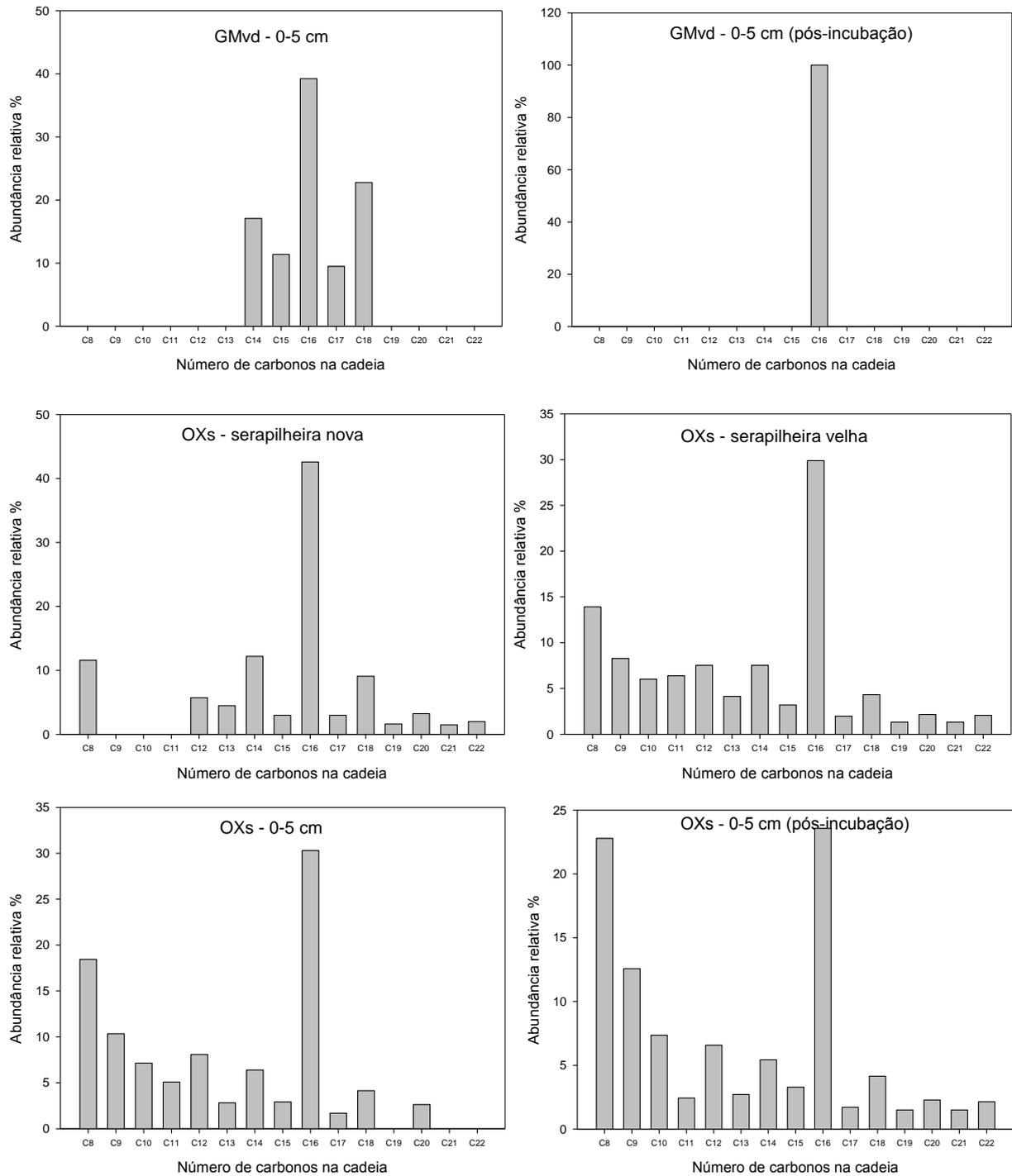
Em geral, a série homóloga de n-ácidos graxos ( $C_8 - C_{22}$ ) apresentou, nas amostras onde esses compostos foram detectados, um padrão de distribuição bimodal com intensidade máxima em  $C_{16}$  e uma forte predominância dos compostos pares sobre ímpares em todas as amostras (Figura 2.11 e Tabela 2.3). A distribuição de n-ácidos graxos das amostras de serapilheira solo foi dominada pelas estruturas  $C_8$  e  $C_{16}$ . Por sua vez, as amostras de LBa e GMvd apresentaram predomínio dos compostos  $C_{10}$  e  $C_{16}$ , ao passo que em OXs foi observada elevada proporção dos compostos  $C_8$  e  $C_{16}$  (Figura 2.11). Juntos, os dois compostos mais intensos de cada amostra representaram de 30 a 50 % da abundância total da série homóloga no cromatograma (Figura 2.11). O perfil de n-ácidos graxos também apresentou maior diversidade de compostos na serapilheira do que no solo, onde em alguns horizontes apenas poucas estruturas foram detectadas, o que deve-se à degradação dessa fração pelos microrganismos.

De forma geral, os n-ácidos graxos pares, principalmente o  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  e  $C_{18}$ , são reconhecidos biomarcadores provenientes de vegetação (Nelson & Nox, 2002; Strauss et al., 2015) e a sua detecção na MOS confirma a contribuição desses grupos à estrutura.

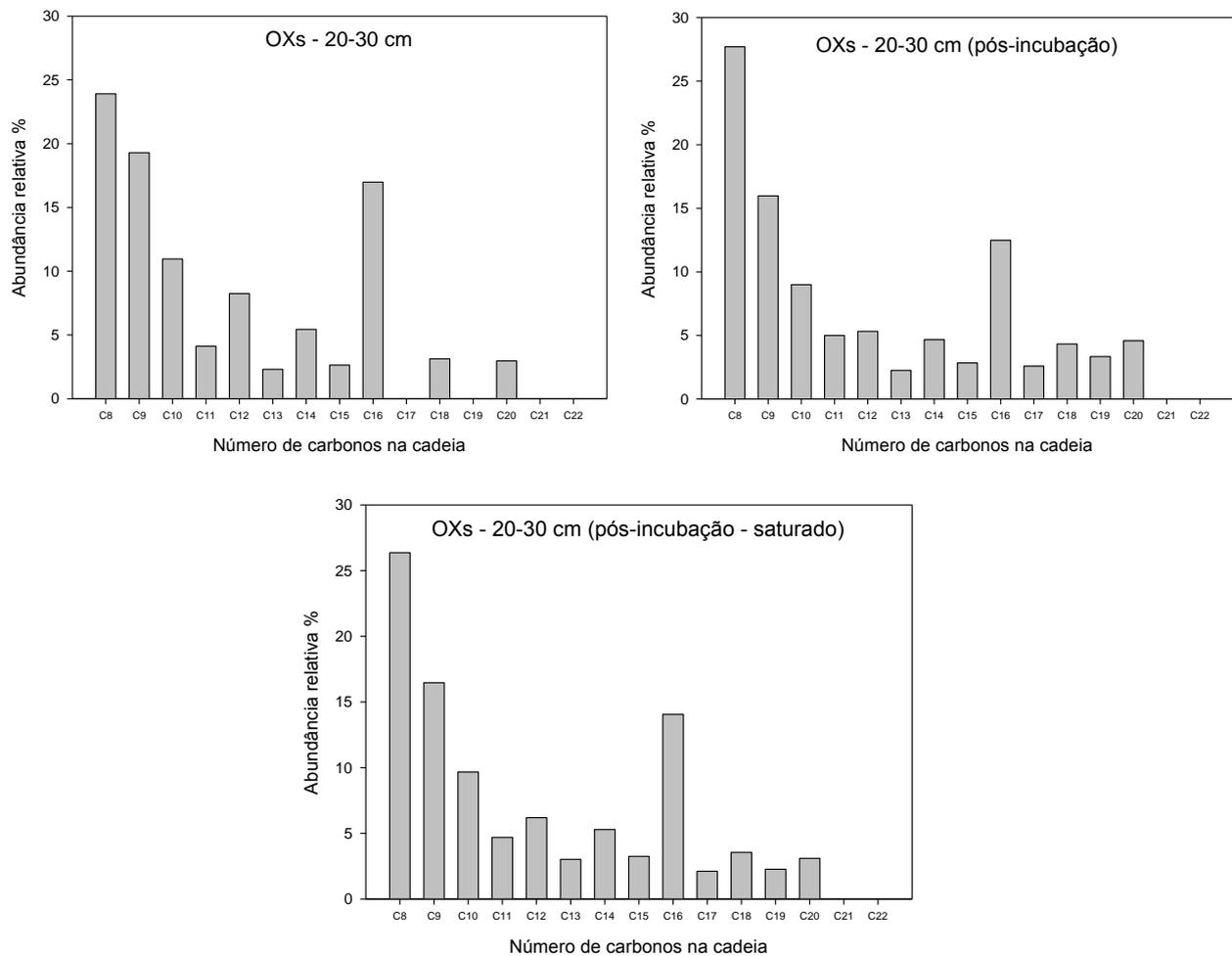
Após a incubação foi observado um aumento relativo do composto  $C_{10}$  em LBa 0-5 cm, e de  $C_8$  em OXs (0-5 e 20-30 cm) proporcional ao decréscimo da abundância de  $C_{16}$ , e uma tendência de decréscimo do CMC. Esse comportamento foi similar ao observado para os n-alcenos durante a decomposição (Figura 2.10 e Tabela 2.3). Em GMvd (0-5 cm), após a incubação, apenas o composto  $C_{16}$  foi detectado. O aumento de n-ácidos graxos de cadeia curta após a incubação e sua ausência em profundidade confirma a rápida degradação desse tipo de compostos em solos, mesmo sob condições hidromórficas.



**Figura 2.11.** Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-ácidos graxos ( $m/z$  73) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação.



**Figura 2.11 (continuação).** Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-ácidos graxos ( $m/z$  73) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação.



**Figura 2.11 (continuação).** Distribuição e abundância relativa da série homóloga de n-ácidos graxos ( $m/z$  73) das amostras de serapilheira e solo antes e depois do ensaio de incubação.

## 5.4 Conclusões

Nesse trabalho nós determinamos os estoques de C e N, a estabilidade desses estoques e a dinâmica da MOS em três diferentes classes de solo com horizontes húmicos e hísticos de uma topossequência sob floresta natural no sul do Brasil.

A APA do Iraí possui um grande reservatório de C e N, que pode ser considerado como uma referência fisiográfica para a orientação da política do zoneamento ecológico econômico na região. O enriquecimento de C na topossequência cresceu das posições mais oxidantes para as condições aluviais. As diferenças observadas no teor e na composição química da MOS

foram definidas pelas características de cada perfil, e, sobretudo, pelo tipo de regime hídrico.

A quantidade de C armazenada em subsuperfície (camadas abaixo de 20 cm) representa aproximadamente 70% do total, e a estabilidade desses estoques é expressivamente maior quando comparada à superfície. Dessa forma, a preservação dos solos de planície aluvial e terço inferior da encosta é essencial para a manutenção do C em profundidade, pois sua drenagem para destinação à outras atividades poderia implicar em uma redução progressiva do teor de MOS.

Os compostos alifáticos e aromáticos da MOS tendem a ser mais preservados, devido ao mecanismo de recalcitrância bioquímica e à composição mais hidrofóbica da fração lipídica. Entretanto, em superfície, embora a proporção de alifáticos não tenha diminuído, a fração lipídica sofreu uma expressiva alteração qualitativa após a incubação, apresentando decréscimo do tamanho das cadeias e maior proporção de fragmentos de origem microbiana. Isso sugere que a degradação dos lipídeos apresenta uma etapa de alteração mais qualitativa, seguida por uma segunda etapa onde ocorrem os processos de funcionalização e de mineralização das estruturas.

## **6. CAPITULO 3. MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS DE ALTITUDE DO SUBTRÓPICO BRASILEIRO: COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTABILIDADE DE AGREGADOS**

### **6.1 Introdução**

A estabilidade dos agregados é um dos fatores mais importantes na conservação do solo e na manutenção de suas características e funcionalidades ambientais. A agregação afeta a capacidade do solo em estocar e estabilizar C no perfil (Six et al., 2004; Kodesova et al., 2008) e sobre o armazenamento e a distribuição de água na paisagem (Scherr et al., 2011; Schmidt et al., 2011; Berhe & Kleber, 2013). Além disso, quanto mais alto for o nível de estabilidade estrutural do solo maior será sua resistência contra os agentes erosivos e à compactação do solo (Schmidt et al., 2011; Novara et al., 2012; Berhe & Kleber, 2013; Chaplot & Cooper, 2015).

A estabilidade de agregados é definida por diversas características intrínsecas do solo. Em perfis com baixos teores de MOS, os principais agentes da agregação são os óxidos de Fe e Al de baixa e de alta cristalinidade. Esse efeito de estabilização vêm sendo atribuído a sua elevada capacidade de cimentação estrutural, sendo um tema vastamente explorado pela literatura (Goldberg et al., 1988; Seta & Karathanasis, 1995; Dick & Schwertmann, 1996; Barthes et al., 2008; Igwe et al., de 2009). Entretanto, em solos com baixos teores de argila e de óxidos de Fe e Al, a estabilidade da agregação está relacionada com a MOS (Six et al., 2002).

A relação entre o teor de C e a estabilidade de agregados já foi observada em solos de clima tropical em diferentes estágios de intemperismo (Neves et al., 2006; Inda-Junior, 2007) e em diferentes solos minerais sob uso agrícola (Six et al., 1998; Chaney & Swift, 2006; Gajic et al., 2006; Li et al.,

2007). O efeito da MOS sobre a agregação tem sido tradicionalmente atribuído à formação de complexos de esfera interna entre os grupos carboxílicos e os cátions da estrutura dos minerais por meio do mecanismo de troca de ligantes (Dick et al., 2009; Chorover & Amistadi, 2001; Mikutta et al., 2011). Outros tipos de interação organo-mineral são também propostos, tais como as interações hidrofóbicas, interações entre estruturas O-alquílicas e hidroxilas de superfície, pontes catiônicas, troca aniônica e catiônica, ligações de H e interações de Van der Waals (Stumm, 1992; Dick et al., 2009), que atuam na agregação. Entretanto, o efeito desses tipos de interação entre a MOS e a fração mineral sobre a estabilidade de agregados ainda não foi detalhadamente investigado.

Em solos minerais o efeito positivo da MOS na agregação é usualmente relacionado ao seu teor (Six et al., 2002; Wiseman & Püttmann, 2005; Inda-Junior et al., 2007; Kdesova et al., 2009), sendo o papel de sua composição química é deixado em segundo plano.

A MOS é composta por grupos de caráter hidrofílico, tais como carboxilas, grupos nitrogenados e estruturas do tipo C-O-alquil, assim como por estruturas de caráter hidrofóbico, como as cadeias alifáticas e estruturas aromáticas. Modelos teóricos mais recentes consideram que os grupos hidrofílicos interagem diretamente com a superfície dos minerais, principalmente com os óxidos de Fe e Al, devido a sua elevada densidade de hidroxilas monocoordenadas (Krull et al., 2003; Schönig et al., 2005; Wiseman & Püttmann, 2006; Mikutta et al., 2011). Alguns trabalhos têm indicado que as interações de superfície, que ocorrem principalmente com a participação dos óxidos de Fe, se devem a estruturas mais lábeis do tipo carboidrato, e não apenas via troca de ligante com o íon carboxilato (Miltner & Zech 1998; Schönig et al., 2005).

O modelo de autoassociação da MOS (Wershaw et al., 1996; Kleber et al., 2007) propõe que as interações organo-minerais ocorrem com os grupos hidrofílicos das micelas da MOS, enquanto as cadeias alifáticas e estruturas aromáticas constituem sítios para interação hidrofóbica com outras micelas da MOS. Possivelmente, essas zonas hidrofóbicas podem auxiliar a estabilização dos agregados por meio do recobrimento de complexos e de estruturas maiores.

Devido a autoassociação da MOS, a proteção hidrofóbica pode ser um mecanismo muito importante em solos que acumulam naturalmente C, como é o caso dos perfis húmicos e hísticos de altitude ocorrentes em zonas específicas das regiões sul e sudeste do Brasil. Esses solos desempenham importante função na imobilização do C atmosférico (Campos et al., 2012), na regulação climática e dos fluxos hidrológicos regionais (Rieley et al., 2008), na retenção de água no perfil e na atuação como filtro ambiental (Kadlec & Wallace, 2009), sendo a agregação essencial para o cumprimento dessas funções.

Esses perfis com altos teores de C, sob vegetação natural e sem ação antrópica, constituem um ambiente interessante para se investigar os fatores relacionados à MOS que controlam a estabilidade estrutural, uma vez que os mecanismos de estabilização já atingiram seu estado de equilíbrio. Estudos que visem relacionar a composição química da MOS à estabilidade de agregados nesse tipo de ambiente são escassos, e apresentam potencial para contribuir para o conhecimento sobre os mecanismos nos quais os compostos orgânicos atuam no fenômeno da agregação. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi investigar os mecanismos de estabilidade de agregados relacionados com a composição química da MOS em perfis de solos com horizontes húmicos e hísticos em uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista no sul do Brasil.

## **6.2 Material e Métodos**

### **6.2.1 Caracterização da área de estudo, coleta e preparo da amostras**

A amostragem foi realizada em uma topossequência característica sob Floresta Ombrófila Mista (mata perenifólia de araucárias) na bacia sedimentar de Curitiba no primeiro planalto paranaense, município de Pinhais / PR - microbacia do Rio Canguiri no interior da área de proteção ambiental do reservatório hídrico do Iraí - APA do Iraí. Informações sobre a localização dos perfis encontram-se na Figura 2.1 (Capítulo 2).

Os solos amostrados são desenvolvidos de rochas sedimentares Argilitos e depósitos Arcosianos da Formação Guabirotuba, originados no Cenozóico - com idades que vão do Mioceno ao Pleistoceno (Salamuni & Stellfeld, 2001; Salamuni et al., 2004). Segundo Köppen, o clima foi classificado como Cfb - subtropical úmido com inverno frio rigoroso e verão ameno, com precipitação média anual de 1500 a 1600 mm e temperatura média de 19,1 °C (Maack, 2002). Na região ocorre um padrão sub-dendrítico de drenagem e as encostas apresentam declividade ondulada a forte-ondulada em feição de rampa convexa divergente, sendo que as declividades são amenizadas no topo e na entrada da planície aluvial, onde ocorre um relevo plano a suave ondulado.

Foram selecionados três sítios de amostragem sob três distintas classes de solo: i) Latossolo Bruno Alumínico rúbrico (LBa) - altitude de 951 m (25°24'38"S e 49°7'34"O); ii) Gleissolo Melânico Ta Distrófico organossólico (GMvd) - altitude de 918 m (25°24'39"S e 49°7'17"O); iii) Organossolo Háptico Sáprico típico (OXs) - altitude de 913 m (25°24'40"S e 49°7'13"O). As posições dos perfis na paisagem correspondem respectivamente ao topo e terço superior da encosta (sítio não hidromórfico); terço inferior (sítio semi hidromórfico - hidromorfismo em subsuperfície) e planície aluvial (sítio hidromórfico - lençol freático em superfície em um curto período no ano) (Figura 1). Em cada sítio foram abertas três trincheiras, com distância aproximada de 15 metros entre cada, e diferentes camadas foram amostradas, caracterizando uma amostragem em triplicata por tipo de solo.

Para fins de caracterização foram determinados, no momento da coleta, o pH do solo em água destilada. Em LBa os valores de pH variaram de 4,0 a 4,9 . Em GMvd os mesmos atributos variaram de 4,5 a 4,9 e em OXs de 3,7 a 4,0.

Monólitos indeformados, em replicatas de aproximadamente 2 dm<sup>3</sup>, foram manualmente e gentilmente destorroadas, ainda com a umidade de campo, até passarem por peneira de malha de 9,51 mm. Após secagem ao ar as amostras foram separadas em diferentes classes de agregados, por meio de peneiras de 4,00; 2,00; 1,00 e 0,25 mm. As classes foram devidamente pesadas e acondicionadas em potes plásticos.

### **6.2.2 Determinação do teor de carbono orgânico e nitrogênio**

O teor de C e N foi determinado por combustão seca em analisador elementar "Variol EI" nas amostras de solo inteiro, moídas e peneiradas em malha de 0,2 mm.

### **6.2.3 Desmineralização das amostras com solução de HF 10% (v/v)**

A desmineralização das amostras foi realizada segundo Gonçalves et al. (2003). Aproximadamente 1 g de material, exatamente pesado, foi tratado com 30 mL de solução de HF 10 % (v/v). As amostras foram agitadas manualmente por 30 segundos, sucedendo-se à agitação mecânica horizontal por 2 horas. O material foi centrifugado (10 minutos - força centrífuga relativa = 1050) e o sobrenadante descartado. O procedimento foi repetido oito vezes. Ao final do procedimento, o resíduo sólido contendo a matéria orgânica concentrada ( $MOS_{HF}$ ) foi lavado três vezes com água destilada e secado em estufa a 50 °C.

### **6.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As amostras de  $MOS_{HF}$  foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu 8300), em pastilhas de KBr (1:100), empregando-se 32 "scans" e uma resolução de 4  $cm^{-1}$  no intervalo espectral de 4000 a 400  $cm^{-1}$ .

A atribuição das bandas de absorção foi realizada segundo Farmer (1974) e Tan (1996). A partir dos espectros de FTIR foi calculado o índice de aromaticidade (IA) (Chefetz et al., 1996), em que  $I_{C=C}$  é a intensidade de absorção em torno de 1.630  $cm^{-1}$  e  $I_{C-H}$  é a intensidade de absorção em torno de 2.920  $cm^{-1}$ , após estabelecida a linha de base entre 1800 e 1500  $cm^{-1}$  e entre 3000 e 2800  $cm^{-1}$ .

As intensidades relativas (IR) das principais bandas de absorção foram calculadas segundo Gerzabek et al. (2006), a partir da divisão da

intensidade corrigida de um dado pico (2950, 1710, 1630, 1540, 1430, 1250 e 1075  $\text{cm}^{-1}$ ) pela soma das intensidades de todos os picos e multiplicada por 100%. Os parâmetros para a determinação das intensidades dos picos foram base1/pico/base2 ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3000/2950/2800; 1800/1710/1500; 1800/1630/1500; 1800/1540/1500; 1500/1430/900; 1500/1250/900 e 1500/1075/900.

### **6.2.5 Determinação da estabilidade de agregados e do teor de argila dispersa por meio da aplicação de energia de ultrassom**

Para a avaliação da estabilidade de agregados do solo à aplicação de energia de ultrassom, aproximadamente 10 g de solo, exatamente pesados, foram recompostos a partir das proporções de massa de cada classe de agregado na amostra inteira. As alíquotas de solo foram umedecidas por capilaridade e deixadas em repouso por 24 horas.

Essas amostras foram colocadas em tubos de vidro de centrifuga de 100 mL, onde foram adicionados 80 mL de água deionizada, sendo a massa de solo convertida em volume por meio da densidade de partícula. A densidade de partícula (apêndice 4) foi determinada segundo EMBRAPA (1997).

Posteriormente, a suspensão contendo o solo e água deionizada foi submetida a níveis crescentes de energia de ultra-som (0, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1500  $\text{J mL}^{-1}$ ) em equipamento Vibracel VCX 700 previamente calibrado conforme o método descrito por Christensen (1992).

A concentração de argila dispersa após a aplicação de cada nível de energia foi determinada pelo método da pipeta (Gee & Bauder, 1986). Os dados de argila dispersa em função do nível de energia aplicado foram ajustados à equação  $y = a(1 - e^{-bx})$ , onde  $y$  é a concentração de argila dispersa e " $x$ " o nível de energia. Esse modelo exponencial admite que a taxa de dispersão da argila é decrescente e que o teor de argila dispersa tende para o máximo, representado pelo parâmetro " $a$ " da função, quando a quantidade de energia de ultra-som aplicada (variável " $x$ ") tende ao infinito. A energia para dispersão total ( $E_{\text{max}}$ ) dos agregados foi assumida como sendo aquela necessária para obter um teor de argila dispersa equivalente a 99% do valor do parâmetro " $a$ ". Esse nível de energia, para cada amostra, foi considerado como um indicador de estabilidade dos agregados.

### **6.2.6 Determinação da capacidade de retenção de água do solo em amostras deformadas**

A capacidade de retenção de água (CRA) foi determinada para fins de correlação com a composição química da MOS, no sentido de se identificar variações no grau de hidrofobicidade do material devido aos grupos hidrofóbicos da estrutura. Esses resultados foram utilizados de forma a suportar o efeito da composição da MOS sobre a estabilidade dos agregados.

Aproximadamente 10 g de solo, exatamente pesados, foi recomposto a partir das proporções de massa de cada classe de agregado nas amostras inteiras de solo. Essas amostras foram moídas e passadas por peneira de malha de 2 mm, obtendo-se assim terra fina seca ao ar (TFSA). O solo foi colocado sobre papel filtro acondicionado em funil de vidro e montado sobre frasco coletor previamente pesado.

Em seguida foram adicionados, em pequenas porções, cerca de 100 g de água destilada (previamente pesada em balança analítica) na amostra, o funil foi coberto com filme plástico para se evitar perdas de água por evaporação. A amostra úmida foi deixada em repouso durante 12 horas. Após esse período, o frasco coletor foi pesado, sendo a CRA determinada pelo quociente entre a massa de água retida e a massa de solo seco.

### **6.2.7 Tratamento dos dados**

Os resultados foram primeiramente submetidos à análise descritiva de desvio padrão para verificar-se a variabilidade natural das unidades amostrais (considerando-se as três replicatas de campo). Após verificar-se que, em geral, a variabilidade natural do conjunto amostral é baixa (dados apresentados posteriormente), as médias das variáveis foram submetidas à análise multivariada. Para suportar os estudos multivariados também foram aplicadas regressões lineares simples.

A análise multivariada foi dividida em duas partes e, para isso, foram utilizados os softwares: i) MULTIV (versão beta 309 para Windows); ii) Statística v.7.0 (Statsoft, 2005) e; iii) BioEstat (versão 5.0). A primeira etapa da

análise teve por objetivo verificar a distribuição numérica das variáveis estudadas e a existência de agrupamentos entre unidades amostrais, para se avaliar a necessidade de tratamento do conjunto amostral em forma de grupos separados. Para isso foi utilizado o método de componentes principais (PCA). A matriz de dados, envolvendo todas as variáveis estudadas (químicas e físicas de solo e variáveis de MOS), foi submetida a uma transformação vetorial dentro de variáveis, por meio de uma padronização pela dispersão, sendo a correlação escolhida como medida de semelhança.

Após esse procedimento, foi verificada a estabilidade do diagrama de dispersão por meio da análise de "bootstrap" e, após confirmada a sua estabilidade, o análise de agrupamentos por cluster foi aplicado. A estabilidade dos grupos foi avaliada pela reaplicação do teste de "bootstrap", considerando-se uma significância de 5% ( $p < 0,05$ ). Conforme será apresentado posteriormente, cada um dos três solos do estudo foi considerado um grupo distinto, e por isso foi tratado separadamente na segunda etapa do estudo multivariado.

A segunda etapa teve o objetivo de se avaliar somente o efeito da composição química da MOS sobre a estabilidade dos agregados do solo, e por isso foi aplicada a análise de correlação canônica (ACC). A vantagem dessa técnica é a sua capacidade de identificar as associações mais fortes existentes entre dois conjuntos de variáveis simultaneamente, em vez de calcular apenas correlações simples entre pares (Gittins, 1985, Recio-Vazquez, 2014). Para se obter resultados confiáveis com esse técnica é necessário um número menor de variáveis do que de unidades amostrais.

Como o teor de C orgânico do solo se correlacionou com a estabilidade de agregados (resultados apresentados e discutidos posteriormente), foram escolhidas como matriz de variáveis preditoras somente as IR dos grupos da MOS identificados por FTIR e, como matriz de variáveis preditas, os valores de  $E_{max}$ .

Os modelos examinados foram construídos a partir de duas matrizes de dados, e produziram duas variáveis canônicas: uma composta por uma combinação linear das IR dos grupos da MOS e outra consistindo de combinação linear dos valores de  $E_{max}$ . Dessa forma, para cada solo foi obtida

uma função canônica que descreve a estabilidade de agregados por meio dos grupos da MOS.

Após esse procedimento, os valores das IR dos grupos da MOS, para cada solo, foram substituídos na função canônica determinada e os valores obtidos foram correlacionados com os valores originais de  $E_{max}$ . O propósito desse procedimento foi o de se avaliar o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a significância da regressão entre a função canônica e a estabilidade de agregados.

Como procedimento final foram analisadas o coeficiente de correlação simples ( $r$ ) e a significância da intensidade relativa de cada grupo da MOS com cada função canônica, separadamente. Esse procedimento teve por finalidade identificar os grupamentos químicos mais importantes no estabelecimento da função canônica e ranquear os grupos de acordo com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) observado e com sua significância.

### **6.3 Resultados e Discussão**

#### **6.3.1 Teor de C e N**

A dinâmica da MOS nas três distintas classes de solo são discutidas em maiores detalhes no Capítulo 2. Entretanto, será aqui realizada uma breve apresentação e discussão dos dados de C e N nos perfis amostrados.

O teor de C variou de 0,9 a 176,2 g kg<sup>-1</sup> e o de N de 0,1 a 11,1 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 3.1) e ambos os atributos decresceram na ordem OXs > GMvd > LBa. Em OXs o teor de C de todas as camadas encontram-se acima do limite de 80 g kg<sup>-1</sup>, confirmando a ocorrência de horizontes hísticos nesse perfil. Em GMvd o teor de C oscilou de 67,4 a 90 g kg<sup>-1</sup> o que implica na ocorrência de camadas húmicas na maior parte do perfil, e de uma camada hística na profundidade de 80-100 cm. Esses resultados indicam que GMvd é um perfil de transição entre os solos minerais da encosta e os solos orgânicos da planície.

Em LBa o teor de C variou de 0,9 a 56 g kg<sup>-1</sup>, decrescendo progressivamente em subsuperfície. Até a profundidade de 40 cm os atributos teor de C, espessura do horizonte, cor e saturação de bases caracterizam horizonte superficial como A húmico. As camadas subjacentes ao A húmico

são referentes aos horizontes minerais Bw e C, onde, como esperado, os teores de C e N foram inferiores ao do horizonte A húmico (Tabela 3.1). O incremento nos teores de C do topo da vertente para a planície confirma o gradiente de transformação de horizontes húmicos em horizontes hísticos, com o aumento da saturação hídrica do relevo.

A relação C/N foi, em geral, superior em GMvd (17 a 24), seguido por OXs (15 a 19) e por LBa (6 a 18) (Tabela 3.1). A tendência de variação em profundidade observada nos três perfis sugere diferente dinâmica da MOS nos respectivos ambientes. Em LBa a relação C/N aumenta até 60 cm, atingindo o valor de 18, e depois decresce em profundidade até C/N = 6 na camada de 160-180 cm. Em GMvd a relação C/N é em média maior do que nos outros dois solos e não apresenta tendência de variação. Já em OXs a relação C/N tende a aumentar em profundidade, indicando enriquecimento relativo das estruturas nitrogenadas em superfície. Essa diferença está provavelmente relacionada com as alterações no regime hídrico nas diferentes posições na paisagem, havendo maior limitação à decomposição da MOS nos terrenos hidromórficos e semi hidromórficos do que em relação as condições mais oxidantes que predominam nos terrenos mais elevados.

### 6.3.2 Composição química da MOS por FTIR

As amostras de MOS<sub>HF</sub> apresentaram o mesmo padrão de espectro de FTIR e na Figura 3.1 constam os espectros do perfil GMvd como exemplo. As principais bandas de absorção observadas nos espectros foram: 3420 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento O-H em ligação de H; duas bandas em 2950 e 2840 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao estiramento C-H de alifáticos; 1710 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento C=O de carboxila; 1630 cm<sup>-1</sup>, atribuída à vibração C=C de grupos aromáticos; 1540 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação N-H e ao estiramento C=N; 1245 cm<sup>-1</sup>, devido ao estiramento C-O e à deformação OH do grupo carboxílico e 1075 cm<sup>-1</sup>, atribuída à ligação C-O de alcoóis primários e secundários - no estudo da MOS essa função orgânica é considerada como parte integrante das estruturas do tipo carboidratos (C-O-alquil).

**Tabela 3.1.** Teor de C e N e intensidades relativas dos espectros de FTIR, índice de aromaticidade e capacidade de retenção de água das camadas de três solos de uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista.

LBa	C <sup>1</sup> g kg <sup>-1</sup>	N <sup>1</sup> g kg <sup>-1</sup>	C/N <sup>1</sup>	Intensidades relativas do FTIR						IA	CRA g g <sup>-1</sup>	
				IR <sub>2950-2840</sub>	IR <sub>1710</sub>	IR <sub>1630</sub>	IR <sub>1540</sub>	IR <sub>1430-1360</sub>	IR <sub>1250</sub>			IR <sub>1075</sub>
0-5 cm	54,2 ±2,2	3,8 ±2,2	14	12,3	20,0	22,7	6,8	4,5	5,8	27,9	1,8	0,43 ±0,01
5-10 cm	39,2 ±2,3	2,8 ±2,3	14	11,1	20,3	27,7	10,4	4,6	6,1	19,8	2,5	0,42 ±0,02
10-15 cm	34,4 ±1,6	2,4 ±1,6	15	10,7	21,6	27,6	7,7	8,3	8,3	15,8	2,6	0,41 ±0,09
15-20 cm	32,4 ±1	2,2 ±1	15	8,3	22,4	28,7	7,5	10,4	10,0	12,7	3,5	0,42 ±0,03
20-30 cm	29,6 ±0,7	1,8 ±0,7	16	8,3	22,2	27,7	6,0	9,4	9,3	17,1	3,3	0,42 ±0,01
30-40 cm	24,6 ±0,2	1,9 ±0,2	13	7,7	21,9	26,0	8,2	9,1	11,2	15,9	3,4	0,41 ±0,02
40-60 cm	17,4 ±0,1	0,9 ±0,1	18	6,8	22,2	28,7	8,4	11,9	8,9	13,1	4,2	0,41 ±0,01
60-80 cm	8,9 ±0,6	0,6 ±0,6	15	6,4	17,5	32,3	11,6	6,1	11,7	14,4	5,0	0,50 ±0,01
80-100 cm	8,2 ±0,3	0,8 ±0,3	10	6,0	18,7	35,0	11,5	10,5	6,3	12,0	5,8	0,48 ±0,01
100-120 cm	4,4 ±0	0,4 ±0	12	5,2	19,5	40,7	12,4	9,6	5,3	7,3	7,8	0,50 ±0,07
120-140 cm	2,2 ±0,5	0,2 ±0,5	11	3,8	25,5	49,8	12,1	3,1	3,2	2,5	13,1	0,40 ±0,01
140-160 cm	1,6 ±0,1	0,2 ±0,1	8	3,2	22,9	51,4	11,1	6,7	3,0	1,7	16,1	0,40 ±0,01
160-180 cm	0,9 ±0,1	0,1 ±0,1	6	1,2	24,3	55,9	12,2	3,7	1,3	1,4	46,6	0,41 ±0,02

GMvd	C g kg <sup>-1</sup>	N g kg <sup>-1</sup>	C/N	Intensidades relativas do FTIR						IA	CRA g g <sup>-1</sup>	
				IR <sub>2950-2840</sub>	IR <sub>1710</sub>	IR <sub>1630</sub>	IR <sub>1540</sub>	IR <sub>1430-1360</sub>	IR <sub>1250</sub>			IR <sub>1075</sub>
0-5 cm	70,4 ±4,3	3,5 ±0,1	20	4,2	10,3	44,2	2,1	8,7	19,0	11,5	10,5	1,39 ±0,04
5-10 cm	70,4 ±4,2	3,0 ±0,2	23	4,8	11,3	46,5	2,3	8,1	16,3	10,7	9,7	1,18 ±0,02
10-15 cm	79,5 ±2,9	3,7 ±0,4	21	5,5	13,1	45,8	3,1	4,5	15,3	12,7	8,3	1,33 ±0,02
15-20 cm	70,0 ±3,7	3,4 ±0,7	21	4,7	17,4	33,3	2,3	7,8	24,6	9,9	7,1	1,56 ±0,01
20-30 cm	77,2 ±5,5	3,2 ±0,2	24	7,9	27,3	31,3	2,1	4,6	14,4	12,4	4,0	1,50 ±0,01
30-40 cm	67,4 ±8,6	3,2 ±0,3	21	7,1	19,8	34,5	2,8	4,8	17,8	13,2	4,9	1,14 ±0,01
40-60 cm	67,9 ±1,4	4,0 ±0,1	17	6,4	20,7	34,3	2,9	5,0	19,6	11,1	5,4	1,24 ±0,01
60-80 cm	74,3 ±3,8	4,3 ±0,3	17	7,3	15,2	40,6	2,6	5,2	17,0	12,1	5,6	1,13 ±0,01
80-100 cm	89,8 ±3,9	4,5 ±0,3	20	10,4	12,5	37,4	3,1	3,6	12,6	20,4	3,6	0,91 ±0,04

**Tabela 3.1 (continuação).** Teor de C e N e intensidades relativas dos espectros de FTIR, índice de aromaticidade e capacidade de retenção de água das camadas de três solos de uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista.

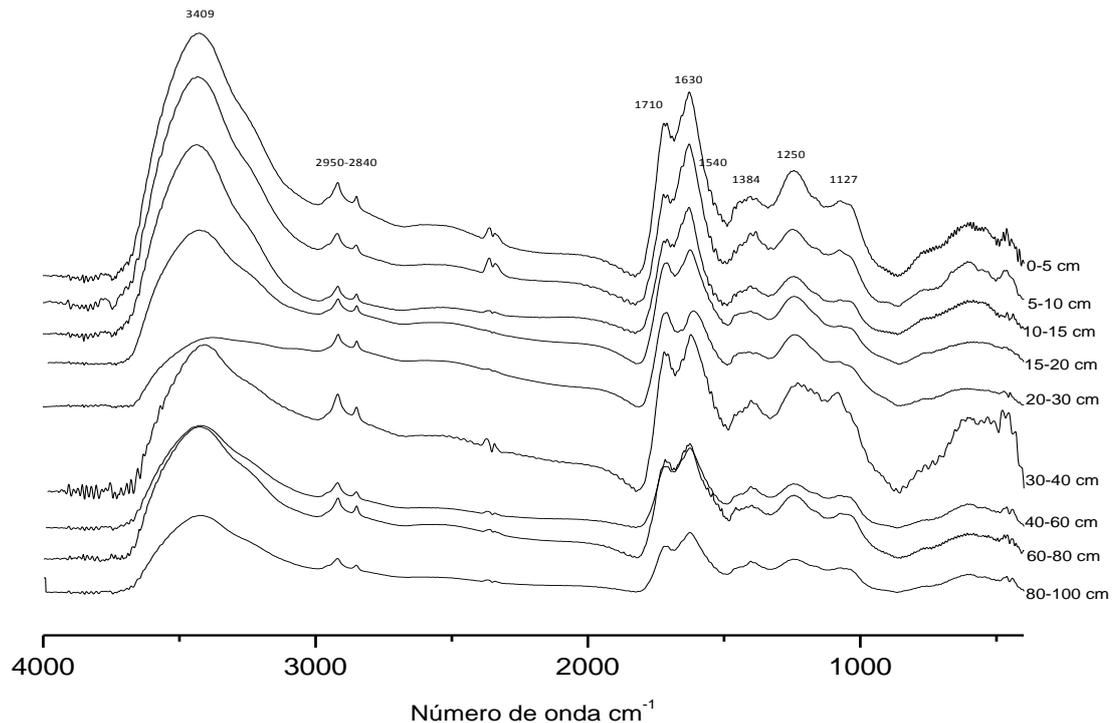
OXs	C <sup>1</sup> g kg <sup>-1</sup>	N <sup>1</sup> g kg <sup>-1</sup>	C/N <sup>1</sup>	Intensidades relativas do FTIR						IA	CRA g g <sup>-1</sup>	
				IR <sub>2950-2840</sub>	IR <sub>1710</sub>	IR <sub>1630</sub>	IR <sub>1540</sub>	IR <sub>1430-1360</sub>	IR <sub>1250</sub>			IR <sub>1075</sub>
0-5 cm	142,6 ±5,3	9,1 ±0,4	16	6,5	22,9	24,8	11,1	11,8	15,3	7,6	3,8	5,59 ±0,08
5-10 cm	168,9 ±3,7	11,1 ±0,3	15	7,5	25,0	28,5	10,0	9,5	13,5	6,0	3,8	5,02 ±0,04
10-15 cm	169,2 ±1,9	10,9 ±0,4	16	7,7	23,1	28,0	11,3	8,2	13,0	8,7	3,6	4,33 ±0,14
15-20 cm	176,2 ±2,9	10,7 ±0,2	16	8,3	21,4	23,4	10,7	12,1	16,8	7,3	2,8	3,87 ±0,07
20-30 cm	167,2 ±0,5	9,5 ±0	18	7,3	25,5	27,1	13,0	8,1	13,6	5,4	3,7	4,73 ±0,04
30-40 cm	159,3 ±2	8,6 ±0,1	19	7,4	26,2	30,4	8,9	6,9	13,8	6,4	4,1	4,67 ±0,06
40-60 cm	100,9 ±0,4	5,1 ±0	20	5,9	23,8	26,2	11,7	9,8	15,2	7,4	4,4	6,25 ±0,16

\* LBa = Latossolo Bruno Alumínico Rúbrico; GMvd = Gleissolo Melânico Ta Distrófico organossólico; OXs = Organossolo Háplico Sápico típico; IA = índice de aromaticidade; CRA = capacidade de retenção de água; <sup>1</sup> = dados de C e N apresentados e discutidos em maiores detalhes no Capítulo 2; valores seguidos por ± representam o desvio padrão entre as replicatas de campo.

A IR dos grupos alifáticos ( $IR_{2950-2840}$ ) variou de 1,2 a 12,3% (Tabela 3.1). A  $IR_{2950-2840}$  decresceu em profundidade em LBa, possivelmente pela maior contribuição dos resíduos vegetais (parte aérea e raízes) para a fração lipídica em superfície. O decréscimo dos grupos alifáticos em profundidade pode também ser relacionado à dificuldade desses grupos em percolar ao longo do perfil devido à sua hidrofobicidade. Já em GMvd a proporção de estruturas alifáticas tende a aumentar em profundidade, enquanto em OXs os valores não apresentaram uma clara tendência de variação (Tabela 3.1). Nesses dois solos, o teor de C apresentou comportamento semelhante. Esses resultados podem ser devido à estabilização de substâncias hidrofóbicas por meio do mecanismo de autoassociação da MOS após a saturação dos sítios da superfície dos minerais (Kleber et al., 2007), associado à preservação seletiva dessas estruturas em ambientes anóxicos (Buurman et al., 2006). Resultados semelhantes foram observados por  $^{13}C$  RMN PC/AMS no Capítulo 2.

A IR dos grupos aromáticos ( $IR_{1630}$ ) variou de 22,7 a 55,9%, sendo que a maior amplitude de variação foi observada em LBa (Tabela 3.1). Nesse perfil o IA variou de 1,8 a 46,6 e houve tendência de aumento em profundidade. O aumento do caráter aromático em profundidade no Latossolo pode ser atribuído a um efeito da concentração relativa pela degradação seletiva de compostos mas lábeis e pela translocação de compostos aromáticos ao longo do perfil. Esse processo é possível devido a funcionalização dos anéis, o que facilita sua percolação no perfil (Kalbitz et al., 2000). O aumento da abundância de grupos aromáticos funcionalizados em profundidade foi também observado em Cambissolos e Neossolos, desenvolvidos de rochas eruptivas do sul do Brasil (Potes et al., 2010) e em Latossolos de diferentes regiões tropicais e subtropicais (Dick et al., 2005).

Em GMvd tanto o  $IR_{1630}$  como o IA decresceram em profundidade (Tabela 3.1). A maior proporção de compostos aromáticos em superfície pode ser devido à presença dessas estruturas na vegetação, como é o caso da lignina. A translocação dos compostos aromáticos nesse perfil pode não ocorrer da mesma forma como observado em LBa, devido as condições de má drenagem e da oscilação do lençol freático, ambas condições características de Gleissolos hidromórficos.



**Figura 3.1.** Espectros de FTIR da matéria orgânica concentrada com HF 10% (v/v) de um Gleissolo Melânico Ta distrófico organossólico sob Floresta Ombrófila Mista.

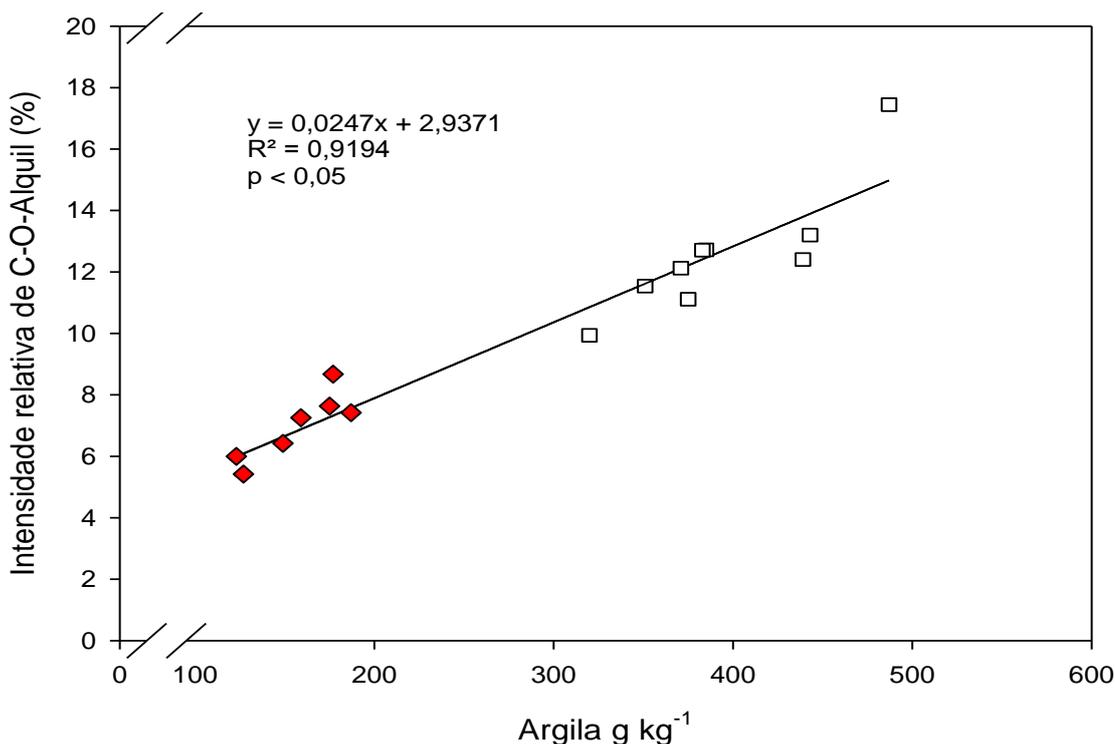
Em OXs a  $IR_{1630}$  variou de 24,8 a 30,4%, não apresentando uma clara tendência de variação no perfil (Tabela 3.1). Nesse perfil o IA variou de 2,8 a 4,4 e os maiores valores observados em profundidade podem ser resultado da preservação de compostos aromáticos mais antigos pela hidromorfia, conforme será melhor abordado no Capítulo 4.

A IR dos grupos carboxílicos ( $IR_{1710}$ ) variou de 10,3 a 27,3 % e foi em média maior em LBa ( $21,5 \pm 2,2$ ) e OXs ( $24,0 \pm 1,7$ ) do que em GMvd ( $16,4 \pm 5,5$ ) (Tabela 3.1). Em LBa a pequena tendência de aumento da  $IR_{1710}$  em profundidade deve-se, provavelmente, a percolação de compostos hidrofílicos carboxilados pelo perfil (Kalbitz et al., 2000). Em OXs as condições hidromórficas podem limitar a descaboxilação, que pode ser considerado um dos principais processos de decomposição da MOS via oxidação. Em baixos potenciais redox, a quebra das carboxilas da estrutura e sua conversão a  $CO_2$  ocorre em níveis muito reduzidos, e outras vias bioquímicas fermentativas são utilizadas pelos microrganismos (Feng et al., 1996; Nelson & Cox, 2002). Por sua vez, em GMvd as condições de má drenagem e oscilação do lençol freático

limitam a percolação de compostos carboxílicos para as camadas mais profundas do perfil.

Em LBa a IR dos compostos nitrogenados ( $IR_{1540}$ ) variou entre 6,0 e 12,2 % e aumentou gradualmente em profundidade (Tabela 3.1). Esse incremento foi acompanhado pela diminuição da relação C/N, confirmando enriquecimento relativo em estruturas nitrogenadas e, portanto, aumento do grau de humificação. Em OXs o  $IR_{1540}$  oscilou em torno de  $11 \pm 1,3$  ao longo do perfil. Já em GMvd os valores de  $IR_{1540}$  foram bem inferiores ( $2,6 \pm 0,4$ ) aos observados nos outros solos, indicando menor proporção de grupos nitrogenados. Esses resultados são coerentes com os valores mais elevados de C/N comparativamente aos outros dois perfis.

Em LBa foram observados os maiores valores de  $IR_{1075}$ , os quais diminuem em profundidade (Tabela 3.1). A maior abundância desses grupos de maior labilidade bioquímica da MOS em superfície está relacionada ao aporte de biomassa. Em profundidade, a proporção dessas estruturas diminuí devido à decomposição preferencial desses grupos em ambiente aeróbico. Nas amostras de GMvd e OXs foi observada uma correlação positiva entre a  $IR_{1075}$  e o teor de argila (Figura 3.2). Esse resultado sugere que os grupos C-O que compõem os alcoóis primários e secundários de carboidratos, e que são mais polares do que outros grupos C-O, interagem com os sítios polares da superfície dos minerais. Essa hipótese é sustentada pela maior razão Feo/Fed de GMvd e OXs, em comparação à LBa (resultado apresentado e discutido no Capítulo 2). Nesses dois perfis, com teores mais elevados de C, a proporção de óxidos de Fe de baixa cristalinidade é maior do que em LBa e, portanto, apresentam maior densidade de hidroxilas monocoordenadas na superfície do que LBa. Esses sítios reativos podem interagir com os grupos C-O-alquil da MOS. A interação entre as estruturas do tipo carboidrato e a superfície de argilominerais já foi observado por Schöning et al. (2005), e esse resultado corrobora a existência de uma zona de contato entre a MOS e a superfície dos minerais por ação de grupos orgânicos hidrofílicos (Kleber et al., 2007).

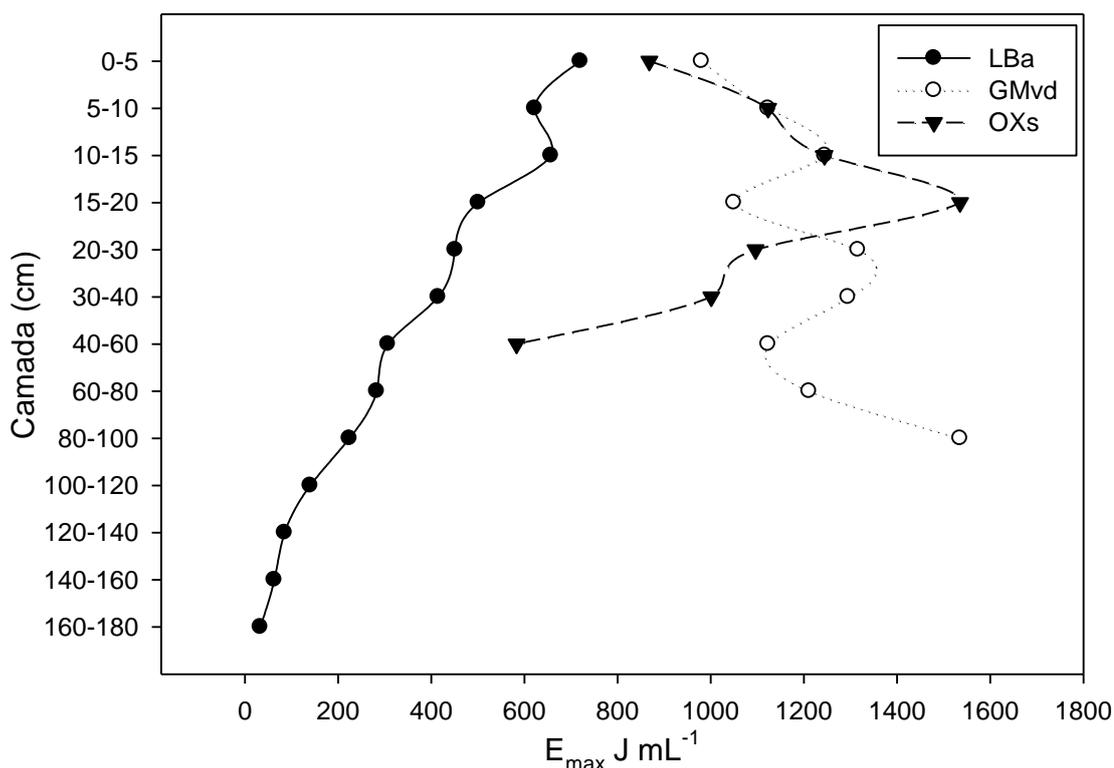


**Figura 3.2.** Regressão linear entre o teor de argila e a intensidade relativa dos grupos C-O-alkil de alcoóis primários e secundários de GMvd e OXs.

### 6.3.3 Estabilidade de agregados

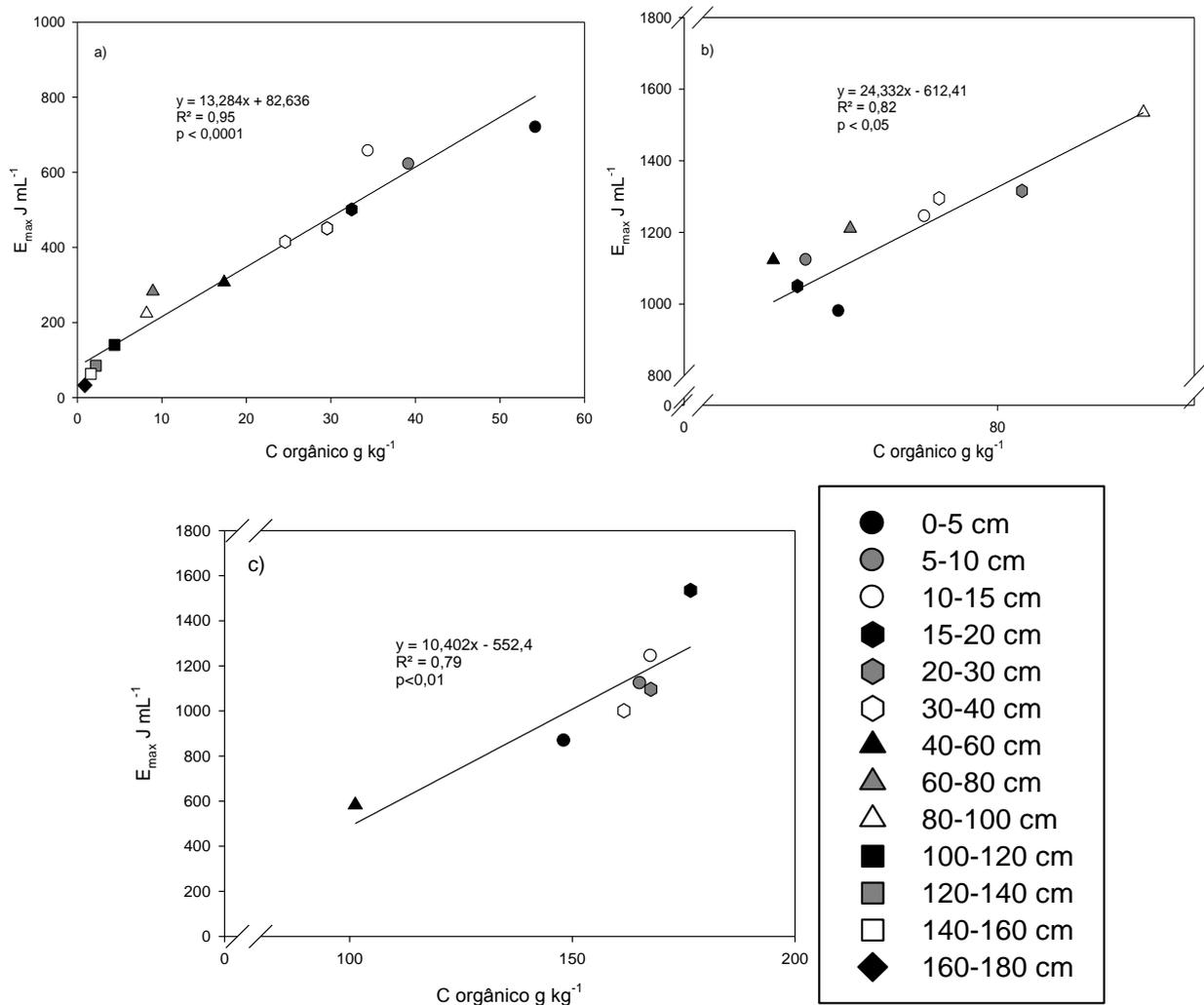
Os valores de  $E_{\max}$  das amostras de solo variaram de 33 a 1535 J mL<sup>-1</sup>, sendo menores em LBa e maiores em GMvd e OXs (Figura 3.3). A amplitude de variação do  $E_{\max}$  foi menor para os solos com maior teor de material mineral (687 e 555 J mL<sup>-1</sup>, LBa e GMvd, respectivamente) e maior para o OXs (952 J mL<sup>-1</sup>). Entretanto, em LBa o  $E_{\max}$  decresceu progressivamente em profundidade (de 720 a 33 J mL<sup>-1</sup>) atingindo valores relativamente baixos na camada de 160-180 cm, nível de energia quase 22 vezes menor ao observado na camada de 0-5 cm. Esse resultado ressalta a acentuada fragilidade estrutural nos horizontes subsuperficiais de LBa em relação ao Horizonte A húmico (0-42 cm), onde o  $E_{\max}$  apresentou um valor médio de 529 J mL<sup>-1</sup>.

Em oposição ao observado em LBa, em GMvd e OXs os valores de  $E_{\max}$  oscilaram aleatoriamente entre as diferentes camadas (Figura 3.3) e, em geral, foram elevados, caracterizando uma alta estabilidade estrutural desses perfis à energia de ultra-som.



**Figura 3.3.** Distribuição do  $E_{max}$  em perfis de solo de uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista.

O efeito da MOS sobre a estabilização dos agregados pode ser observada pela correlação positiva entre o teor de C e o  $E_{max}$  (Figuras 3.4). A declividade das retas de regressão (coeficientes angulares dos modelos), decresce na ordem GMvd (24) > LBa (13) > OXs (10), sugerindo que o teor de C afeta a estabilidade de agregados diferentemente nos três perfis. Em LBa a proporção de C para o teor de argila é baixa (valores da relação C/argila oscilando de 0,002 a 0,17) sugerindo a ocorrência de uma interação direta entre os grupamentos orgânicos com a superfície dos minerais. Em OXs os valores dessa relação foram maiores, variando de 0,54 a 1,34, o que deve-se ao baixo teor de argila desse perfil comparativamente aos outros dois solos. Esse resultado sugere uma tendência de saturação da superfície dos minerais por C e que o efeito da MOS sobre a agregação é distinto do que ocorre em LBa. Por sua vez, em GMvd os valores da relação C/argila foram intermediários, variando de 0,15 a 0,22, indicando que nesse perfil o efeito da MOS sobre a agregação pode ser uma combinação dos processos que ocorrem em LBa e OXs.



**Figura 3.4.** Regressões lineares entre o teor C orgânico do solo e o  $E_{max}$  em: a) LBa, b) GMVd, c) OXs.

Em LBa não foi observada correlação entre o teor de argila e o  $E_{max}$ , o que sugere que a diferença nos teores de C e na composição química da MOS entre as camadas de LBa foram mais significativas para explicar as diferenças na estabilidade do que o critério textural, uma vez que foram encontrados níveis menores níveis de estabilidade de agregados nas camadas com maior teor de argila, em subsuperfície.

A inexistência de uma correlação entre o teor de argila e a estabilidade de agregados também foi observado por outros autores em solos com estágio avançado de intemperismo, e tem sido atribuída ao efeito mais pronunciado de determinados tipos de superfície de argilominerais na agregação (Neves et al., 2006; Inda-Junior et al., 2007).

Em GMVd, ao contrário do que ocorreu em LBa e OXs, o teor de argila foi importante para explicar a variação do  $E_{max}$  entre as camadas

(correlação positiva  $R^2 = 0,88$  e  $p < 0,01$ ). A maior uniformidade do teor de C entre as camadas desse perfil pode ter permitido se observar o efeito da textura na estabilidade. Já em OXs, o elevado teor de C se sobrepõe ao efeito da argila na agregação.

#### **6.3.4 Capacidade de retenção de água em amostras deformadas de solo**

A CRA das amostras foi maior em OXs, onde os valores variaram de 3 a 6 g g<sup>-1</sup> (Tabela 3.1). Em GMvd, a CRA variou de 0,9 a 1,6 g g<sup>-1</sup> e em LBa foi de 0,40 a 0,50 (Tabela 3.1). Esses resultados confirmam a alta capacidade de armazenagem de água em horizontes hísticos (OXs), assim como em solos em transição para organossolos (GMvd).

Os valores observados no presente estudo são coerentes com os reportados para horizontes sápricos pela Soil Survey Staff (1992), em que o material orgânico sáprico possui capacidade de armazenagem de aproximadamente cinco vezes à sua massa seca. Essa capacidade é menor para os materiais minerais pedogênicos. Portanto, além do potencial de estoque de C, esses solos possuem uma alta retenção hídrica, o que é importante para a regulação e a distribuição hídrica ao longo das vertentes.

Embora tenha sido observado nos perfis com maior teor de C, maiores valores de CRA (OXs e GMvd), não foi observada correlação direta entre a CRA e o teor de C, sugerindo que em solos com alto teor de MOS o teor de C não é o fator determinante, e sim a composição química da MOS. Em GMvd e OXs há uma correlação negativa entre a IR dos grupos alifáticos (IR<sub>2950-2840</sub>) e a CRA (Figura 3.5), indicando que, embora nos solos com maior teor de C tenha sido verificado maior retenção hídrica, o aumento da hidrofobicidade da MOS leva a um decréscimo da CRA. Possivelmente, o enriquecimento relativo em grupos alifáticos na MOS leva à formação de nichos hidrofóbicos que repelem entrada de água. Por sua vez, essa maior repelência a água contribuiria para a preservação da MOS por meio do isolamento de grupamentos mais lábeis por compostos hidrofóbicos e de maior recalcitrância bioquímica, impedindo a ação de organismos decompositores. Esse tipo de encapsulamento hidrofóbico também impede o colapso da estrutura pela saída instantânea do ar interno do

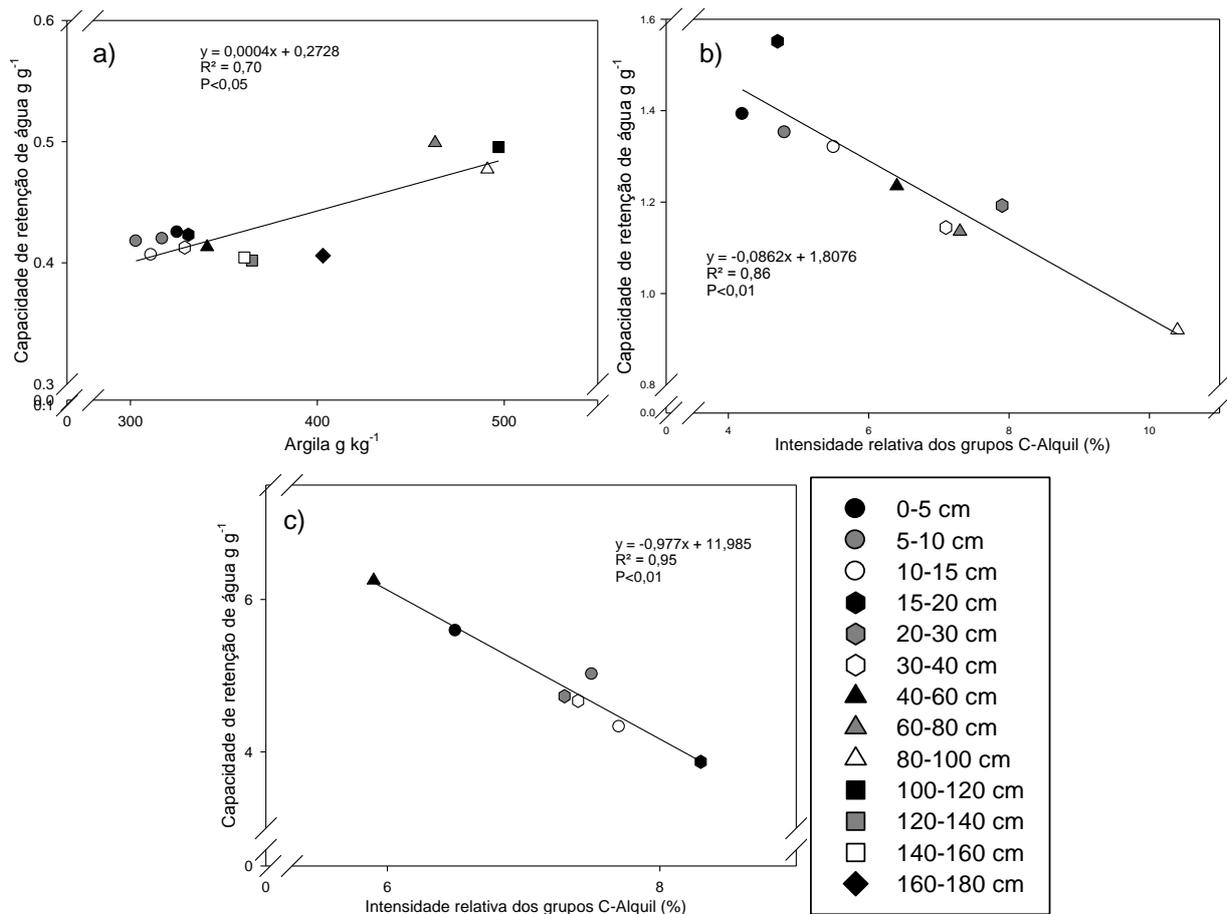
agregado na presença de água, contribuindo para a estabilidade de agregados e levando a preservação da MOS encapsulada no interior dessas estruturas (Ellerbrock et al., 2005). Dessa forma, há um sinergismo entre a proteção do agregado pelas estruturas hidrofóbicas da MOS e a proteção da MOS pela oclusão física pela agregação.

Para LBa essa correlação não foi observada e, possivelmente, isso se deve à maior importância da fração argila na retenção de água, por meio dos mecanismos de adsorção de superfície (Figura 3.5a). Nesse caso, ao contrário do que foi observado em GMvd e OXs, a contribuição da fração argila para a CRA se sobrepõe à contribuição da composição química da MOS. Em GMvd e OXs, embora o aumento da hidrofobicidade da MOS possa contribuir para a preservação da MOS, por meio de sua maior resistência à ação de organismos decompositores e pelo incremento na estabilidade de agregados, essa característica pode reduzir a CRA (Ellerbrock et al., 2005).

Nossos resultados mostraram que para baixos teores de MOS, a CRA é governada pelo teor de argila. Embora não tenha sido observada uma relação direta, o aumento do teor de MOS leva a um aumento da CRA que decresceu na ordem OXs > GMvd > LBa. Porém, para os ambientes mais ricos em C a variação da CRA parece ser condicionada pela composição química da MOS. Ou seja, o enriquecimento relativo de grupos alifáticos leva a formação de nichos hidrofóbicos que repelem a entrada de água e diminuem a CRA. A elevada CRA dos solos hidromórficos e hidrófilos, associada com os elevados teores de C, ressalta sua importância na manutenção de condições ambientais específicas, que servem de sustentação para a fauna e flora locais, assim como da necessidade de sua preservação.

### **6.3.5 MOS e estabilidade de agregados - Análise de componentes principais e correlação canônica**

Para se verificar a distribuição das unidades amostrais e a tendência de formação de grupos em função das variáveis utilizadas, foi utilizado a análise de componentes principais (ACP) associada ao método de agrupamento. Para isso foram utilizados atributos de solo (teor de argila, Eh, pH,  $E_{max}$ , densidade do solo e de partícula, umidade gravimétrica, CRA,



**Figura 3.5.** Regressões lineares entre a capacidade de retenção de água do solo e: a) teor de argila em LBa, b) intensidade dos grupos C-alquil em GMvd, c) intensidade dos grupos C-alquil em OXs.

porosidade total - calculada segundo Embrapa (2007), e diâmetro médio ponderado seco de agregado - calculado pela média ponderada das massas das diferentes classes - Apêndice 4) e de MOS (teor de C e N, IR de FTIR e IA). Pelo teste de reamostragem bootstrap apenas três componentes principais (eixos) foram considerados válidos (para uma significância de  $p < 0,1$ ), sendo que aproximadamente 80 % da variância pôde ser explicada por esses componentes (Figura 3.6).

Para se verificar a distribuição das unidades amostrais e a tendência de formação de grupos em função das variáveis utilizadas, foi utilizado a análise de componentes principais (ACP) associada ao método de agrupamento. Para isso foram utilizados atributos de solo (teor de argila, Eh, pH,  $E_{max}$ , densidade do solo e de partícula, umidade gravimétrica, CRA, porosidade total - calculada segundo Embrapa (2007), e diâmetro médio

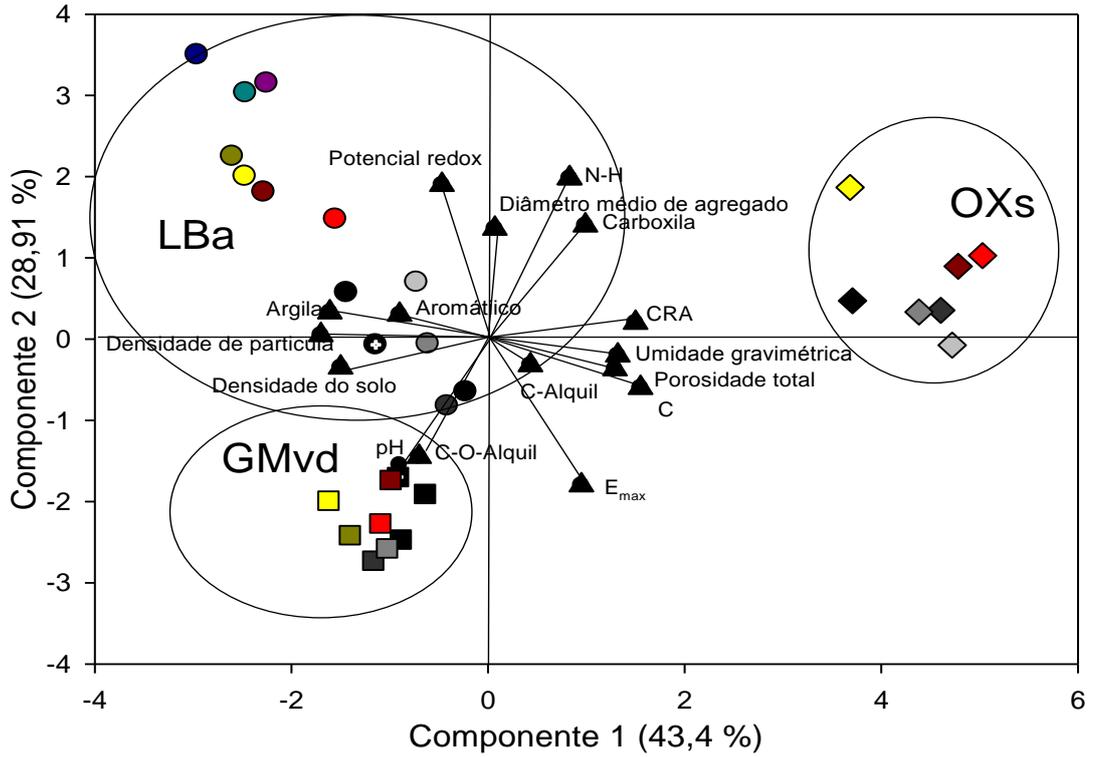
ponderado seco de agregado - calculado pela média ponderada das massas das diferentes classes - Apêndice 4) e de MOS (teor de C e N, IR de FTIR e IA). Pelo teste de reamostragem bootstrap apenas três componentes principais (eixos) foram considerados válidos (para uma significância de  $p < 0,1$ ), sendo que aproximadamente 80 % da variância pôde ser explicada por esses componentes (Figura 3.6).

A análise de agrupamento identificou a formação de grupos para as unidades amostrais de cada solo. Esse resultado é corroborado pelo padrão de dispersão das unidades amostrais no diagrama de dispersão (Figura 3.6), embora haja uma maior similaridade entre as unidades amostrais de LBa e GMvd do que com OXs. O teste de reamostragem bootstrap para a análise de cluster confirmou a estabilidade desses três agrupamentos (para uma significância de  $p < 0,05$ ) (Figura 3.7). Dessa forma, cada uma das classes de solo da topossequência caracteriza um ambiente específico e, para o objetivo desse trabalho, foram analisadas separadamente.

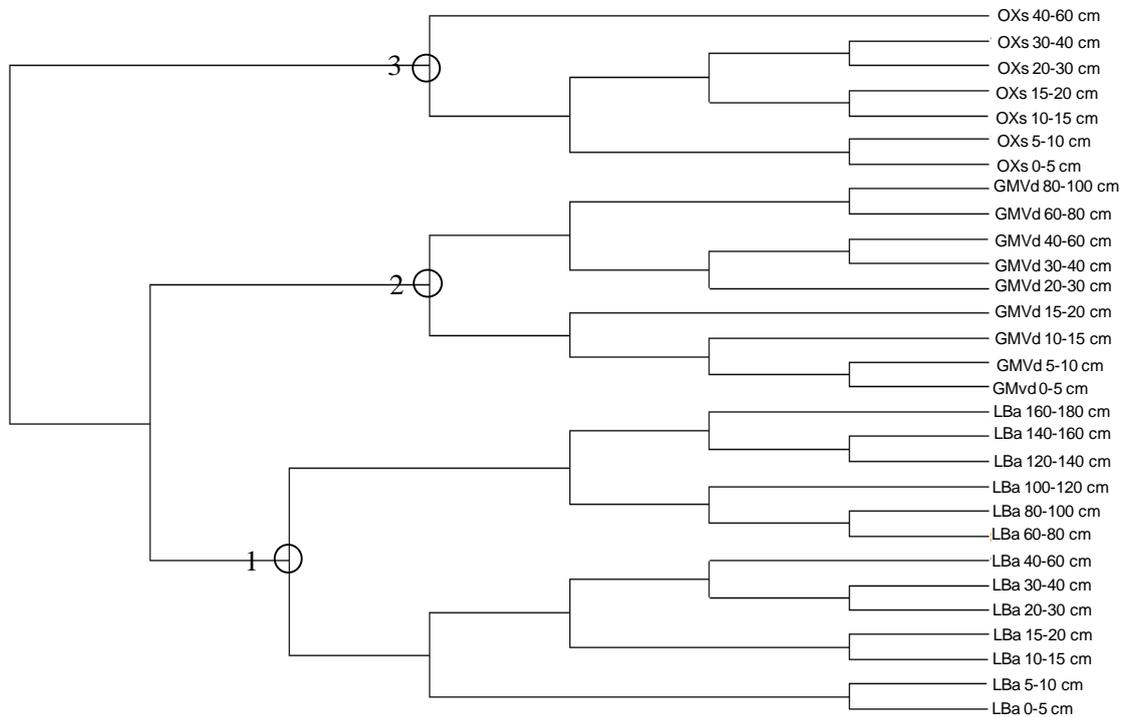
Tendo em vista que o teor de C se correlacionou com o parâmetro de estabilidade dos agregados (Figura 3.4) e no interesse de se estudar somente a relação entre a composição química da MOS com esse atributo, foi utilizada a análise de correlação canônica (ACC). Nessa análise, as IR dos diferentes grupos funcionais da MOS foram consideradas como o grupo de variáveis independentes, e o  $E_{\max}$  como variável dependente.

A descrição das funções canônicas, sua significância, e sua correlação com a estabilidade de agregados para cada solo, assim como os parâmetros estatísticos das retas de regressão são apresentados na Figura 3.8. Por sua vez o peso de cada variável independente na função canônica é apresentada na Tabela 3.2.

As variáveis canônicas preditoras (funções canônicas), compostas pelas IR dos grupos da MOS, foram significantes ( $p < 0,05$ ) para os três solos analisados, da mesma forma como a correlação entre essas variáveis e o  $E_{\max}$  também foi elevada. Entretanto apenas alguns grupos orgânicos foram considerados válidos, quando considerados os coeficientes de correlação entre cada grupo e a função canônica obtida ( $r > 0,50$ ). Com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) os grupamentos orgânicos significativos foram ranqueados para cada função canônica (Tabela 3.2).



**Figura 3.6.** Diagrama de ordenação por componentes principais (ACP) indicando a separação das classes de solo como grupos distintos.

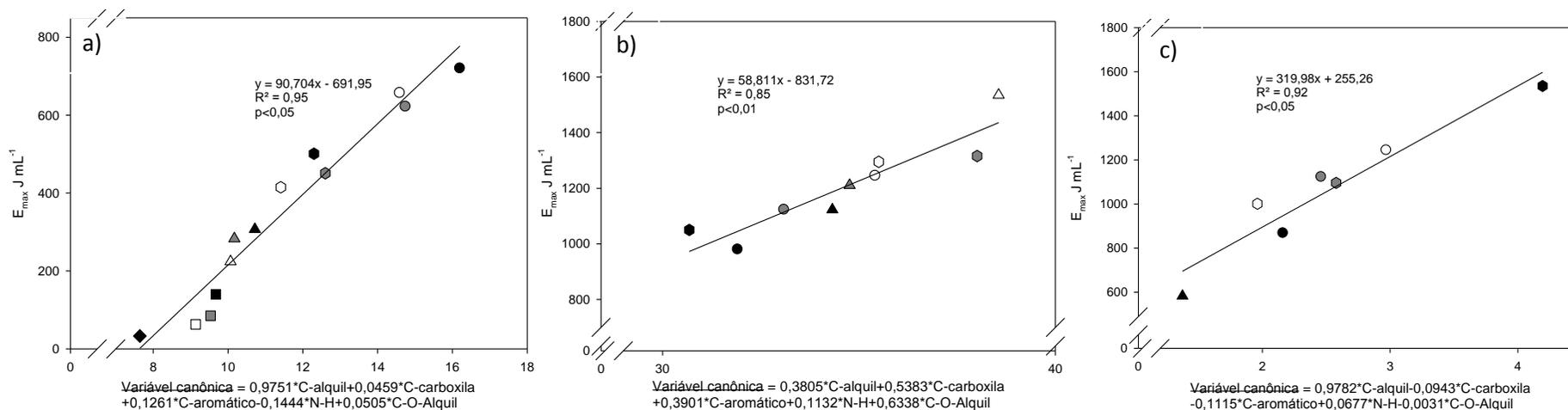


**Figura 3.7.** Dendrograma de cluster identificando os três agrupamentos significantes a partir da ordenação por componentes principais. Grupo 1: LBa; grupo 2: GMvd; grupo 3: OXs.

Em LBa os dois grupos orgânicos mais importantes foram o C-O-alquil e o C-alquil, sendo que a importância das estruturas do tipo carboidrato se sobrepôs à das cadeias alifáticas (Tabela 3.2). Comportamento semelhante foi observado em GMvd, onde os mesmos grupos foram considerados relevantes para a estabilidade. Esses resultados sugerem que em solos minerais a importância de estruturas polares mais lábeis, como os grupos C-O-alquil, seja mais pronunciada devido ao maior teor de argila e de hidroxilas reativas em sua superfície para interação com grupos de maior polaridade da MOS, e a posterior formação de complexos organo-minerais. Um segundo mecanismo, com a participação das estruturas C-alquil seria a autoassociação de grupos orgânicos e a estruturação de uma segunda zona de interações de caráter hidrofóbico (Kleber et al., 2007), que pode contribuir com o aumento nos níveis de estabilidade estrutural por meio do mecanismo de proteção hidrofóbica do agregado.

Em GMvd, pela sua posição intermediária entre solos minerais e orgânicos ambos os grupos C-O-alquil e C-alquil foram importantes na definição dos níveis de estabilidade de agregado. Entretanto o maior coeficiente de determinação observado para as estruturas alifáticas (Tabela 3.2) sugere que, em função do maior teor de C e menor teor de argila quando comparado com LBa, existe uma contribuição mais expressiva do mecanismo de proteção hidrofóbica pelos grupos C-alquil, devido a autoassociação da MOS após a saturação dos sítios da superfície dos minerais.

Em OXs apenas as estruturas C-alquil foram significativas para a determinação da função canônica. Nesse perfil, embora tenha sido observada uma correlação significativa entre o teor de argila e a IR dos grupos C-O-alquil (Figura 3.2), as estruturas do tipo carboidrato não foram relevantes para a explicar a estabilidade dos agregados. Esse resultado deve-se, possivelmente, aos elevados teores de C e à menor disponibilidade de sítios minerais (teor de argila médio = 156 g kg<sup>-1</sup>) para interação com grupos polares da MOS. Dessa forma, em função da tendência de saturação dos sítios reativos dos minerais pela MOS, a proteção conferida pelas estruturas de caráter hidrofóbico autoassociadas (C-alquil) foi o mecanismo predominante para a estabilidade estrutural desse perfil.



**Figura 3.8.** Regressões lineares entre a variável canônica produzida pelas intensidades relativas dos grupos da MOS e os níveis de energia para dispersão da argila em: a) LBa, b) GMvd, c) OXs.

**Tabela 3.2.** Variáveis canônicas produzidas pelos grupamentos químicos da MOS, coeficiente de determinação canônico, significância e ranqueamento dos grupos dentro de cada função.

Solo	X variável canônica						R <sup>2</sup> canônico	p			
LBa	Xi= 0,9751·C-alquil	+	0,0459·C-carboxila	+	0,1261·C-aromático	-	0,1444·N-H	+	0,0505·C-O-alquil	0,9866	<0,0001
GMvd	Xi= 0,3805·C-alquil	+	0,5383·C-carboxila	+	0,3901·C-aromático	+	0,1132·N-H	+	0,6338·C-O-alquil	0,9701	0,0082
OXs	Xi= 0,9782·C-alquil	-	0,0943·C-carboxila	-	0,1115·C-aromático	+	0,0677·N-H	-	0,0031·C-O-alquil	0,9989	0,0007
Solo	Correlação entre as variáveis de MOS com a variável canônica						Ranque das variáveis significativas				
	C-alquil	C-carboxila	C-aromático	N-H	C-O-alquil		1º	2º			
LBa	0,992*	-0,317	-0,3902	-0,3815	0,9235*		C-O-alquil (R <sup>2</sup> =0,98)	C-alquil (R <sup>2</sup> =0,85)			
GMvd	0,9583*	0,195	-0,2708	0,4909	0,8981*		C-alquil (R <sup>2</sup> =0,92)	C-O-alquil (R <sup>2</sup> =0,81)			
OXs	0,9737*	-0,3691	-0,1957	-0,1323	0,0327		C-alquil (R <sup>2</sup> =0,95)	-			

Nossos resultados sugerem que existe uma transição entre os mecanismos de estabilização estrutural de acordo com a posição na topossequência: nas posições não hidromórficas, onde encontram-se os solos mais intemperizados e com menor teor de C, a interação organo-mineral é mais expressiva e nas posições semi hidromórficas e hidromórficas a interação hidrofóbica passa a ser o mecanismo mais importante. Entretanto não pode ser descartado que em GMvd e OXs possam ocorrer interações fortes entre os grupos da MOS e minerais de Fe de baixa cristalinidade, como a Ferridrita e a Lepidocrocita que são tipicamente encontrados em ambientes com elevado teor de MOS e em solos alagados. De fato, a relação Feo/Fed (ferro extraído por oxalato de amônio e ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato) em GMvd e OXs variou entre 0,46 e 1,0, enquanto em LBa essa relação apresentou valores substancialmente inferiores (Tabela 2.1 - Capítulo 2), confirmando a maior proporção de óxidos de baixa cristalinidade nos solos com maior teor de C. Porém, a contribuição desse mecanismo na estabilidade estrutural é possivelmente menor do que a proteção conferida pelos agrupamentos alifáticos, o que foi confirmado pela ACC.

A existência de uma transição entre os mecanismos de estabilização dos agregados na topossequência, envolvendo os grupamentos polares e apolares da MOS, pode ser sustentada pelas correlações entre a CRA e o  $E_{\max}$  em de cada perfil. Enquanto em LBa não houve correlação significativa entre esses dois atributos ( $R^2 = 0,02$ ), em GMvd e LBa essa correlação foi significativa ( $p < 0,01$ ).

Um dos principais mecanismos de quebra dos agregados deve-se à entrada de água em seu interior, o que provoca expulsão instantânea do ar, ocasionando um colapso estrutural (Sullivan, 1990). Além disso, o afastamento entre as unidades fundamentais pelo aumento do tamanho da lâmina de água também é responsável pela ruptura. Isso deve-se a diminuição das forças de coesão e a adesão das partículas que ocasiona a dispersão de componentes. Por isso, a existência de complexos organo-minerais estáveis e da proteção conferida pelos grupamentos de caráter hidrofóbico são importantes na estabilização dos agregados.

#### **6.4 Conclusões**

Nesse estudo, a influência da composição química da MOS sobre a estabilidade de agregados em solos subtropicais de uma mesma topossequência no sul do Brasil foi evidenciada.

Ambos os grupos C-alquil e C-O-alquil foram relevantes para a estabilidade de agregados, avaliada pela energia de ultra-som necessária para dispersar 99% da fração argila. No solo mais intemperizado (LBa) as interações organo-minerais entre os grupos C-O-alquil e a superfície dos argilas parece ser o mecanismo mais importante na agregação. No solo com maior teor de C (OXs) e no solo em transição entre solos orgânicos e minerais (GMvd) o mecanismo predominante na estabilidade dos agregados parece ser a proteção hidrofóbica conferida pela autoassociação das zonas hidrofóbicas da MOS, envolvendo principalmente os grupos C-alquil da estrutura.

Os maiores valores de energia de ultra-som para a dispersão das argilas foram observados nos solos ricos em MOS (OXs e GMvd), indicando que os compostos orgânicos desempenham um importante papel na estabilização estrutural desses perfis.

Considerando que mudanças no uso desses solos podem se refletir em uma alteração da composição química da MOS, um decréscimo na estabilidade estrutural dos perfis e na capacidade de estoque de C é esperada. Dessa forma, há necessidade de realização de futuros estudos comparativos, entre os mecanismos de estabilização estrutural, envolvendo a MOS, existentes em solos sob condição natural e em condição antrópica, sob mesma condição de relevo e clima.

## **7. CAPÍTULO 4. MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO COMO MARCADOR DE PALEO-MUDANÇAS AMBIENTAIS EM TERRENOS DE ALTITUDE SOB FLORESTA OMBROFILA NO SUBTRÓPICO BRASILEIRO**

### **7.1 Introdução**

Ambientes acumuladores de C funcionam como arquivos da história natural, pois sua gênese está diretamente ligada às condições ambientais vigentes durante processo de sua formação (Zaccone et al., 2011). Tais ambientes, onde ocorrem solos com horizontes húmicos e orgânicos, são encontrados em vastas extensões de área no hemisfério norte, sob condições climáticas temperadas e glaciais (Kivinen & Pakarinen, 1981). Entretanto, sob condições tropicais e subtropicais esses ambientes são relativamente mais escassos, o que deve-se a maior intensidade dos processos de mineralização do C (Marques et al., 2011). No Brasil, muitos desses ambientes sofrem considerável tensão ecológica em função das atividades antrópicas, que associadas à sua fragilidade natural ameaçam a preservação desses ecossistemas no futuro (Benites et al., 2007).

O acúmulo de MOS nesses sítios é resultado de um desequilíbrio entre a taxa da produtividade líquida primária e da sua taxa de decomposição, de modo que, a longo prazo, ocorre o espessamento desse material acumulado que, em associação com outros materiais inorgânicos, dão condições à formação dos horizontes pedogenéticos (Kuhry & Vitt, 1996; Bragazza et al., 2009). Dessa forma, a alteração das condições climáticas e, por consequência, das condições vegetacionais durante a formação desses acúmulos, se refletem em determinadas características da MOS, que devido a sua preservação poderiam ser ferramentas úteis para estudos de reconstrução paleo-climática e de paleo-vegetação (Tareq et al., 2004; Zaccone et al., 2011).

Distintas abordagens têm sido utilizadas em estudos de reconstrução de paleo-clima e de paleo-vegetação a partir de ambientes acumuladores de C, incluindo: i) análise de fósseis de plantas; ii) registros radiogênicos de pólen (Van der Knaap et al., 2000; Behling et al., 2004).; iii) análise de protozoários (Charman et al., 2000); iv) determinação de índices de humificação (Roos-Barracough et al., 2004) e; v) assinatura de isótopos ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$ ) em solos e serapilheira (Moschen et al., 2009; Bingham et al., 2010; Loisel et al., 2010; Yamamoto et al., 2010; Zaccone et al., 2011).

As variações na assinatura isotópica do C em ambientes acumuladores de MOS refletem a variação do tipo de vegetação ao longo do tempo, uma vez que diferentes plantas diferem quanto à esse atributo. A formação de horizontes húmicos e hísticos pode incluir a contribuição de plantas de metabolismo fotossintético C3 e C4, que podem ser distinguidas pelos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , em função da via fotossintética utilizada para fixar o  $\text{CO}_2$ . Em geral as plantas arbóreas (C3) apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de aproximadamente -27 ‰, que são valores muito baixos quando comparados ao  $\delta^{13}\text{C}$  atmosférico (-8 ‰). As plantas C4 (grande parte das gramíneas tropicais e algumas ciperáceas, por exemplo) possuem um mecanismo de fixação mais eficiente e que discrimina menos contra o isótopo mais pesado, apresentando valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mais semelhantes aos observados na atmosfera (-14 ‰) (Deines, 1980; O'Leary, 1988).

Também os processos de saída de N do solo, via volatilização, podem levar ao enriquecimento relativo de  $^{15}\text{N}$ , em função da mineralização/perda preferencial de  $^{14}\text{N}$  em relação ao isótopo mais pesado (Nadelhoffer & Fry, 1994). Além disso, a presença de plantas que promovem a fixação biológica de N geralmente resulta em valores de  $\delta^{15}\text{N}$  mais baixos do que a comunidade vegetal não fixadora. Dessa forma, o  $\delta^{15}\text{N}$  pode ser utilizado para informar a respeito dos processos de transformação do N nesses ambientes, que possuem relação com a comunidade vegetal e com as condições que predominavam durante a formação do solo (Evans, 2007).

Além do  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  de amostras inteiras de solo e material vegetal, o  $\delta^{13}\text{C}$  de compostos específicos da MOS tem sido utilizado em estudos sobre a dinâmica do C em conjunto com técnicas espectroscópicas e de marcadores moleculares (Huang et al., 1995; van Dongen et al., 2002; Chikaraishi et al.,

2004; Sachse et al., 2012). Essas técnicas, utilizadas e interpretadas em conjunto, podem permitir um maior entendimento sobre a contribuição de diferentes fontes de C na composição química da MOS, assim como possibilitariam inferir sobre os paleo-processos ambientais, como a ocorrência de incêndios naturais.

Na região sul do Brasil o estudo da dinâmica da MOS nesses ambientes específicos, que estão normalmente associados a terrenos hidrófilos e hidromórficos de altitude, apresenta grande potencial de pesquisa sobre as alterações vegetacionais ocasionadas pelas mudanças climáticas em ambientes tropicais e subtropicais. Nessas áreas existem, até hoje, poucos trabalhos de reconstrução paleo-climática, que abordam o avanço das áreas de floresta ombrófila sobre as áreas de campo (Behling, 2001; Behling et al., 2004). Porém, nenhum desses estudos possuem foco no uso da MOS na reconstrução de antigos ambientes.

Por outro lado, pesquisas dessa natureza, aliadas a estudos sobre os mecanismos de estabilização da MOS, permitem a realização de uma abordagem ampla em informações sobre a dinâmica do C no solo e do seu uso como marcador de paleo-processos ambientais. Por sua vez, essas informações podem auxiliar na construção de políticas de uso e gestão, de forma sustentável, desses ecossistemas no futuro. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi investigar a origem da MOS em solos com horizontes húmicos e hísticos de uma topossequência sob Floresta Ombrófila mista no Sul do Brasil, para fins de se inferir sobre as alterações climáticas e vegetacionais no passado, assim como sobre os possíveis mecanismos de estabilização do C nesses ambientes.

## **7.2 Material e Métodos**

### **7.2.1 Caracterização da área de estudo, coleta e preparo da amostras**

A amostragem foi realizada em uma topossequência característica sob Floresta Ombrófila Mista (mata perenifólia de araucárias) na bacia sedimentar de Curitiba no primeiro planalto paranaense, município de Pinhais / PR - microbacia do Rio Canguiri no interior da área de proteção ambiental do

reservatório hídrico do Iraí - APA do Iraí. Informações sobre a localização dos perfis encontram-se na Figura 2.1 (Capítulo 2).

Os solos amostrados são desenvolvidos de rochas sedimentares Argilitos e depósitos Arcosianos da Formação Guabirota, originados no Cenozóico - com idades que vão do Mioceno ao Pleistoceno (Salamuni & Stellfeld, 2001; Salamuni et al., 2004). Segundo Köppen, o clima foi classificado como Cfb - subtropical úmido com inverno frio rigoroso e verão ameno, com precipitação média anual de 1500 a 1600 mm e temperatura média de 19,1 °C (Maack, 2002). Na região ocorre um padrão sub-dendrítico de drenagem e as encostas apresentam declividade ondulada a forte-ondulada em feição de rampa convexa divergente, sendo que as declividades são amenizadas no topo e na entrada da planície aluvial, onde ocorre um relevo plano a suave ondulado.

Foram selecionados três sítios de amostragem sob três distintas classes de solo: i) Latossolo Bruno Alumínico rúbrico (LBa) - altitude de 951 m (25°24'38"S e 49°7'34"O); ii) Gleissolo Melânico Ta Distrófico organossólico (GMvd) - altitude de 918 m (25°24'39"S e 49°7'17"O); iii) Organossolo Háptico Sáprico típico (OXs) - altitude de 913 m (25°24'40"S e 49°7'13"O). As posições dos perfis na paisagem correspondem respectivamente ao topo e terço superior da encosta (sítio não hidromórfico); terço inferior (sítio semi hidromórfico) e planície aluvial (sítio hidromórfico). Em cada sítio foram abertas três trincheiras, com distância aproximada de 15 metros entre cada, e diferentes camadas foram amostradas, caracterizando uma amostragem em triplicata por tipo de solo.

Para fins de caracterização foram determinados, no momento da coleta, o pH do solo em água destilada. Em LBa os valores de pH variaram de 4,0 a 4,9 . Em GMvd os mesmos atributos variaram de 4,5 a 4,9 e em OXs de 3,7 a 4,0.

Monólitos indeformados, em replicatas de aproximadamente 2 dm<sup>3</sup>, foram manualmente e gentilmente destorroadas, ainda com a umidade de campo, até passarem por peneira de malha de 9,51 mm. Após secagem ao ar as amostras foram separadas em diferentes classes de agregados, por meio de peneiras de 4,00; 2,00; 1,00 e 0,25 mm. As classes foram devidamente pesadas e acondicionadas em potes plásticos. Posteriormente, amostras de

solo foram recompostas partir da proporção de massa de cada classe de agregado no total.

Além das amostras de solo, foram coletadas amostras de serapilheira, por meio do uso de gabarito quadrado de 30 cm de comprimento de lado, de cada classe de solo. A serapilheira foi dividida visualmente em duas frações: i) Serapilheira nova (LN) - fração superior da serapilheira, menos decomposta, com maior granulometria e tecidos vegetais mais semelhantes ao original e; ii) Serapilheira velha (LV) - fração subjacente da serapilheira que encontra-se em contato direto com o horizonte superficial, com menor granulometria e tecidos vegetais já em estágio intermediário de alteração. Cada fração da liteira apresentou, em média, uma espessura de 2,5 cm. Das camadas de 0-5, 5-10, 10-15 e 15-20 cm, raízes de diferentes tamanhos foram visualmente separadas com o auxílio de uma pinça.

Os teores de C e N e o tempo de meia vida do C ( $t_{1/2}$ ) foram apresentados e discutidos em detalhes no Capítulo 2 e, para fins de correlação e discussão com os demais resultados desse estudo, serão brevemente abordados durante a apresentação de resultados e discussão.

### 7.2.2 Determinação da assinatura isotópica de $^{13}\text{C}$ e $^{15}\text{N}$

A determinação da assinatura isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  do solo e da serapilheira e raízes foi realizada por analisador elementar acoplado a espectrômetro de massas (equipamento modelo Thermo Finnigan Delta Plus), em material previamente moído e peneirado em malha de 0,2 mm.

O cálculo da composição isotópica de C foi realizado da seguinte forma:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ (‰)} = \left[ \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{amostra}} - \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}} \right] \times 10^3 / \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}$$

(Equação 1)

onde PDB = C no  $\text{CO}_2$  produzido no fóssil belemnita da formação calcária Pee Dee.

Por sua vez, o cálculo da composição isotópica de N foi realizado da seguinte forma:

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \left[ \left( \frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}}_{\text{amostra}} - \frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}}_{\text{padrão}} \right) / \left( \frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}}_{\text{padrão}} \right) \right] \times 10^3$$

(Equação 2)

onde o padrão = N<sub>2</sub> atmosférico.

### **7.2.3 Composição química da MOS por Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C - estado sólido (<sup>13</sup>C RMN PC/AMS)**

Previamente à espectroscopia de <sup>13</sup>C RMN PC/AMS as amostras de solo foram desmineralizadas segundo o procedimento descrito por Gonçalves et al. (2003). Esse procedimento teve por finalidade eliminar os elementos paramagnéticos das amostras, que podem prejudicar a obtenção do sinal dos grupamentos de C. Aproximadamente 1 g de material, exatamente pesado, foi tratado com 30 mL de solução de HF 10 % (v/v). As amostras foram agitadas manualmente por 30 segundos, sucedendo-se à agitação mecânica horizontal por 2 horas. O material foi centrifugado (10 minutos - força centrífuga relativa = 1050) e o sobrenadante descartado. O procedimento foi repetido oito vezes. Ao final do procedimento, o resíduo sólido contendo a MOS concentrada foi lavado três vezes com água destilada e liofilizado.

Os espectros de RMN <sup>13</sup>C no estado sólido das amostras de solo inteiro desmineralizadas e de serapilheira, foram obtidos em espectrômetro Bruker DSX 200 (50,3 MHz), usando rotor de zircônio de 7 mm OD com tampas Kel-F (6,8 kHz). As medidas para as amostras de solo foram realizadas com tempo de contato de 1 ms, largura do pulso de <sup>1</sup>H de 90° de 6,6 μs e intervalo entre pulsos de 200 a 300 ms, ao passo que para as amostras das frações da serapilheira o tempo de contato foi de 50 ms.

Os deslocamentos químicos foram reportados em relação ao tetrametil-silano (0 ppm), o qual foi ajustado com glicina (C carboxila = 176,04 ppm), e suas respectivas atribuições foram feitas segundo Knicker & Ludeman (1995): 0–45 ppm, C-alquil; 45–60, N-alquil/C-metoxil; 60–90 ppm, C-O-Alquil; 90–110 ppm, C-di-O-alquil; 110–140 ppm, C-aromático; 140–160 ppm, O-aril;

160–185 ppm, C-carboxil, e 185–220 ppm, C-carbonil. A intensidade relativa (%) do sinal de cada grupo funcional foi obtida por integração da respectiva região espectral, por meio do software do aparelho e com base nessa proporção foi calculado o índice C-alquil (0-45 ppm)/ N/O-alquil (45-110 ppm) (Baldock et al., 1997), que permite inferir sobre o grau de decomposição da MOS. Também foi calculado o índice C-alquil (0-45 ppm)/C-carboxil (160-185 ppm), que permite inferir sobre o tamanho das cadeias alifáticas na MOS (Knicker et al., 2000).

#### **7.2.4 Composição química da MOS por Pirólise Analítica acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Pi-CG/EM)**

As amostras das frações da serapilheira e de solo, foram pirolisadas em um pirolisador tipo microforno (modelo PY2020iD Frontier Laboratories, Fukushima, Japão) acoplado a um cromatógrafo a gás (CG) e espectrômetro de massas (EM) Agilent 6890N. Aproximadamente 0,5 mg de amostra de solo e de serapilheira foram colocadas em capsulas de cadinho metálico e inseridas no microforno, onde procedeu-se a pirólise dos compostos a 500°C durante 30 s. O cromatógrafo gasoso foi equipado com coluna capilar DB17-01 (30 m; 0,25 mm de diâmetro; 0,25 µm de espessura de filme), utilizando-se o hélio (He) como gás de arraste, com um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura inicial foi de 50 °C por 1 min, aumentando a 100 °C na razão de 30 °C min<sup>-1</sup>, de 100 °C a 300 °C na razão de 10 °C min<sup>-1</sup> e permanecendo a 300 °C por 1 min. O detector de massa utilizado foi um Agilent 5973 e operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV.

Os produtos da pirólise foram identificados com base na biblioteca NIST e na literatura. Para a quantificação da abundância dos compostos em cada amostra, foram desconsiderados todos os produtos que não puderam ser identificados. Os compostos foram agrupados nas principais famílias de compostos orgânicos, sendo essas: peptídeos, aromáticos, açúcares, aromáticos policíclicos (PAH), compostos nitrogenados, derivados de lignina, ácidos graxos e éster metílicos de ácidos graxos, lipídeos (alcanos e alcenos) e outros (outras funções orgânicas - álcool, éster e esteróides - com menor

abundância no cromatograma). O sinal total (soma) dos produtos remanescentes foi definido como 100% e as abundâncias relativas para cada família de compostos foram calculadas no que diz respeito a essa soma.

Para se estudar a dinâmica da MOS, por meio de biomarcadores moleculares foram também utilizadas as informações referentes ao perfil de distribuição da série homóloga de n-alcenos ( $m/z = 57$ ) obtida por Pi-CG/EM. Posteriormente, para o perfil de n-alcenos foram calculados os seguintes índices: i) índice de C preferente (ICP) - dado pela razão dos compostos ímpares com mais de 22 átomos de C na cadeia pelos compostos pares com mais 23 C na estrutura (Eglinton & Hamilton, 1967); ii) relação de compostos curtos e longos (C/L) dado por  $\sum_{(C_{24}-C_{31})} / \sum_{(C_{10}-C_{23})}$  (Van bergen et al., 1997; Wiesenberg et al., 2004) e; iii) comprimento médio da cadeia (CMC) dado por  $\sum i \times Ci / \sum Ci$ , onde  $i$  representa o número de C e  $Ci$  representa a concentração (Van bergen et al., 1997; Wiesenberg et al., 2004). O ICP informa sobre o grau de decomposição dos alcanos ímpares vegetais de maior tamanho, em função da diminuição do tamanho da cadeia e da mudança de sua paridade. A relação C/L permite avaliar o grau de enriquecimento relativo dos compostos de menor tamanho (10 a 23 C) pela degradação de estruturas maiores (24 a 31 C). Por sua vez, o CMC representa o comprimento médio, dado em números de átomos de C, na cadeia de uma determinada série homóloga de n-alcenos.

### **7.2.5 Caracterização de grânulos de carvão por Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Conforme será apresentado posteriormente, no solo LBa foram encontrados grânulos de carvão em subsuperfície, que tiveram seus grupamentos funcionais identificados por FTIR. Após a desmineralização dos grânulos, com solução de HF 10% (v/v), foram confeccionadas pastilhas de amostra e KBr (1:100). Essas pastilhas foram analisadas em equipamento Shimadzu 8300, empregando-se 32 “scans” e uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  no intervalo espectral de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . A atribuição das bandas de absorção foi realizada segundo Farmer (1974) e Tan (1996).

### **7.2.6 Pirólise Analítica com Análise Isotópica de Compostos Específicos (Pi-AICE)**

Amostras selecionadas de solo inteiro e da fração mais decomposta da serapilheira (LV) foram submetidas a determinação do  $\delta^{13}\text{C}$  pelo método de pirólise analítica com determinação isotópica de compostos específicos. A análise foi realizada com um pirolisador double-shot (Frontier Laboratories, modelo 3030D) acoplado a um cromatógrafo gasoso (CG) e detector iônico de chama (DIC). Aproximadamente 1 mg de amostra de solo e de serapilheira foram colocadas em capsulas de cadinho metálico e inseridas no microforno, onde procedeu-se a pirólise dos compostos a 500°C durante 30 s. O cromatógrafo gasoso foi equipado com coluna capilar idêntica ao Pi-CG/EM, utilizando-se o hélio (He) como gás de arraste, com um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura inicial foi de 50 °C por 1 min, aumentando a 100 °C na razão de 30 °C min<sup>-1</sup>, de 100 °C a 300 °C na razão de 10 °C min<sup>-1</sup> e permanecendo a 300 °C por 1 min.

Afim de localizar picos específicos dentro do cromatograma, ao final da coluna cromatográfica o fluxo do gás de arraste foi dividido, sendo 10% desviado para o FID e 90% desviado para um sistema de GC-Isolink, equipado com um microforno para a combustão fixado em 1020 °C e acoplada através de uma unidade de interface universal ConFlo IV para o analisador de razão isotópica Advantage Delta V (Pi-CG (DIC) -C-EMRI). As razões isotópicas para compostos específicos são relatadas como partes por mil (‰). A identidade dos compostos nos diferentes picos cromatográficos foi determinada através da combinação e da comparação dos cromatogramas obtidos pela pirólise analítica convencional (Pi-CG/EM) com a Pi-CG/DIC.

### **7.2.7 Tratamento dos dados**

Os resultados foram primeiramente submetidos à análise descritiva de média e desvio padrão. Após verificar-se que, em geral, a variabilidade natural do conjunto amostral é baixa, as médias das variáveis foram submetidas à análise multivariada dos dados. Para isso foi utilizado o software MULTIV (versão beta 309 para Windows) e PAST (Paleontological Statistics versão 2.16 para Windows). A primeira etapa da análise teve por objetivo

verificar a distribuição numérica das variáveis estudadas e a disposição das unidades amostrais no diagrama de ordenação, em função do conjunto de variáveis descritoras. O método de ordenação utilizado foi a análise de componentes principais (ACP). A matriz de dados, envolvendo as variáveis selecionadas, foi submetida a uma transformação vetorial dentro de variáveis, por meio de uma padronização pela dispersão, sendo a correlação escolhida como medida de semelhança.

Após esse procedimento, foi verificada a estabilidade do diagrama de dispersão por meio da análise de reamostragem "bootstrap". Após confirmada a sua estabilidade o grau de similaridade entre as unidades amostrais foi analisado pelo método da árvore geradora mínima ao algoritmo do fecho convexo. Esse tipo de estatística espacial consiste em realizar uma análise de agrupamentos quando tais unidades amostrais possuem uma determinada localização no espaço. Nesse caso, é necessário um conjunto de variáveis que descrevam essas unidades amostrais e garantam o mínimo de informação sobre sua variabilidade espacial e sobre o conjunto de atributos de composição cujo qual se tem interesse. As premissas desse método são que as áreas de um mesmo conglomerado devem ser similares com relação as variáveis descritoras do perfil, e que conglomerados diferentes devem ser dissimilares. Em uma Arvore geradora mínima, dois nós (unidades amostrais) são unidos por um único caminho (ligação), sendo que a existência da ligação específica entre dois pontos e a distância que esse caminho percorre no gráfico representam o grau de similaridade entre as amostras. Isso deve-se ao fato de que para cada aresta da árvore está associado a um custo, que é função da distância euclidiana entre os pontos. Esse método de análise de agrupamentos é mais sensível à condições de ocorrência de gradiente ambiental. Por sua vez, o algoritmo do fecho convexo permite a verificação da semelhança de grupos de unidades amostrais por meio da sobreposição de suas áreas no diagrama de ordenação.

As variáveis descritoras utilizadas foram: teor de C, relação C/N, valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ , intensidades relativas do sinais dos grupamentos químicos do C determinadas por  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS, abundância relativa das famílias de compostos orgânicos determinada por Pi-CG/EM, pH em água e Eh

(descritor espacial em função das diferenças no regime hídrico entre os perfis), das amostras de solo inteiro e frações da serapilheira.

### **7.3 Resultados e Discussão**

#### **7.3.1 Teor de C e N e biodegradabilidade da MOS**

O teor de C e N decresceu na seguinte ordem OXs > GMvd > LBa (Tabela 4.1). Em LBa foi observado um decréscimo do teor de MOS em profundidade, comportamento distinto do verificado em GMvd e OXs, onde, comparativamente à superfície, houveram camadas subsuperficiais com maior teor de C. Possivelmente isso deve-se a contribuição de processos de acúmulo de material orgânico, que promovem uma gênese ascensional desses perfis (Tabela 4.1).

A relação C/N, em média, decresceu na ordem GMvd (17 a 24) > OXs (15 a 19) > LBa (6 a 18) (Tabela 4.1). Em LBa os valores de C/N decresceram progressivamente em profundidade, que está possivelmente relacionado com o aumento do grau de decomposição da MOS em horizontes subsuperficiais sob condições oxidantes. Em GMvd não foi observada uma clara tendência de variação dos valores de C/N nas camadas do perfil, ao passo que em OXs houve um aumento em profundidade. Essas variações estão provavelmente relacionadas às oscilações do nível do lençol freático, que definem a hidrologia dos perfis e, por consequência, exercem controle sobre a decomposição da MOS.

Os valores do tempo de meia vida do C do solo ( $t_{1/2}$ ) foram determinados a partir das curvas de C remanescente após ensaio de mineralização, apresentadas anteriormente (Figura 2.9 - Capítulo 2). A variação do  $t_{1/2}$  foi de 9 a 4467 anos, sendo observados valores de 50 a 150 vezes maior na camada mais profunda em relação à superfície (Tabela 4.1).

Entre os perfis o  $t_{1/2}$ , considerando-se todas as camadas analisadas, foi em média maior em OXs (2397 anos), seguindo por GMvd (772 anos) e LBa (292 anos). Em LBa o menor  $t_{1/2}$  pode ser explicado pelas condições mais oxidantes que predominam no topo da paisagem e que

**Tabela 4.1.** Carbono, nitrogênio, razão C/N, tempo de meia vida do C e assinatura isotópica natural de  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  de solos de uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista.

Soil sample	C <sup>1</sup>		N <sup>1</sup>	C/N <sup>1</sup>	t 1/2 <sup>1</sup>	δ <sup>13</sup> C	δ <sup>15</sup> N			
	g kg <sup>-1</sup>				anos	‰				
LN	386,4	±3,0	20,9	±0,18	18	-29,14	±0,08	0,45	±0,85	
LV	402,7	±4,2	18,2	±0,14	22	-27,75	±0,06	0,54	±0,83	
Raiz	398,8	±3,1	13,2	±0,24	30	-28,48	±0,16	0,73	±0,07	
0-5 cm	54,2	±2,2	3,8	±2,2	14	9	-26,87	±0,15	1,96	±0,19
5-10 cm	39,2	±2,3	2,8	±2,3	14					
10-15 cm	34,4	±1,6	2,4	±1,6	15	8	-25,72	±0,17	4,28	±1,70
15-20 cm	32,4	±1	2,2	±1	15					
20-30 cm	29,6	±0,7	1,8	±0,7	16					
30-40 cm	24,6	±0,2	1,9	±0,2	13	34	-21,37	±0,47	5,91	±0,58
40-60 cm	17,4	±0,1	0,9	±0,1	18					
60-80 cm	8,9	±0,6	0,6	±0,6	15					
80-100 cm	8,2	±0,3	0,8	±0,3	10	1116	-20,64	±0,05	11,68	±4,22
100-120 cm	4,4	±0	0,4	±0	12					
120-140 cm	2,2	±0,5	0,2	±0,5	11					
140-160 cm	1,6	±0,1	0,2	±0,1	8		-20,27	±0,11	12,49	±1,22
160-180 cm	0,9	±0,1	0,1	±0,1	6		-16,62	±0,09	18,48	±1,80
Carvão (160-180 cm)	478,4	±2,7	10,5	±0,1	45		-14,80	±0,01	3,45	±2,48
Rocha (180 cm <sup>+</sup> )	3,1	±0,2	0,03	±0,00	97		-11,60	±0,33	51,57	±5,03
Rocha (180 cm <sup>+</sup> ) após HCl	0,4	±0,0	0,11	±0,01	3		-16,16	±1,37	39,97	±3,90

**Tabela 4.1 (continuação).** Carbono, nitrogênio e razão C/N, assinatura isotópica natural de  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  de solos de uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista.

Soil sample	C <sup>1</sup>		N <sup>1</sup>	C/N <sup>1</sup>	t 1/2 <sup>1</sup>	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$				
	g kg <sup>-1</sup>							anos	‰		
LN	469,5	±3,1	28,4	±0,6	17	-30,21	±0,41	2,66	±0,89		
LV	272,2	±0,1	14,6	±0,5	19	-28,79	±0,39	2,62	±0,87		
Raiz	231,8	±9,1	13,6	±0,4	17	-27,63	±0,37	3,33	±1,11		
GMvd	0-5 cm	70,4	±4,3	3,5	±0,1	20	39	-19,85	±0,27	3,58	±1,19
	5-10 cm	70,4	±4,2	3	±0,2	23					
	10-15 cm	79,5	±2,9	3,7	±0,4	21					
	15-20 cm	70,0	±3,7	3,4	±0,7	21		334	-18,15	±0,25	2,67
	20-30 cm	77,2	±5,5	3,3	±0,2	24	-18,36		±0,25	1,34	±0,45
	30-40 cm	67,4	±8,6	3,2	±0,3	21	676	-17,82	±0,75	4,11	±0,83
	40-60 cm	67,9	±1,4	4	±0,1	17					
	60-80 cm	74,3	±3,8	4,3	±0,3	17					
	80-100 cm	89,8	±3,9	4,5	±0,3	20		2037	-17,02	±0,67	4,89
	0-5 cm >4 mm	58,0	±0,1	2,3	±0,1	25	-17,81		±0,31	3,33	±0,32
	0-5 cm >4 mm (HF)	411,2	±0,1	17,9	±0,4	23	-17,77		±0,39	3,43	±0,27
	0-5 cm <0,25 mm	73,6	±0,6	6,1	±0,1	12	-23,23		±0,12	5,01	±0,63
	0-5 cm <0,25 mm (HF)	395,1	±0,3	29,3	±0,7	13	-22,54	±0,09	4,72	±0,44	
	Soil sample	C <sup>1</sup>		N <sup>1</sup>	C/N <sup>1</sup>	t 1/2 <sup>1</sup>	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$			
	g kg <sup>-1</sup>		anos						‰		
LN	484,5	±0,1	20,3	±0,0	24	-29,54	±0,40	1,23	±0,20		
LV	435,4	±0,1	23,7	±0,1	18	-30,22	±0,41	2,34	±0,39		
Raiz	351,4	±0,1	15,5	±0,4	23	-18,61	±11,50	2,77	±0,86		
OXs	0-5 cm	142,6	±5,3	9,1	±0,4	16	28	-19,55	±0,26	2,18	±0,37
	5-10 cm	168,9	±3,7	11,1	±0,3	15					
	10-15 cm	169,2	±1,9	10,9	±0,4	16					
	15-20 cm	176,2	±2,9	10,7	±0,2	16		-18,17	±0,25	4,07	±0,77
	20-30 cm	167,2	±0,5	9,5	±0	18	2697	-17,71	±0,92	6,04	±1,14
	30-40 cm	159,3	±2	8,6	±0,1	19		-17,10	±1,38	5,50	±1,04
	40-60 cm	100,9	±0,4	5,1	±0	20		-16,47	±1,10	4,53	±0,85

\*t 1/2 = tempo de meia vida do C do solo;  $\delta^{13}\text{C}$  = assinatura isotópica de  $^{13}\text{C}$ ;  $\delta^{15}\text{N}$  = assinatura isotópica de  $^{15}\text{N}$ ; <sup>1</sup> = dados de C, N e t1/2 discutidos no Capítulo 2.

favorecem os processos de mineralização da MOS. O expressivo aumento do valor do  $t_{1/2}$  em subsuperfície pode ser devido à estabilização da MOS pela interação com os óxidos de Fe. Além disso, a presença de compostos mais recalcitrantes na estrutura da MOS (resultados apresentados em sequência) indica maior resistência contra a degradação microbiana.

Entre os perfis o  $t_{1/2}$ , considerando-se todas as camadas analisadas, foi em média maior em OXs (2397 anos), seguindo por GMvd (772 anos) e LBa (292 anos). Em LBa o menor  $t_{1/2}$  pode ser explicado pelas condições mais oxidantes que predominam no topo da paisagem e que favorecem os processos de mineralização da MOS. O expressivo aumento do valor do  $t_{1/2}$  em subsuperfície pode ser devido à estabilização da MOS pela interação com os óxidos de Fe. Além disso, a presença de compostos mais recalcitrantes na estrutura da MOS (resultados apresentados em sequência) indica maior resistência contra a degradação microbiana.

Em GMvd e OXs o aumento dos valores de  $t_{1/2}$  em profundidade foi maior do que o observado em LBa (Tabela 4.1). A maior estabilidade do C nos horizontes subsuperficiais desses solos está, provavelmente, relacionada à proteção hidrofóbica pelas estruturas alifáticas da MOS, e à presença de material mais recalcitrante (resultados apresentados em sequência). Esses resultados sugerem que a MOS em profundidade é potencialmente mais antiga do que a MOS dos horizontes superficiais.

### 7.3.2 Assinatura isotópica de $^{13}\text{C}$ da MOS

A assinatura isotópica das frações da serapilheira em todos os perfis variou de -29 a -30‰, discriminação característica de plantas de via fotossintética C3 (Tabela 4.1), como a vegetação de floresta que atualmente ocorre em toda a área.

Nos perfis de LBa os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das raízes foram semelhantes aos observados para a serapilheira (-28,3‰), indicando que o sistema radicular predominante nesse ambiente é o de plantas C3. Nas amostras de solo o  $\delta^{13}\text{C}$  variou de -26,9 a -16,7‰, sendo observada uma diminuição gradativa dos valores em profundidade. Um pequeno e progressivo aumento da concentração de  $^{13}\text{C}$  na MOS (aproximadamente de 2 a 3‰ em relação ao valor de  $\delta^{13}\text{C}$  do

material vegetal original) pode ser ocasionado pela atividade dos organismos heterotróficos, que discriminam menos contra o  $^{13}\text{C}$  durante a mineralização dos compostos orgânicos (Ducatti, 2007; Marshall et al., 2007).

De forma geral, esse resultado sugere que a MOS do horizonte superficial de LBa (A húmico - 42 cm) é derivada de compostos orgânicos fixados pela via fotossintética de plantas C3 e que o grau de decomposição desse material é maior em profundidade, em função do aumento da concentração de  $^{13}\text{C}$  (Tabela 4.1). Entretanto nas maiores profundidades avaliadas, o aumento da concentração de  $^{13}\text{C}$  é maior do que o intervalo de alteração causado pela incorporação de  $^{13}\text{C}$  nas células dos microrganismos, e sugere que a MOS em subsuperfície é originada de outro tipo de vegetação, com via fotossintética C4.

No material de origem coletado nesse perfil (argilito da Formação Guabirotba) foi observado um valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-11,6\text{‰}$  (Tabela 4.1). A presença de carbonatos na matriz da rocha, em função da gênese e consolidação desse material no Pleistoceno (Salamuni & Stellfeld, 2001; Salamuni et al., 2004), poderia ser responsável pelo enriquecimento em  $^{13}\text{C}$ , e justificar os valores menos negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  em relação aos valores usualmente observados para amostras de solo e de tecidos vegetais. Entretanto, após a dissolução dos carbonatos, presentes no argilito, com solução de HCl 5 % (v/v), o valor de  $\delta^{13}\text{C}$  foi de  $-16,2\text{‰}$ , muito similar ao verificado na maior profundidade do solo (160-180 cm). As características áridas e semi áridas (glaciais) do Neogeno e do quaternário (Pleistoceno) nessa região, período da gênese e da consolidação da Formação Guabirotuba, são reconhecidas como habitats não florestais. A consolidação desses ambientes climáticos foi resultado do resfriamento durante o Neogeno, que culminou, mais tarde, nos períodos glaciais no Quaternário (Salamuni et al., 2004). Essas paleo-condições climáticas teriam sido condições propícias ao crescimento de gramíneas na região, que, provavelmente, foram os primeiros organismos a colonizarem a superfície da rocha. Esse fato corrobora os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  observados na rocha (após ataque ácido) e na interface da rocha com o solo (Tabela 4.1).

Em LBa 160-180 cm (horizonte C) foram encontrados fragmentos de material carbonizado (grânulos de carvão) com  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-14,8\text{‰}$ , confirmando a

contribuição da vegetação de campo (C4) para a composição do C em profundidade. A fotografia e o espectro de FTIR desse material podem ser observados no Apêndice 6. As principais bandas de absorção observadas foram:  $3420\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a ligações–OH; duas bandas em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C–H de alifáticos;  $1710\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C–O de carboxilas;  $1630\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração C=C de grupos aromáticos;  $1540\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação N–H e ao estiramento C=N;  $1250\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento C–O e à deformação OH do grupo carboxílico e  $1130\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação C–O de carboidratos, e  $975\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a ligação Si–OH da sílica. A presença de grupos carboxílicos na estrutura e a ocorrência da banda dos aromáticos em  $1630\text{ cm}^{-1}$  sugerem que esse material tenha superfície relativamente oxidada e que a estrutura possua baixo grau de condensação.

O valor de  $\delta^{13}\text{C}$  das camadas intermediárias de LBa podem ser resultado de contribuições de ambas as fontes vegetais (C3 e C4). A contribuição da vegetação atual (floresta) no horizonte Bw pode ser devido à percolação de compostos hidrofílicos da MOS (Kalbitz et al., 2000) ou devido a ocorrência de paleo-processos de movimentação de massa em nível de paisagem (gênese alóctone) durante a formação do perfil.

Em GMvd os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das raízes também foram semelhantes aos observados para a serapilheira ( $-27\text{‰}$ ), confirmando a predominância de um sistema radicular de plantas C3. No entanto, nas amostras de solo inteiro os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  foram menores ( $-19,8$  a  $-18,1\text{‰}$ ) e se aproximam aos valores observados na via fotossintética de plantas de C4. Por sua vez, em OXs, embora os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da serapilheira sejam típicos de plantas C3, a assinatura isotópica das raízes ( $-18\text{‰}$ ) e das camadas do solo também foram mais próximas à assinatura de C4 ( $-12\text{‰}$ ). No caso das raízes, provavelmente ocorreu uma contribuição de plantas C3 e C4, como pode ser inferido pelo elevado desvio padrão para o  $\delta^{13}\text{C}$  de raízes que é bem maior ao observado para todas as outras amostras de serapilheira, raízes e solo (Tabela 4.1).

Em GMvd e OXs os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  observados podem ser referentes ao C derivado de uma antiga formação estépica gramíneo-lenhosa, com predominância de plantas de metabolismo fotossintético C4 e que dominou a região durante os períodos áridos e semi áridos não florestais, que

oscilaram durante o Holoceno. O efeito de alterações climáticas dentro do Holoceno em turfeiras de altitude no sudeste brasileiro, também foi observado por (Horák-Terra, 2014). Devido as recentes alterações climáticas no início do Holoceno, aliadas às alterações geomorfológicas durante o atual período úmido, se desenvolveram as condições para o avanço da vegetação florestal sobre a vegetação de campo. Essa vegetação florestal teria sobrevivido aos períodos áridos e semi áridos em alguns terrenos de topo, por endemismo, onde as condições de temperatura, solo e umidade (precipitação orogênica) eram diferentes, conforme verificado por Maack, 2002 e Behling et al., 2004.

Devido à alta concentração de C proveniente da vegetação de campo nesses perfis da posição mais baixa da paisagem, o tempo decorrido sob vegetação de floresta não foi suficiente para que essa vegetação atual alterasse significativamente o  $\delta^{13}\text{C}$ . O avanço considerável da floresta sobre o campo antes dos últimos 1500 anos foi observado em outra área de altitude de uma região fisiográfica adjacente à do nosso estudo, por meio de datação radiométrica de pólen de plantas florestais em amostras de solo e de sedimento (Behling, 2001; Behling et al., 2004).

Como análise complementar, foi determinando o  $\delta^{13}\text{C}$  da maior e menor classe de agregados da camada de 0-5 cm de GMvd, antes e após a desmineralização com solução de HF 10% (v/v) (Tabela 4.1). Tanto para as amostras originais como após a desmineralização, o  $\delta^{13}\text{C}$  dos microagregados (classe <0,25 mm) foi mais próximo ao  $\delta^{13}\text{C}$  da serapilheira e raízes de plantas C3 (-23,2 e -22,5), ao passo que os macroagregados > 4 mm apresentaram  $\delta^{13}\text{C}$  mais próximo ao das amostras de solo inteiro, ou seja, mais próximo da assinatura isotópica de plantas C4 (-17,5 e -17,7). Em acordo com esses dados de  $\delta^{13}\text{C}$ , a razão C/N dos microagregados também foi próxima ao valor observado na serapilheira e raízes, enquanto que na classe > 4 mm a razão C/N foi semelhante à das amostras de solo inteiro (Tabela 4.1). É possível que a nova MOS, proveniente da floresta, esteja entrando no sistema e sendo parcialmente estabilizada pelo mecanismo de oclusão pela microagregação, enquanto que a MOS mais antiga, derivada de plantas C4, encontra-se mais concentrada em agregados maiores.

Esses resultados indicam que grande parte do estoque de C de GMvd e OXs é referente a um período geo-climático anterior, onde

predominava outro tipo de vegetação, o que sugere a existência de mecanismos de estabilização de longo prazo da MOS nesses ambientes. A MOS mais recente, derivada da vegetação florestal, pode estar sendo preferencialmente mineralizada, enquanto que a antiga MOS encontra-se relativamente protegida.

### 7.3.3 Assinatura isotópica de $^{15}\text{N}$

O  $\delta^{15}\text{N}$  variou dentro de um intervalo positivo, oscilando de 0,45 a 11,68‰, sendo observado maiores valores no solo do que na serapilheira (Tabela 4.1). Diferente do  $\delta^{13}\text{C}$ , o  $\delta^{15}\text{N}$  não é sensível para detectar as diferenças relacionadas ao mecanismo fotossintético de plantas, mas é essencialmente uma função dos processos de entrada e de mineralização de N no solo (Nadelhoffer & Fry, 1994; Kendall, 1998; Zacccone et al., 2011).

Em LBa o progressivo aumento do valor do  $\delta^{15}\text{N}$  observado em profundidade deve-se provavelmente ao maior grau de decomposição do material orgânico em relação a superfície. Essa explicação é sustentada pelo decréscimo na relação C/N em profundidade, sendo observada uma correlação negativa entre o  $\delta^{15}\text{N}$  e a razão C/N ( $R^2=0,68$  e  $p<0,05$ ). Durante o processo de decomposição da MOS há mineralização preferencial do  $^{14}\text{N}$  em relação ao  $^{15}\text{N}$  e os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  tendem a aumentar. A magnitude desse aumento irá depender da intensidade dos processos de nitrificação, desnitrificação e volatilização de amônia que ocorrem no solo (Evans, 2007).

Em GMvd e OXs os maiores valores de  $\delta^{15}\text{N}$  observados em profundidade podem ser indicativo de alterações na intensidade dos processos relacionados ao ciclo do N no solo durante a formação dessas camadas (Zacccone et al., 2011). Essas alterações nos processos (desnitrificação, nitrificação, amonificação) podem ser resultado da modificação das condições do regime hídrico dos perfis, que possuem influência sobre as perdas de N do sistema, ocasionando uma alteração no  $\delta^{15}\text{N}$ .

### 7.3.4 Composição química da MOS avaliada por $^{13}\text{C}$ RMN PC/AMS e Pi-CG/EM

Os espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS e os pirogramas de Pi-CG/EM foram previamente apresentados e discutidos em detalhes no Capítulo 2. Para fins de correlação e discussão com os demais resultados desse estudo essas informações serão novamente abordadas a seguir

A intensidade relativa dos grupamentos de C, determinada por  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS, decresceu, em média, na ordem C-O-alquil (35,6%) > C-alquil (27,9%) > C-aromático (17,1%) > C-carboxil (8,8%) > C-metoxil / N-alquil (6,5%) > O-aril (3,9%) > C-carbonil (1,9%) (Tabela 4.2). Por sua vez, a abundância relativa das famílias de compostos orgânicos identificados por Pi-CG/EM decresceu na ordem: compostos aromáticos (25,2 %) > (18,1%) > derivados de lignina (14,6%) > açúcares (14,3%) > peptídeos (13,7%) > PAH (9,1%) > compostos nitrogenados > (3,4%) > ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos (1,4%) (Tabela 4.3). As diferenças observadas entre os dois métodos podem estar relacionadas ao fato de que nem todos os compostos da MOS são voláteis, sendo os resultados determinados por Pi-GC/EM referentes à fração pirolisável da MOS.

Em LBa a proporção dos grupos C-alquil tendeu a aumentar da serapilheira para as camadas superficiais do solo, e diminuindo em profundidade (Tabela 4.2). Isso deve-se, provavelmente, à maior contribuição dos resíduos vegetais e lipídeos radiculares no enriquecimento relativo de estruturas alifáticas nas camadas superficiais do perfil. No horizonte Bw (amostra de 80-100 cm) a intensidade do sinal de 0-45 ppm no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS está possivelmente relacionada à presença de peptídeos, o que foi observado por Pi-CG/EM e é sustentado pela menor relação C/N desse material (Tabela 4.1 e 4.3).

Em GMvd e OXs, semelhante ao observado em LBa, houve um aumento da intensidade relativa dos grupos C-alquil da serapilheira para o solo (Tabela 4.2). Entretanto, nesses perfis ocorreu um aumento da proporção das estruturas alifáticas em subsuperfície, contrariando o comportamento verificado em LBa. Isso está possivelmente relacionado à preservação seletiva desses grupos em ambientes anaeróbicos (Buurman et al., 2006).

A intensidade relativa dos grupos O/N-alquil foi menor nas amostras de solo do que na serapilheira (Tabela 4.2). Em LBa, a proporção desse grupamento na estrutura da MOS do horizonte subsuperficial (80-100 cm) foi

levemente inferior do que o observado para as camadas subjacentes (Tabela 4.2). Em GMvd e OXs a intensidade relativa desse grupamento, comparativamente à camada superficial, decresceu em profundidade, e apresentou variação semelhante ao observado para compostos de açúcar identificados por Pi-CG/EM (Tabela 4.3).

A relação C-alquil (0-45 ppm)/C-O-alquil (45-110 ppm) variou de 0,39 a 1,61 e foi maior no solo do que na serapilheira (Tabela 4.2), o que deve-se à degradação preferencial de estruturas bioquimicamente mais lábeis, como os grupos C-O-alquil, em relação aos compostos alifáticos. Em LBa essa relação tendeu a um decréscimo em profundidade, diferente do observado em GMvd e OXs, onde houve um aumento em subsuperfície (Tabela 4.2). Os valores expressivamente maiores, observados para essa relação nas camadas mais profundas de GMvd e OXs em relação à serapilheira, sugerem que, em condições de maior saturação hídrica, as estruturas alquílicas oxigenadas sejam preferencialmente decompostas. Por outro lado, em solos mais intemperizados sob condições oxidantes, a interação dessas estruturas com óxidos de Fe pode dificultar sua degradação. A ocorrência desse mecanismo de preservação pode ser sustentada pela variação da abundância relativa dos compostos de açúcar, que aumentou em profundidade em LBa e decresceu em GMvd e OXs (Tabela 4.3).

A relação C-alquil (0-45 ppm)/C-carboxil (160-185 ppm) tendeu a um decréscimo da serapilheira para as amostras de solo (Tabela 4.2), o que indica a ocorrência de quebras nas cadeias alquílicas com a decomposição. Em LBa, os valores dessa relação foram semelhantes entre a serapilheira e as camadas superficiais do solo (0-5 e 10-15 cm), ao passo que em maior profundidade (30-40 e 80-100 cm) houve um decréscimo substancial dos valores. Isso sugere um aumento do estágio de oxidação da MOS nas camadas mais profundas devido a decomposição. Em GMvd e OXs, embora também tenham sido verificados menores valores dessa relação nas amostras de solo, esses valores ainda são compatíveis aos observados em LBa, indicando preservação dos grupos carboxílicos em ambientes hidromórficos e semi hidromórficos. A preservação desses grupamentos em condições anaeróbicas deve-se às condições limitantes à descarboxilação. Em baixo potencial redox, a oxidação de carboxilas à CO<sub>2</sub> é dificultada (Nelson & Cox, 2002; Feng et al., 2010).

**Tabela 4.2.** Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por  $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS e índices C-alquil/C-O-alquil e C-alquil/C-carboxílico das amostras de serapilheira e solo inteiro.

Solo		C-alquil	N-alquil/C-metoxila	O-alquil	O/N-alquil	C-aromático %	O-arila	C-arila	C-carboxila	C-carbonila	C-alquil/C-O-alquil	C-alquil/C-carboxila
LBa	LN	25,3	6,9	47,0	53,9	10,0	4,1	14,1	5,1	1,7	0,47	4,93
	LV	25,3	8,1	45,0	53,1	10,2	4,5	14,7	5,3	1,7	0,48	4,76
	0-5 cm	33,9	7	37,3	44,3	8,7	3,1	11,8	7,7	2,4	0,76	4,41
	10-15 cm	37,6	6,2	34,0	40,2	8,4	3,4	11,8	7,9	2,6	0,93	4,78
	30-40 cm	20,8	-	42,5	42,5	18,6	3,1	21,7	10,1	2,0	0,46	2,06
	80-100 cm	23,8	4,7	32,7	37,4	23,2	4,3	27,5	7,9	3,5	0,64	3,02
GMvd	LN	21,6	7,2	48,8	56,0	11,0	4,3	15,3	5,8	1,2	0,39	3,71
	LV	23,0	7,7	43,6	51,3	12,7	4,3	17,0	6,9	1,9	0,45	3,34
	0-5 cm	27,1	6,7	30,3	37,0	21,3	2,6	23,9	9,9	2,1	0,73	2,75
	20-30 cm	32,3	4,0	16,6	20,6	31,7	-	31,7	14,2	1,8	1,61	2,28
	40-60 cm	32,7	5,3	26,7	32,0	21,4	-	21,4	12,3	1,6	1,02	2,67
	80-100 cm	32,8	5,3	21,8	27,1	25,4	-	25,3	13,1	1,7	1,21	2,51
OXs	LN	23,5	8,3	48,6	56,9	10,4	3,9	14,3	4,4	0,9	0,41	5,41
	LV	23,2	8,3	44,6	52,9	11,3	4,9	16,2	6,0	1,7	0,44	3,85
	0-5 cm	28,6	6,8	35,5	42,3	16,6	-	16,6	10,5	1,9	0,68	2,73
	20-30 cm	30,7	6,2	28,7	34,9	21,9	-	21,9	10,5	2,1	0,88	2,94
	40-60 cm	32,3	5,6	21,3	26,9	27,4	-	27,4	11,8	1,6	1,20	2,74

\*C-alquil/C-O-alquil = definido pela relação da intensidade do sinal de 0-45 ppm e a intensidade do sinal de 45-110 ppm (Baldock et al., 1997); C-alquil/C-carboxílico - definido pela relação da intensidade do sinal de 0-45 ppm e a intensidade do sinal de 160-185 ppm (Knicker et al., 2000).

**Tabela 4.3.** Abundâncias relativas (%) das principais famílias de compostos orgânicos identificados por Pi-CG/EM, e índices aplicados a série homóloga de n-alcanos e n-ácidos graxos, das amostras de serapilheira e solo inteiro.

Solo	Peptídeo	Aromático	Açúcar	PAH	Compostos nitrogenados	Lignina	Ácidos graxos e FAMES	Lipídeos	Outros	n-alcanos			
										CMC	CPI	C/L	
					%								
LBa	LN	7,0	11,7	20,2	1,5	2,9	40,8	4,3	11,4	0,2	20,1	1,9	1,6
	LV	9,2	9,4	20,1	0,2	2,6	45,7	1,7	10,8	0,3	19,6	1,8	1,6
	0-5 cm	16,3	11,2	18,9	2,7	4,1	17,5	1,0	25,0	3,3	19,1	1,5	1,7
	30-40 cm	18,7	17,0	37,9	3,8	0,8	0,6	-	23,1	1,6	18,2	1,4	2,7
	80-100 cm	24,8	22,4	33,2	12,6	6,4	0,6	-	-	-	-	-	-
GMvd	LN	11,9	11,7	26,3	0,2	5,3	33,1	3,1	8,2	0,3	18,1	2,5	2,5
	LV	20,8	10,1	21,7	0,5	2,6	33,4	1,0	9,7	0,2	17,0	2,3	3,4
	0-5 cm	17,1	17,9	15,7	6,4	8,8	16,0	0,6	14,6	2,8	15,7	1,6	5,4
	20-30 cm	9,4	45,1	4,9	15,1	-	3,4	0,1	18,6	3,5	14,6	1,6	10,7
	80-100 cm	13,1	27,8	10,4	16,4	3,8	4,4	0,4	20,5	3,1	15,1	1,8	7,5
OXs	LN	7,9	8,9	18,3	0,3	1,7	44,9	5,9	9,0	3,1	23,0	2,9	1,2
	LV	13,4	10,7	14,7	0,1	2,1	43,9	3,0	8,7	3,3	17,8	2,3	2,7
	0-5 cm	14,4	20,9	14,3	9,7	1,3	15,2	1,7	19,8	2,5	15,8	1,5	4,8
	20-30 cm	14,8	17,4	13,9	10,5	4,0	14,6	0,4	21,2	3,3	15,9	1,7	4,5
	40-60 cm	9,2	52,4	4,2	17,1	2,7	0,1	-	11,9	2,4	14,5	1,9	11,4

\*FAMES = ésteres metílicos de ácidos graxos; CMC = comprimento médio da cadeia de carbono (n-alcanos e n-ácidos graxos); ICP = índice de carbono preferente; C/L = relação entre a abundância dos n-alcanos curtos pelos n-alcanos longos.

A proporção dos grupos C-aril (110-160 ppm) variou de 11,8 a 31,7 %, sendo observados maiores valores nas amostras de solo do que na serapilheira (Tabela 4.2). Em LBa a proporção dos grupos C-aromático (110-140 ppm) aumentou em profundidade, ao passo que os grupos C-fenólico (140-160 ppm) foram proporcionalmente similares entre superfície e subsuperfície (Tabela 4.2). Esse aumento dos aromáticos no horizonte subsuperficial pode ser explicado pela funcionalização dos anéis por grupos hidrofílicos, facilitando a sua percolação pelo perfil (Kalbitz et al., 2000) e pela contribuição de fontes pirogênicas para a composição da MOS (Knicker et al., 2006; Knicker et al., 2008). A maior contribuição do C pirogênico para a MOS do horizonte subsuperficial de LBa pode ser sustentada pelo aumento da abundância relativa dos compostos aromáticos e PAH em profundidade, assim como pelo decréscimo da proporção dos derivados de lignina, ambos identificados por Pi-CG/EM (Tabela 4.3).

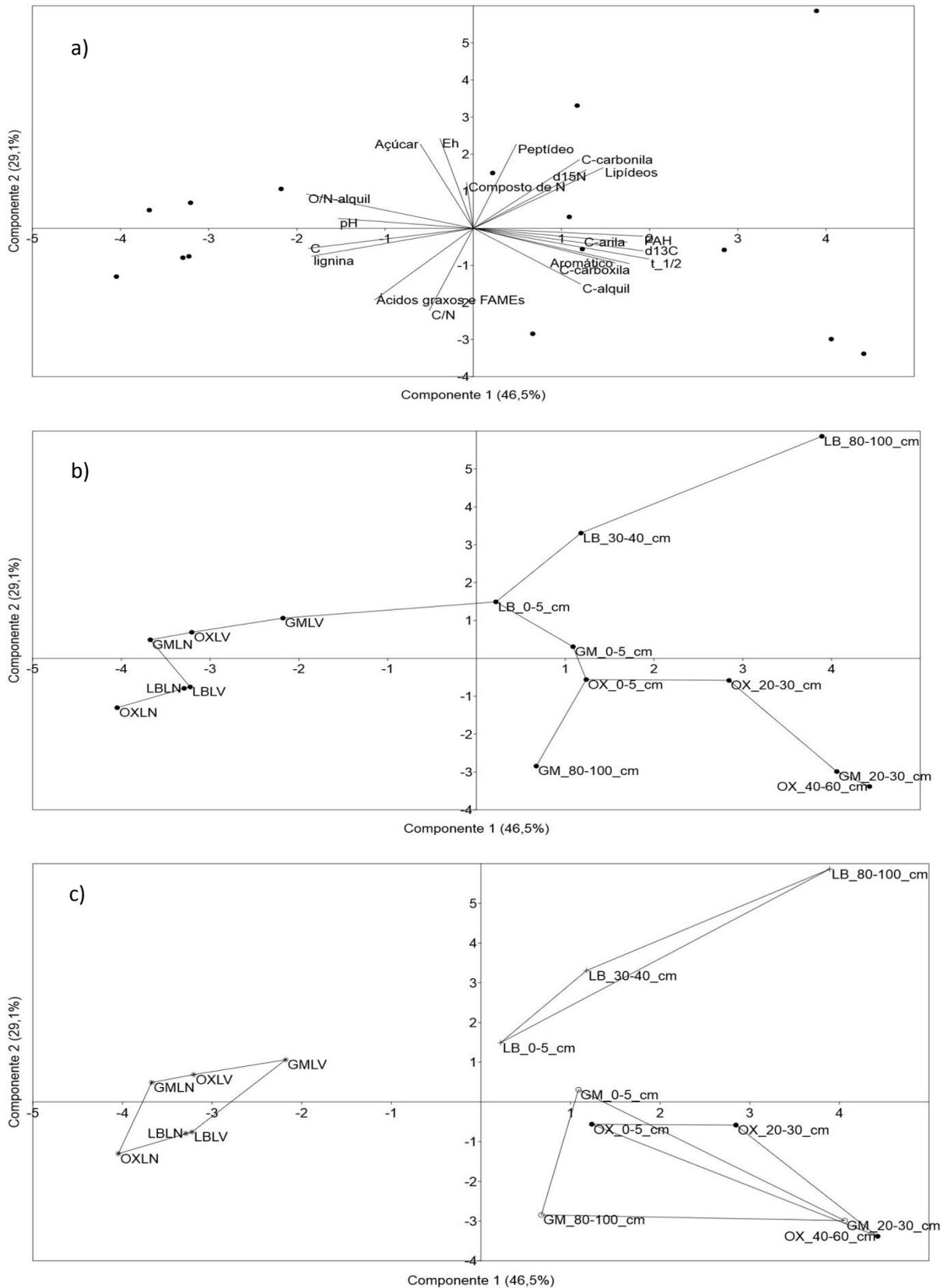
Em GMvd e OXs, semelhante ao observado em LBa, houve um aumento da proporção dos grupos C-aromático em subsuperfície concomitantemente a um decréscimo da proporção dos grupos O-aril (Tabela 4.2). Os resultados de Pi-CG/EM suportam esse comportamento, uma vez que a abundância relativa dos compostos aromáticos e PAH aumentou, sendo também observado um decréscimo da proporção dos derivados de lignina (Tabela 4.3). Esses resultados corroboram a contribuição de compostos pirogênicos nesses ambientes hidromórficos e semi hidromórficos. As condições ambientais atuais (alta precipitação pluviométrica sem estação seca definida), que permitem o desenvolvimento de vegetação florestal perenifólia, não são reconhecidas como condições propícias para a ocorrência de incêndios naturais, o que também sugere que os processos pirogênicos ocorreram no passado. O aumento da proporção desse tipo de estruturas aromáticas em profundidade para todos os solos analisados, corrobora a ocorrência de um material orgânico relativamente diferente daquele que ocorre nos horizontes superficiais e na vegetação.

### **7.3.5 Análise de componentes principais e análise de similaridade**

Na ACP apenas dois componentes principais (eixos) foram considerados válidos (para uma significância de  $p < 0,05$  pelo teste de reamostragem "bootstrap"), sendo que aproximadamente 75% da variância pôde ser explicada por esses eixos (Figura 4.1).

As variáveis descritoras apresentaram um padrão relativamente disperso ao redor dos componentes 1 e 2. Em relação ao componente 1 (46,5% da variância total) houve uma correlação negativa entre os compostos aromáticos, alifáticos, carboxílicos, carbonílicos, PAH,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , peptídeos e o t 1/2 do C em relação ao pH, Eh, derivados de lignina e os compostos mássicos da MOS (açúcares, compostos nitrogenados e grupos O-N-alquil) (Figura 4.1a). Considerando-se os componentes 1 e 2, as variáveis C-alquil, C-aril, compostos aromáticos e carboxílicos, PAH,  $\delta^{13}\text{C}$  e o t 1/2 são responsáveis pela posição das amostras de solo de OXs e GMvd no diagrama, sobretudo das camadas mais profundas. Os compostos de açúcar, os grupos O-N-alquil e as ligninas definem a posição das amostras de serapilheira de todos os perfis analisados, evidenciando a diferença entre a composição da serapilheira e as amostras de solo dos horizontes subsuperficiais. Em relação ao componente 2 (29,1 % da variância total), se observou uma correlação negativa entre o Eh e a intensidade dos grupos C-alquil e relação C/N, o que sustenta a preservação seletiva dos grupos alifáticos e a presença de material menos humificado em condições de baixo potencial redox. O componente 2 também foi o responsável pela separação das amostras de LBa das amostras de GMvd e OXs no diagrama de ordenação, possivelmente devido às condições mais oxidadas desse perfil e da menor relação C/N em profundidade.

A árvore geradora mínima confirmou a tendência de um conglomerado contendo as amostras de serapilheira dos perfis analisados (Figura 4.1b). A conexão desse conglomerado com as outras unidades amostrais ocorre por meio de LBa 0-5 cm, confirmando a maior similaridade da camada superficial desse solo com a composição da serapilheira, em relação a todas as outras amostras desse perfil. Por sua vez, essa unidade amostral apresenta-se conectada à OXs 0-5 cm, de onde inicia-se uma separação nas redes de conexão da árvore. Esses ramos confirmam o aumento do grau de dissimilaridade entre os horizontes subsuperficiais de LBa e de GMvd e OXs, sendo que as camadas intermediárias encontram-se, no geral, em posições de



**Figura 4.1.** Diagrama de ordenação por componentes principais (ACP) mostrando: a) dispersão das variáveis em torno dos componentes 1 e 2; b) árvore geradora mínima (AGM) aplicada às unidades amostrais; c) aplicação do algoritmo do fecho convexo às unidades amostrais, considerando-se as amostras de serapilheira e de solo de cada perfil como grupos separados.

transição dos ramos definidos. Esse resultado sugere a existência do gradiente ambiental: "serapilheira - horizonte superficial - horizonte subsuperficial" e confirma o maior grau de semelhança entre os dois solos das posições mais baixas e úmidas da paisagem. Esses ramos confirmam o aumento do grau de dissimilaridade entre os horizontes subsuperficiais de LBa e de GMvd e OXs, sendo que as camadas intermediárias encontram-se, no geral, em posições de transição dos ramos definidos. Esse resultado sugere a existência do gradiente ambiental: "serapilheira - horizonte superficial - horizonte subsuperficial" e confirma o maior grau de semelhança entre os dois solos das posições mais baixas e úmidas da paisagem.

Após a aplicação do algoritmo do fecho convexo, considerando-se que os diferentes polígonos são definidos pelo conjunto das amostras de cada solo e pelo grupo de amostras de serapilheira, foi confirmado o elevado grau de semelhança de GMvd e OXs em relação a LBa, devido a grande proporção de área sobreposta pelos dois grupos (Figura 4.1c). Esse resultado sustenta a hipótese de que os processos pedogenéticos atuantes nesses dois solos, que estão relacionados à origem, composição e evolução da MOS, são similares e diferem dos processos que ocorrem em LBa.

### **7.3.6 Assinatura isotópica de açúcares, derivados de lignina, compostos aromáticos e ácido graxo, determinados por Py-AICE**

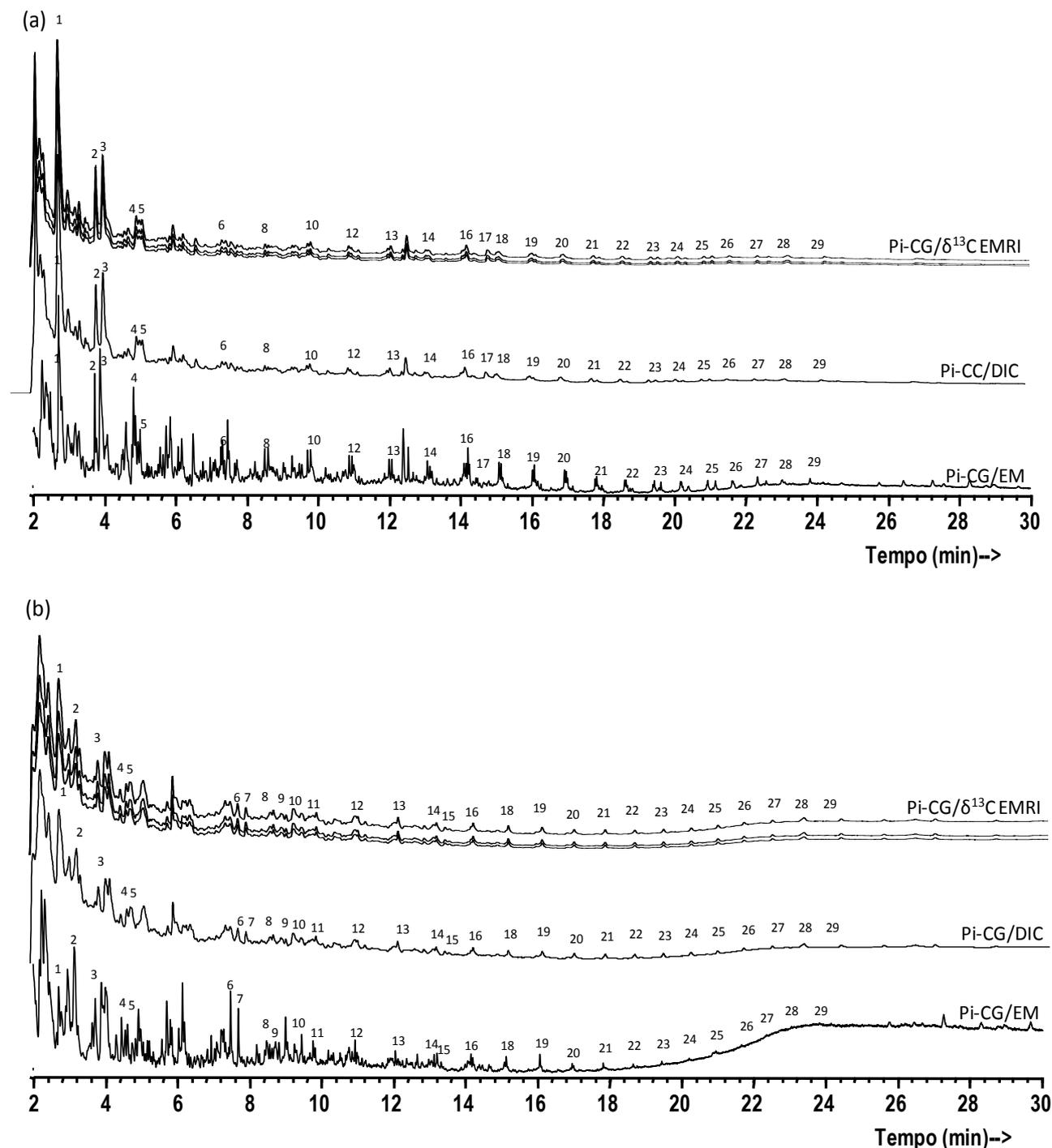
De forma geral, o  $\delta^{13}\text{C}$  dos compostos identificados por Pi-AICE apresentaram uma tendência semelhante ao observado para o  $\delta^{13}\text{C}$  das amostras de solo inteiro e serapilheira (Tabela 4.4). Exemplos dos cromatogramas obtidos por Pi-AICE e a correspondência dos picos cromatográficos com a técnica de Pi-CG/EM e Pi-CG/DIC podem ser observados na Figura 4.2.

Em LBa o  $\delta^{13}\text{C}$  dos derivados de lignina, compostos de açúcar, fenol e do ácido hexadecanóico foi similar entre a serapilheira e a camada superficial do solo (Tabela 4.4), confirmando que essas estruturas são derivadas da vegetação florestal (C3). Em GMvd e OXs foi observado um progressivo aumento do valor do  $\delta^{13}\text{C}$  dessas estruturas em profundidade, indicando que o aumento da concentração do  $^{13}\text{C}$  nesses marcadores é devido à contribuição

**Tabela 4.4.** Assinatura isotópica de  $^{13}\text{C}$  de compostos orgânicos específicos de amostras de solo e serapilheira dos perfis, identificados por Py-AICE.

Grupo orgânico / composto		Fórmula empírica	Tempo de retenção min	LBa		GMvd				OXs			
				LV	0-5 cm	LV	0-5 cm	20-30 cm	80-100 cm	LV	0-5 cm	20-30 cm	40-60 cm
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)													
Açucar	Furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	2,69	-25,77	-25,03	-25,64	-21,97	-18,57	-16,67	-25,02	-18,24	-17,92	-15,27
	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	3,71	-25,98	-25,37	-26,45	-22,44	-18,67	-16,21	-23,56	-19,31	-18,82	-15,11
Aromático	Phenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	3,87	-27,83	-26,34	-29,34	-25,65	-19,47	-16,33	-27,54	-21,48	-16,18	-16,44
Lignina	Phenol, 2-methoxy (guaiacol)	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	4,80	-27,01	-26,73	-28,42	-26,69	-19,33	-19,12	-26,39	-20,64	-16,31	-16,02
	Methoxyphenol (guaiacol)	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	4,99	-27,13	-27,37	-27,39	-24,83	-19,67	-19,53	-26,93	-19,88	-17,03	-16,32
	2-Methoxy-4-vinylphenol	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	7,66	-27,98	-27,45	-28,27	-25,89	-	-	-27,93	-19,06	-17,45	-
Ácido graxo	n-Hexadecanoic acid	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	14,80	-29,44	-27,75	-31,07	-28,06	-	-	-28,82	-25,1	-19,03	-
PAH	Naphthalene, 1-methyl	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	7,71	-	-	-	-	-15,4	-15,23	-	-	-	-
	Naphthalene, 2,3-dimethyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$	9,02	-	-	-	-	-16,27	-16,71	-	-15,17	-15,02	-16,22
	Phenanthrene	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	13,22	-	-	-	-	-14,17	-14,21	-	-	-14,73	-14,44
	Acenaphthylene	$\text{C}_{12}\text{H}_8$	9,83	-	-	-	-	-14,86	-14,33	-	-	-	-
Alcano	Tetradecane	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	8,58	-25,29	-23,79	-25,66	-20,12	-20,34	-20,71	-25,21	-19,61	-19,58	-19,78
	Pentadecane	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	9,70	-26,01	-24,89	-24,97	-22,52	-20,65	-19,88	-25,44	-19,99	-20,02	-19,42
	Hexadecane	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	10,95	-25,87	-23,92	-25,33	-20,31	-20,01	-20,87	-25,65	-20,17	-20,25	-20,13
	Heptadecane	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	12,07	-26,34	-24,69	-25,04	-20,64	-18,08	-19,01	-25,79	-21,26	-21,45	-21,63
	Octadecane	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	13,14	-25,47	-24,01	-25,23	-21,59	-22,31	-21,21	-25,22	-21,52	-22,49	-20,89
	Nonadecane	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	14,16	-26,47	-25,33	-26,88	-25,7	-24,37	-20,78	-26,33	-21,11	-21,52	-21,37
	Eicosane	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	15,14	-27,74	-25,12	-30,95	-26,16	-26,12	-23,18	-26,12	-21,6	-21,25	-23,87
	Heneicosane	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	16,07	-28,71	-26,73	-30,36	-20,33	-22,99	-20,21	-25,21	-22,72	-21,69	-23,81
	Docosane	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	16,97	-28,74	-27,39	-30,87	-33,82	-25,39	-23,78	-25,52	-26,57	-25,07	-24,47
	Tricosane	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	17,83	-29,01	-29,12	-30,44	-28,08	-26,91	-22,99	-27,34	-26,74	-23,36	-22,86
	Tetracosane	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	18,66	-29,21	-28,76	-28,9	-31,27	-27,37	-23,44	-30,69	-27,07	-22,68	-22,68
	Pentacosane	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	19,45	-29,47	-28,34	-28,1	-30,72	-29,08	-25,12	-31,77	-26,44	-22,01	-21,67
	Hexacosane	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	20,21	-29,98	-29,37	-29,87	-30,65	-28,46	-23,41	-30,13	-26,38	-23,16	-22,09
	Heptacosane	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}$	20,95	-31,1	-29,48	-31,1	-30,12	-30,82	-23,79	-31,31	-25,42	-23,61	-23,12
	Octacosane	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	21,65	-32,02	-30,12	-32,02	-30,9	-28,17	-24,13	-32,33	-28,03	-25,55	-25,15
	Nonacosane	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}$	22,35	-35,31	-33,12	-31,79	-29,85	-28,79	-24,39	-35,11	-31,32	-27,46	-26,86
	Triacontane	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	23,04	-37,63	-36,34	-37,89	-35,72	-29,66	-25,64	-35,26	-33,11	-27,34	-27,42
Hentriacontane	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	23,73	-39,87	-37,72	-45,11	-39,84	-31,11	-29,91	-42,98	-39,77	-29,32	-29,57	
% of furfural from C3 plants				100	100	100	81	44	22	100	40	36	7

\*Obs: os nomes dos compostos identificados foram mantidos iguais aos listados na biblioteca NIST.



**Figura 4.2.** Correspondência dos picos dos cromatogramas de Pi-CG/EM, Pi-CG/DIC e Pi-CC/  $\delta^{13}\text{C}$  EMRI de GMvd 0-5 cm (a) and GMvd 20-30 cm (b). Compostos: 1 - furfural; 2 - 2-furancarboxaldehide, 5-methyl; 3 - phenol; 4 - phenol, 2-methoxy (guaiacol); 5 - methoxyphenol (guaiacol); 6 - 2-methoxy-4-vinylphenol; 7 - naphthalene, 1-methyl; 8 - tetradecane; 9 - Naphthalene, 2,3-dimethyl; 10 - pentadecane; 11 - acenaphthylene; 12 - hexadecane; 13 - heptadecane; 14 - octadecane; 15 - phenanthrene; 16 - nonadecane; 17 - n-hexadecanoic acid; 18 - eicosane; 19 - heneicosane; 20 - docosane; 21- tricosane; 22 - tetracosane; 23 - pentacosane; 24 - hexacosane; 25 - heptacosane; 26 - octacosane; 27 - nonacosane; 28 - triacontane; 29 - hentriacontane.

de vegetação C4. Dessa forma, em GMvd e OXs os valores menos negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  observados nos horizontes subsuperficiais são resultados da mescla de ligninas, açúcares, aromáticos e ácidos graxos, de plantas florestais e de campo, em diferentes proporções.

Com intenção de se identificar a proporção dos açúcares provenientes de vegetação C3 e da vegetação C4 foi utilizado o modelo de regressão linear  $y = -0,09x - 14,65$  ( $R^2 = 0,944$ ), descrito em González-Pérez et al. (2016). Nesse modelo foi utilizado como variável preditora (x) a proporção (%) de açúcar C3, onde a variável predita (y) é o  $\delta^{13}\text{C}$  do composto furfural (2-furancarboxaldehyde - tempo de retenção cromatográfico = 2,6947 min). Por meio dos resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  do mesmo composto foi possível realizar a resolução do modelo para se obter a proporção de furfural derivado da vegetação florestal.

Em LBa, todo o açúcar (furfural) é derivado da vegetação florestal, segundo a aplicação do modelo (Tabela 4.4). Em GMvd a proporção de furfural derivado da floresta decresceu substancialmente da superfície para subsuperfície, apresentando valores de 81, 44 e 22 % para as camadas de 0-5, 20-30 e 80-100 cm, respectivamente (Tabela 4.4). Em OXs, foi observada tendência semelhante (40, 36 e 7 % de furfural proveniente de plantas C3 para 0-5, 20-30 e 40-60 cm, respectivamente) (Tabela 4.4), o que mostra que em profundidade há, ainda hoje, uma maior proporção de açúcares derivados da vegetação de campo (C4) (78 % e 93 % para GMvd e OXs, respectivamente). O furfural é uma das principais formas de conversão de açúcares durante o processo de pirólise e representa as estruturas de alta labilidade bioquímica da estrutura da MOS (açúcares). A presença desse marcador - derivado de plantas com metabolismo fotossintético C4 - deve-se a preservação desses compostos lábeis mais antigos pelo regime hidromórfico, ou por outros mecanismos de estabilização da MOS.

Embora para os derivados de lignina, compostos aromáticos e ácido graxo, selecionados por Pi-AICE, não tenha sido possível se aplicar um modelo linear relacionando o  $\delta^{13}\text{C}$  com a proporção desses compostos derivados de plantas C3 (semelhante ao utilizado para o furfural), em GMvd e OXs também foi observado uma variação do  $\delta^{13}\text{C}$  semelhante ao verificado para o furfural em profundidade (Tabela 4.4). Essa variação sugere que as proporções desses

compostos derivados de floresta e de campo sejam similares ao observado para os açúcares, possivelmente em função da ação dos mesmos mecanismos de estabilização.

### **7.3.7 Composição química da MOS avaliada pelo uso de biomarcadores (n-alcenos) determinados por Pi-CG/EM e Pi-AICE**

A série homóloga de lipídeos (n-alcenos) das frações da serapilheira e das amostras de solo foi anteriormente apresentada e discutida em detalhes no Capítulo 2. Porém, para fins de discussão e correlação com os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dos compostos n-alcenos determinados por Py-AICE, esses resultados serão novamente abordados a seguir.

O perfil de n-alcenos da serapilheira dos três solos analisados apresentou uma distribuição bimodal (Figura 2.10 - Capítulo 2). As estruturas  $\text{C}_{29}$  e  $\text{C}_{31}$ , que são reconhecidas como biomarcadores típicos de vegetação superior, foram as mais abundantes na região dos compostos de cadeia longa ( $\text{C}_{24}$  a  $\text{C}_{31}$ ). Na região dos compostos curtos ( $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{23}$ ), região sob influência dos processos de decomposição atribuídos aos organismos heterotróficos (Van Berger et al., 1997; Wiesenberg et al, 2004), a estrutura  $\text{C}_{12}$  foi a mais abundante.

Não foi possível a determinação do  $\delta^{13}\text{C}$  nos compostos n-alcenos de menor peso molecular ( $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{13}$ ) devido ao baixo grau de nitidez dos picos cromatográficos desses lipídeos no Pi-CG/DIC-C-EMRI e a possível ocorrência de co-eluição com outros compostos. Para o restante da série homóloga foi observada uma diferença nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre os lipídeos e as outras famílias de compostos identificadas por Pi-AICE (Tabela 4.4). Na série homóloga de n-alcenos de serapilheira os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram, em média, de -26,77 a -33,29 para os compostos curtos ( $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{23}$ ) e longos ( $\text{C}_{24}$ - $\text{C}_{31}$ ), respectivamente. Os valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  nos compostos de maior peso molecular, em relação aos fragmentos curtos da mesma série e aos compostos de açúcar, derivados de lignina e aromáticos, indica que a síntese dos lipídeos longos discrimina mais contra a incorporação do isótopo mais pesado na estrutura, sendo esse mecanismo mais sensível durante a formação das maiores cadeias alquílicas (Huang et al., 1995). Em geral, os lipídeos são

empobrecidos em  $^{13}\text{C}$  em relação às amostras inteiras de solo e à outros compostos de planta (van Dongen et al., 2002; Chikaraishi et al., 2003; Castañeda & Schouten, 2011; Sachse et al., 2012). Essa diferença no  $\delta^{13}\text{C}$  pode ser superior a 16 ‰ entre os n-alcenos vegetais de maior peso molecular e compostos com outras funções orgânicas, o que deve-se ao fato de que o cada aumento da cadeia configura-se como um passo bioquímico diferente (van Dongen et al., 2002), onde pode ocorrer discriminação contra o isótopo mais pesado.

Na serapilheira o CMC variou de 17 a 23 C, decrescendo da fração jovem da serapilheira para a fração mais decomposta (Tabela 4.3) em função da quebra parcial das cadeias pelos microrganismos. A variação do ICP foi de 1,8 a 2,9 e foi similar ao observado para o CMC, o que deve-se ao enriquecimento dos compostos pares (originados ou transformados pelos microrganismos durante a decomposição). A relação C/L aumentou da serapilheira mais jovem para a mais decomposta, o que também pode ser explicado pelo aumento da proporção dos compostos menores, derivados da ação microbiana (Van bergen et al., 1997; Wiesenberg et al., 2004).

Em LBa a série homóloga de n-alcenos também apresentou distribuição bimodal (Figura 2.10 - Capítulo 2). O maior estágio de alteração dos lipídeos do solo, comparativamente aos da serapilheira, puderam ser evidenciados pela diferença nos valores de CMC e ICP e CL (Tabela 4.3). Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de todos os n-alcenos, detectados, da fração velha da serapilheira e da camada superficial do solo, determinada por Pi-AICE, foram bastante similares, confirmando que os n-alcenos do solo são realmente derivados desse tipo de vegetação (Tabela 4.4).

Diferente do observado em LBa, o perfil de n-alcenos das amostras de solo de GMvd e OXs seguiram distribuição unimodal, com maior abundância de compostos de menor peso molecular, o que diferiu do padrão observado na serapilheira (Figura 2.10 - Capítulo 2). Da mesma forma, os valores de CMC e ICP foram menores do que na serapilheira, e os valores da relação C/L foram maiores, o que suporta o maior estágio de alteração dos lipídeos (Tabela 4.3). Entretanto, devido ao menor potencial de degradação da MOS nesses dois solos (já abordado anteriormente), o enriquecimento relativo dos n-alcenos curtos ( $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{23}$ ) pode ter sido promovido pela ação do fogo, ou seja, pela

ocorrência de incêndios naturais no passado. Esses incêndios são capazes de produzir, em um curto intervalo de tempo, um intenso processo de quebra dos fragmentos maiores da série e, conseqüentemente, um rápido enriquecimento dos n-alcenos curtos, assim como podem produzir expressivas alterações na paridade das cadeias (Almendros et al., 1988; González-Perez et al., 2004; De La Rosa et al., 2012). A presença de fragmentos de carvão em subsuperfície de LBa serve corrobora a ocorrência desses eventos no passado.

Na camada superficial (0-5 cm) de GMvd e OXs o  $\delta^{13}\text{C}$  dos compostos curtos ( $\text{C}_{14}\text{-C}_{23}$ ) da série homóloga de n-alcenos foram bastante diferentes do observado para os mesmos compostos lipídicos da serapilheira, com valores menos negativos, indicando que são alcanos provenientes de plantas C4 (Tabela 4.4). Porém, na mesma camada de ambos os perfis, os compostos longos da série ( $\text{C}_{24}\text{-C}_{31}$ ) apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  similares aos observados para os mesmos compostos da liteira, com pequeno aumento da concentração de  $^{13}\text{C}$  nos alcanos no solo (de 1 a 2‰), intervalo que encontra-se dentro da faixa de enriquecimento de  $^{13}\text{C}$  pelos microrganismos. Esses resultados indicam que nesses solos, em superfície, os n-alcenos curtos, que são mais abundantes na série unimodal, são provenientes da vegetação de campo e os compostos longos são derivados da vegetação florestal atual.

Nas camadas mais profundas desses perfis (GMvd 20-30 cm e 80-100 cm e OXs 20-30 cm e 40-60 cm) os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dos n-alcenos curtos foram muito similares aos observados na camada de 0-5 cm (Tabela 4.4). Por outro lado, entre essas camadas subsuperficiais todos os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da série homóloga (compostos curtos e longos) foram similares entre si e substancialmente diferentes dos observados para a camada superficial e serapilheira (Tabela 4.4), indicando uma predominância de n-alcenos derivados do metabolismo fotossintético C4 nos horizontes mais profundos. Dessa forma, os lipídeos derivados da antiga vegetação foram preservados em ambientes anaeróbicos mais profundos, sendo que em superfície há maior entrada de n-alcenos da vegetação florestal em relação aos horizontes subsuperficiais. O padrão de distribuição unimodal, com maior abundância dos compostos curtos derivados da vegetação de campo, sugere a ocorrência de incêndios naturais em um período anterior (semi árido), que ocasionou a quebra dos compostos maiores. O aumento da abundância relativa dos compostos aromáticos e PAH

(Pi-CG/EM) e do sinal dos grupamentos C-aromático ( $^{13}\text{C}$  RMN PC/AMS), assim como a ocorrência de PAH com mais de dois anéis na estrutura e com  $\delta^{13}\text{C}$  de aproximadamente -14 (Antracenos e Fenantrenos - Tabela 4.4) em profundidade nesses dois perfis, sustentam a hipótese da ocorrência de incêndios no passado, em um período semi árido anterior e com predominância de vegetação C4.

#### 7.4 Conclusões

Nesse trabalho nós procuramos utilizar a MOS como meio para se identificar a ocorrência de alterações vegetacionais no passado, em função de mudanças climáticas. Para isso, nós buscamos inferir sobre a origem e a transformação do C por meio do comparativo da composição química e da assinatura isotópica de  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  da MOS, entre amostras de solo e serapilheira.

Os resultados mostraram uma diferença considerável entre a MOS e a vegetação atual, no que diz respeito à composição química e a assinatura isotópica da MOS e dos marcadores moleculares (açúcares, derivados de lignina, compostos aromáticos, PAHs, ácido-graxo e n-alcanos). Essas diferenças foram mais acentuadas nos perfis da posição mais baixa da paisagem onde predominam condições hidromórficas e semi hidromórficas. Porém, mesmo em solos sob condições oxidantes foi observada diferença, para as mesmas variáveis analisadas, em profundidade, incluso a ocorrência de material pirogênico derivado de vegetação de campo. A diferença da MOS com a vegetação atual suporta a hipótese da existência de uma vegetação de campo no passado, de onde parte das estruturas orgânicas se originou. Esse resultado é sustentado pelos estoques de C mais estáveis (maiores valores de  $t_{1/2}$ ) determinados para os horizontes subsuperficiais.

Esses resultados se relacionam com evidências paleontológicas da ocorrência de alteração de vegetação em função do clima durante o Holoceno, identificadas por outros trabalhos em uma outra região de altitude no sul do Brasil, onde ocorrem zonas transicionais de floresta e campo.

Esses resultados suportam a hipótese de que as atuais condições de relevo, umidade e temperatura permitem o maior desenvolvimento da

vegetação de metabolismo C3, ao passo que no passado predominava uma vegetação de via fotossintética C4, sob uma condição de clima mais seco em relação ao atual. Parte considerável dos estoques de C encontrados nesses perfis são ainda provenientes dessa antiga vegetação, e podem ter sido preservados sob as atuais condições climáticas em função dos mecanismos de estabilização da MOS (hidromorfia, recalcitrância bioquímica).

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os solos da topossequência do presente estudo são grandes reservatórios de MOS, sendo que os maiores estoques de C e N encontram-se nas posições hidromórficas da paisagem. O regime hídrico também foi responsável pelas diferenças observadas na composição química da MOS, sendo os solos das posições mais baixas da paisagem enriquecidos em compostos alifáticos e aromáticos, ao passo que o Latossolo (topo) apresentou maior proporção de grupos O/N-alquil, açúcares e peptídeos.

O estoque de C nos horizontes subsuperficiais (abaixo de 20 cm) representa aproximadamente 70% do total, e a estabilidade dessa MOS é expressivamente maior quando comparada à MOS localizada nas camadas superficiais. Após o experimento de incubação os compostos alifáticos e aromáticos da MOS foram relativamente preservados, o que, provavelmente, deve-se à sua composição mais hidrofóbica e maior recalcitrância bioquímica.

Nos três solos, em superfície, os lipídeos sofreram uma expressiva alteração qualitativa após a incubação, mostrando um decréscimo do tamanho das cadeias e maior proporção de compostos curtos, que são de origem microbiana. Isso sugere que a degradação dos lipídeos pode apresentar duas etapas distintas, onde haveria um primeiro estágio de alteração de caráter mais qualitativo, seguido por uma segunda etapa onde ocorreriam os processos de funcionalização das cadeias, seguida por sua conversão a outros compostos ou mineralização.

Para a estabilidade dos agregados do solo, avaliada pela aplicação de energia de ultrassom, ambos os grupos C-alquil e C-O-alquil foram relevantes. Tendo em vista os principais mecanismos de estabilização da MOS atualmente, estima-se que no Latossolo, a interação entre os grupos C-O-alquil e a superfície dos minerais foi o mecanismo que exerceu maior controle sobre

a agregação, ao passo que no Gleissolo e no Organossolo o mecanismo principal foi a proteção hidrofóbica conferida pela autoassociação das zonas hidrofóbicas da MOS, envolvendo principalmente os grupos C-alquil da estrutura.

Os maiores valores de energia de ultra-som para a dispersão das argilas foram observados nos solos ricos em MOS (Organossolo e Gleissolo), indicando que a hidrofobicidade desempenha um papel fundamental na estabilização dos agregados nesses ambientes. Considerando que mudanças no uso desses solos podem se refletir em uma alteração da composição química da MOS, um decréscimo na estabilidade estrutural dos perfis e na capacidade de estoque de C e da estabilidade da MOS é esperada.

Associando os resultados de composição química da MOS com sua assinatura isotópica de  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ , foi possível observar que existe uma diferença considerável entre a MOS e a vegetação atual. Essas diferenças foram mais acentuadas nos perfis da posição mais baixa da paisagem onde predominam condições hidromórficas e semi hidromórficas. Porém, mesmo no Latossolo foi observada diferença entre a MOS e a vegetação em profundidade, incluso a ocorrência de material pirogênico derivado de vegetação de campo. Essas diferenças são suportadas pela hipótese da ocorrência de uma paleo-vegetação de gramíneas, de onde parte das estruturas orgânicas se originou. Outras evidências sobre a ocorrência de alterações vegetacionais, em função da alteração do clima durante o Holoceno, já foram identificadas por outros trabalhos em outras regiões de altitude do sul do Brasil.

Nossos resultados indicam que as atuais condições de relevo, umidade e temperatura favorecem o desenvolvimento de floresta (C3), ao passo que em um período passado ocorria na região uma vegetação de campo (C4), sob condições de clima mais seco. Parte considerável dos estoques de C determinados em subsuperfície nesses perfis são ainda provenientes dessa antiga vegetação, e podem ter sido preservados sob as atuais condições climáticas em função dos diferentes mecanismos de estabilização da MOS, que atuam nas diferentes posições da paisagem.

## 9. LITERATURA CITADA

ABREU Jr., C.H. et al. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: **QUÍMICA e mineralogia do solo: parte ii – aplicações**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2009. p.529-685.

ALMENDROS, G.; MARTIN, F.; GONZÁLEZ-VILA F.J. Effects of fire on humic and lipid fractions in a Dystric Xerochrept in Spain. **Geoderma**, Amsterdam, v.42, p.115–27, 1988.

AMEZKETA, E. Soil aggregate stability: a review. **Journal of Sustainable Agriculture**, Binghamton, v.14, n.2, p.83–151, 1999.

ARANTES, V.; MILAGRES, A.M.F. Relevância de compostos de baixa massa molar produzidos por fungos e envolvidos na biodegradação da madeira. **Química Nova**, São Paulo, v.32 n.6, p.1586-1595, 2009.

ASSIS, C.P. et al. Lipid abundance and composition of a humic Oxisol as a function of land use. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.68, n.2, p.230-236, 2011.

AZEVEDO, A. C.; BONUMÁ, A. S. Partículas Coloidais, dispersão e agregação e latossolos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.34, n.2, p.609-617, 2004.

BACH, C.E. et al. Measuring phenol oxidase and peroxidase activities with pyrogallol, L-DOPA, and ABTS: Effect of assay conditions and soil type. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.67, p.183-191, 2013.

BALDOCK, J.A. et al. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.35, n.5, p.1061-1083, 1997.

BALDOCK, J.A.; SKJEMSTAD, J.O. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.31, n.7-8, p.697-710, 2000.

BALDOCK, J. A. et al. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. **Marine Chemistry**, New York, v.92, n.1-4, p.39–64, 2004.

BALDRIAN, P. Fungal laccases e occurrence and properties. **FEMS Microbiology Review**, Amsterdam, v.30, n.2, p.215-242, 2006.

BALESDENT, J.; MARIOTTI, A.; GUILLET, B. Natural  $^{13}\text{C}$  abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.19, n.1, p.25-30, 1987.

BARBERIS, E. et al. Aggregation of soil particles by iron oxides in various size fractions of soil B horizons. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.42, n.4, p.535–542, 1991.

BARRAL, M.T.; ARIAS, M.; GUERIF, J. Effects of iron and organic matter on the porosity and structural stability of soil aggregates. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.46, n.3, p.261–272, 1998.

BARRÉ, P. et al. Impact of phyllosilicate mineralogy on organic carbon stabilization in soils: incomplete knowledge and exciting prospects. **Geoderma**, Amsterdam, n.235-236, p.382-395, 2014.

BARTHES, B.G. et al. Texture and sesquioxide effects on water-stable aggregates and organic matter in some tropical soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.143, n.1, p.14–25, 2008.

BATJES, N.H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.47, p.151-163, 1996.

BEHLING, H. South and southeast Brazilian grasslands during Late Quaternary times: a synthesis. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v.177, n.1-2, p.19-27, 2002.

BEHLING, H. et al. Late Quaternary Araucaria forest, grassland (Campos), fire and climate dynamics, studied by high-resolution pollen, charcoal and multivariate analysis of the Cambará do Sul core in southern Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v.203, n.3-4, p.277-297, 2004.

BENITES, V.M. et al. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v.127, p.104-113, 2005.

BENITES, V.M. et al. Soils associated with rock outcrops in the Brazilian mountain ranges Mantiqueira and Espinhaço. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v.30, n.4, p.569-577, 2007.

BERHE, A.A.; KLEBER, M. Erosion, deposition, and the persistence of soil organic matter: mechanistic considerations and problems with terminology. **Earth Surface Processes and Landforms**, Sussex, v.38, n.8, p.908–912, 2013.

BERNER, R. A. Overview The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. **Nature**, London, v.426, p.323-326, 2003.

BINGHAM, E.M. et al. Conservative composition of n-alkane biomarkers in Sphagnum species: implications for palaeoclimate reconstruction in

ombrotrophic peat bogs. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.41, p.214–220, 2010.

BURDON, J. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? **Soil Science**, Baltimore, v.166, p.752–769, 2001.

BOURBONNAIS, R.; LEECH, D.; PALCE, M.G. Electrochemical analysis of the interactions of laccase mediators with lignin model compounds. **Biochimica Biophysica Acta**, Amsterdam, v.1379, n.3, p.381-390, 1998.

BOUTTON, N. T. W. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: BOUTTON, T. W.; YAMASAKI, S. **Mass Spectrometry of soils**. New York: Marcel Dekker, 1996. p.47-82.

BRAGAZZA, L. et al. Plant litter decomposition and nutrient release in peatlands. In: BAIRD, A.; BELYEA, L.; COMAS, X. (Ed.) **Carbon cycling in Northern Peatlands**. [Washington: American Geophysical Union], 2009. p.99–110. (Geophysical Monograph Series)

BRASIL. Lei nº 12.651 de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis nºs 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis nºs 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, e a Medida Provisória nº 2.166-67, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 28 maio 2012.

BRITO-NEVES, B.A História dos continentes - trajetórias e tramas tectônicas. In: MANTESSO-NETO, V. et al. (Ed.) **Geologia do Continente Sul Americano**: evolução da obra de Fernando Marques de Almeida. São Paulo: Editora Beca, 2004. p.123-157.

BRODOWSKI, S. et al. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.36, n.4, p.1299–1310, 2005.

BUCZKO, U.; BENS, O.; HÜTTL, R.F. Variability of soil water repellency in Sandy Forest soils with different stand structure under Scots pine (*Pinus sylvestris*) and beech (*Fagus sylvatica*), **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.41, n.3-4, p.337-345, 2005.

BULL, I.D. et al. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments-V. The fate of lipids in different long-term experiments. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.31, n.5, p.389-408, 2000.

BUURMAN P. et al. Molecular chemistry by pyrolysis-GC/MS of selected samples of the Penido Vello peat deposit, Galicia, NW Spain. In: MARTINI, I. P.; MARTINEZ CORTIZAS, A.; CHESWORTH, W. (Ed.) **Peatlands**: Evolution and records of Environmental and Climate changes. Amsterdam: Elsevier, 2006. p.217-239.

BURNS, R.G. et al. Soil enzymes in a changing environment: current knowledge and future directions. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.58, p.216-234, 2013.

CAMPOS, J.R.R.; SILVA, C.A.; VIDAL-TORRADO, P. Mapping, organic matter mass and water volume of a peatland in Serra do Espinhaço Meridional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.36, n.3, p.723-732, 2012.

CASTAÑEDA, I.S.; SCHOUTEN, S. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. **Quaternary Science Reviews**, Oxford, v.30, n.21-22, p.1-41, 2011.

CERRI, C.C. et al. Carbon cycling and sequestration opportunities in South America: the case of Brazil. **Soil Use and Management**, Oxford, v.20, n.2, p.248-254, 2004.

CHANEY, K.; SWIFT R. S. The influence of organic matter on aggregate stability in some British soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.35, n.2, p.223-230, 2006.

CHAPLOT, V.; COOPER, M. Soil aggregate stability to predict organic carbon outputs from soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.243, p.205-213, 2015.

CHARMAN, D. J.; HENDON, D.; WOODLAND, W.A. **The Identification of Peatland Testate Amoebae**. London: Quaternary Research Association Technical Guide, 2000. 234p.

CHEFETZ, B. et al. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, n.4, p.776-785, 1996.

CHENU, C.; STOTZKY, G. Interactions between microorganisms and soil particles: an overview. In: HUANG, P. M.; BOLLAG, J. M.; SENESI, N. (Ed). **Interactions between Soil Particles and Microorganisms**. New York: Wiley, 2002. p.3-40.

CHIKARAISHI, Y.,; NARAOKA, H. Compound-specific  $\delta D$ -delta  $\delta^{13}C$  analyses of n-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. **Phytochemistry**, New York, v.63, n.3, p.361-371, 2003.

CHIMNER, R.A.; EWEL, K.C. A tropical freshwater wetland: II. Production, decomposition, and peat formation. **Wetlands Ecology and Management**, Dordrecht, v.13, n.6, p.671-684, 2005.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advances in Soil Science**, New York, v.20, p.2-76,1992.

CHOROVER J.; AMISTADI M.K. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v.65, n.1, p.95-109, 2001.

CIPRIANO-SILVA, R. et al. Caracterização de organossolos em ambientes de várzea do nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.38, n.1, p.26-38, 2014.

CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M.C. Interaction of humic substances in soil clays. In: PICCOLO, A. (Ed.) **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Amsterdam: Elsevier, 1996. p.595-624.

COUTO, E.G.; RESENDE, M. Caracterização da matéria orgânica de alguns solos orgânicos e gleizados do Sudeste da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.9, n.1, p.185-191, 1985.

D'ANGELO, E.M.; REDDY, K.R. Regulators of heterotrophic microbial potentials in wetlands soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.31, n.6, p.815-830, 1999.

DeBANO, L.F. The role of fire and soil heating on water repellency. In: RITSEMA, C. J.; DEKKER, L.W. (Ed.). **Soil water repellency: occurrence, consequences, and amelioration**. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. p.193-202.

DEBOSZ, K. et al. Evaluating effects of sewage sludge and household compost on soil physical, chemical and microbiological properties. **Applied and Soil and Ecology**, Amsterdam, v.19, n.3, p.237-248, 2002.

DEINES, P. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: FRITZ, P.; FONTES, J.C. (Ed.). **Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: The Terrestrial Environment**. Amsterdam: Elsevier, 1980. p.329-406.

De La ROSA, J.M. et al. Characterization of wildfire effects on soil organic matter using analytical pyrolysis. **Geoderma**, Amsterdam, v.191, p.24-30, 2012.

DERENNE, S.; LARGEAU, C. A review of some important families of refractory macromolecules: composition, origin, and fate in soils and sediments. **Soil Science**, Baltimore, v.166, p.833-847, 2006.

DIAS, B.O. et al. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de Latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.33, n.4, p.885-894, 2009.

DICK, D.; SCHWERTMANN, U. Microagregates from Oxisols and Inceptisols: Dispersion through selective dissolution's and physicochemical treatments. **Geoderma**, Amsterdam, v.74, p.49-63, 1996.

DICK, D.P. et al. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, Amsterdam, v.124, p.319-333, 2005.

DICK, D.P. et al. Impacto da queima nos atributos químicos do solo, na composição da matéria orgânica e na vegetação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.43, n.5, p.633-640, 2008.

DICK, D.P. et al. Química da Matéria orgânica do Solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e Mineralogia do solo: Parte II – Aplicações**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2009. p.428-436.

DOBBSS, L.B. et al. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.33, n.1, p.51-63, 2009.

DOERR, S.H.; SHAKESBY, R.A.; WALSH, R.P.D. Soil water repellency: it causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. **Earth Science Reviews**, Amsterdam, v.51, n.1-4, p.33-65, 2000.

DON, A. et al. Spatial and vertical variation of soil carbon at two grassland sites –Implications for measuring soil carbon stocks. **Geoderma**, Amsterdam, v.141, p.272-282, 2007.

DREVER, J.I.; STILLINGS, L.L. The role of organic acids in mineral weathering. **Colloids and surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v.120, n.1-3, p.167–181, 1997.

DUCATTI, C. **Isótopos Estáveis Ambientais**. Botucatu: Centro de Isótopos Estáveis Ambientais, 2007. 205p.

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

EBELING, A.G. et al. Atributos físicos e matéria orgânica de Organossolos Háplicos em distintos ambientes no Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.37, n.3, p.763-774, 2013.

ECKMEIER, E. et al. Preservation of fire-derived carbon compounds and sorptive stabilization promote the accumulation of organic matter in black soils of the Southern Alps. **Geoderma**, Amsterdam, v.159, p.147-155, 2010.

EGLIN, T. et al. Historical and future perspectives of global soil carbon response to climate and land-use changes. **Tellus**, Copenhagen, v.62, p.700–718, 2010.

EGLINTON, E.; HAMILTON, R.J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, Washington, v.156, n.3780, p.1322-1334, 1967.

ELLERBROCK, R.H. et al. Composition of organic matter fractions for explaining wettability of three forest soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.69, n.1, p.57-66, 2005.

EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná**. Londrina: EMBRAPA-SNLCS / SUDESUL / IAPAR, 1984. 138p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Rio de Janeiro, 2013. 353p.

EUSTERHUES, K. et al. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.34, n.12, p.1591-1600, 2003.

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

EVANS, D. Soil nitrogen isotope composition. In: MICHENER, R.; LAJTHA K (Ed.). **Stable isotopes in Ecology and Environmental Science**. Hong Kong: Blackwell publishing, 2007. 83-95 p.

FALKENBERG, D.B. **Matinhas nebulares e vegetação rupícola dos Aparados da Serra Geral (SC/RS), sul do Brasil**. 2003. 558 p. Tese (Doutorado) - Universidade de Campinas, Campinas/SP, 2003.

FARMER, V.C. **The infrared spectra of minerals**. Surrey : Mineralogical Society, Adlard & Sons, Bartholmew Press, 1974. 539p.

FARQUHAR, G. D. et al. Effect of salinity and humidity on  $\delta^{13}\text{C}$  value of halophytes-evidence for diffusional isotope fractionation determined by the ratio of intercellular/atmospheric partial pressure of  $\text{CO}_2$  under different environmental conditions. **Oecologia**, Heidelberg, v.52, n.1, p.121-127, 1982.

FAVORETTO, C.M. et al. Determination of humification degree of organic matter of an oxisol and of its organo-mineral fractions. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.8, p.1994-1996, 2008.

FEDOTOV, G.N. et al. Water resistance of soil aggregates and gel structures. **Doklady Chemistry**, New York, v.411, n.1, p.215–218, 2006.

FENG, X. et al. Turnover rates of hydrolysable aliphatic lipids in Duke Forest soils determined by compound specific  $^{13}\text{C}$  isotopic analysis. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.41, n.6, p.573–9, 2010.

FERREIRA, M.M.; FERNANDES, B; CURI, N. Mineralogia da fração argila e estrutura de latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, n.1, p.507-514, 1999.

FERREIRA, F. P. et al. Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Soil Organic Matter extracted from a Brazillian Mangrove and Spanish Salt

marshes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.73, p.841-851, 2009.

FIGUEROA, R.A.; MACKAY, A. A. Sorption of Oxytetracycline to iron oxides in iron oxide-rich soils. **Environmental Science and Technology**, Easton, v.39, n.17, p.6664-6671, 2005.

FONTAINE, S.; BAROT, S. Size and functional diversity of microbe populations control plant persistence and long-term soil carbon accumulation. **Ecology Letters**, Oxford, v.7, p.1075–1087, 2005.

FONTAINE, S.; BAROT, S.; BARRÉ, P.; BDIQUI, N.; BRUNO, M.; RUMPEL, C. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. **Nature**, London, v.450, p.277-280, 2007.

FONTANA, A. **Fracionamento da Matéria Orgânica e Caracterização dos Ácidos Húmicos e sua Utilização no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2009. 72p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica/RJ, 2009.

GAJIC, B.; DUGALIC, G.; DJUROVIC, N. Comparison of soil organic matter content, aggregate composition and water stability of Gleyic fluvisol from adjacent forest area and cultivated areas. **Agronomy Research**, [Tartu], v.4, p.499-508, 2006.

GARCIA-PAUSAS, J. et al. Soil organic carbon storage in mountain grasslands of the Pyrenees: effects of climate and topography. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.82, n.3, p.279-289, 2007.

GARDINER, D.; JAMES, S. Wet Soil Redox Chemistry as Affected by Organic Matter and Nitrate. **American Journal of Climate Change**, Delaware, v.1, n.4, p.205-209, 2012.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A (Ed.). **Methods of soil analysis**. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.

GERMAN, D.P. et al. Optimization of hydrolytic and oxidative enzyme methods for ecosystem studies. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.43, n.7, p.1387-1397, 2011.

GITTINS, R. Canonical Analysis: A Review with Applications in Ecology Springer. **Biometrical Journal**, Berlin, v.30, n.2, p.249-260, 1985.

GOLCHIN, A. et al. Study of free and occluded particulate organic-matter in soils by solid-state <sup>13</sup>C PC/AMS NMR- Spectroscopy and scanning electron-microscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.32, n.2, p.285-309, 1994.

GOLDBERG, S.; SUAREZ, D.L.; GLAUBIG, R.A. Factors affecting clay dispersion and aggregates stability of arid zone soils. **Soil Science**, Baltimore, v.146, p.317–325, 1988.

GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A. et al. The effect of fire on soil organic matter – a review. **Environment International**, New York, v.30, n.6, p.855–870, 2004.

GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A. et al. Compound specific stable carbon isotopic signature of carbohydrate pyrolysis products from C3 and C4 plants (Py-CSIA). **Journal of the Science of Food Agriculture**, London, v.96, n.3, p.948-953, 2016.

GONÇALVES, C. N. et al. The effect of 10% HF treatment in the resolution of CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. **Geoderma**, Amsterdam, v.116, p.373-392, 2003.

GRIFFITHS, H. et al. Stable isotopes reveal exchanges between soil, plants and the atmosphere. In: SCHOLLES, J. D.; BARKER, M. G. (Ed.) **Physiological Plant Ecology**. Oxford: Blackwell Science, 1999. 299p.

GUGGENBERGER, G., CHRISTENSEN, B.T., ZECH, W. Land use effects on the composition of organic matter in soil particle size separates: I. Lignin and carbohydrate signature. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.45, n.4, p.449-458, 1994.

HANKE, D. **Gênese, interação organo-mineral e estabilidade de agregados de solos desenvolvidos de basalto**. 2012. 117p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2012.

HANKE, D. et al. Influência da matéria orgânica no diâmetro médio de minerais da fração argila de solos desenvolvidos de basalto no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.39, n.6, p.1611-1622, 2015.

HASSINK, J. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. **Plant and Soil**, The Hague, v.197, n.1, p.77-87, 1997.

HAYNES, R.J.; BEARE, M.H. Influence of six crop species on aggregate stability and some labile organic matter fractions. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.29, n.11-12, p.1647-1653, 1997.

HECKMAN, K. A. **Pedogenesis and carbon dynamics across a lithosequence under ponderosa pine**. 2010. 234p. Tese (Doutorado) -The University of Arizona, Arizona, 2010.

HECKMAN, K. et al. Sorptive fractionation of organic matter and formation of organo-hydroxy-aluminum complexes during litter biodegradation in the presence of gibbsite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v.121, p.667-83, 2013.

HOGBERG, P. et al. Nitrogen isotope fractionation during nitrogen uptake by ectomycorrhizal and non-mycorrhizal *Pinus sylvestris*. **New Phytologist**, Cambridge, v.142, n.3, p.569–576, 1999.

HORÁK-TERRA, I. **Late Pleistocene-Holocene environmental change in Serra do Espinhaço Meridional (Minas Gerais State, Brazil) reconstructed using multi-proxy characterization of peat cores from mountain tropical mires**. 2014. 134p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Piracicaba/SP, 2014.

HORNE, D.J.; McINTOSH, J.C. hydrophobic compound in sands from New Zealand. In: RITSEMA, C. J.; DEKKER, L. W. (Ed.). **Soil Water repellency: occurrence, consequences, and amelioration**. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. p.26-35.

HOUGHTON, R.A.; HACKLER, J.L. Emissions of carbon from forestry and land-use change in tropical Asia. **Global Change Biology**, Oxford, v.5, n.4, p.481-492, 1999.

HUANG, Y. et al. Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: hydrocarbons and alcohols. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.23, n.9, p.785-2001, 1995.

IGWE, C.A.; ZAREK, M.; STAHL, K. Colloidal stability in some tropical soils of southeastern Nigeria as affected by iron and aluminium oxides. **Catena**, Amsterdam, v.77, n.3, p.232-237, 2009.

INDA JUNIOR, A.V. et al. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.37, n.5, p.1301-1307, 2007.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate change 2001: The scientific basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. 881p.

JANDL, G.; LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H.R. Origin and fate of soil lipids in a Phaeozem under rye and maize monoculture in Central Germany. **Biology Fertility Soils**, Heidelberg, v.43, n.3, p.321-332, 2007.

JANDL, G. et al. The impact of short rotation coppice on the concentrations of aliphatic soil lipids. **Plant and Soil**, The Hague, v.350, n.1-2, p.163–77, 2012.

JANSEN, B. et al. The straight-chain lipid biomarker composition of plant species responsible for the dominant biomass production along two altitudinal transects in the Ecuadorian Andes. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.37, n.11, p.1514-1536, 2006.

JARDINE, P.M.; WEBER, N.L.; MCCARTHY, J.F. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.53, p.1378–1385, 1989.

JENNY, H. **Factors of soil formation**. 3.ed. New York: McGraw- Hill, 1994. 281p.

KADLEC, R.; WALLACE, S.D. **Treatment wetlands**. Boca Raton: Lewis Publishers, 2009. 1016 p.

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.31, n.7-8, p.711-725, 2000.

KALBITZ, K. et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. **Soil Science**, Baltimore, v.165, p.277-304, 2000.

KALBITZ, K. et al. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. **Geoderma**, Amsterdam, v.113, p.273–291, 2003a.

KALBITZ, K. et al. Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.35, n.3, p.1129–1142, 2003b.

KALBITZ, K. et al. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.37, n.7, p.1319-1331, 2005.

KEMPER, W.D.; CHEPIL, W.S. Size distribution of aggregates. In: **METHODS of soil analysis: Physical and mineralogical properties, including statistics of measurement and sampling**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p.499-510.

KENDALL, C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: KENDALL, C.; MCDONNELL, J.J. (Ed.). **Isotope Tracers in Catchment Hydrology**. Amsterdam: Elsevier, 1998. 519–576p.

KIEM, R.; KÖGEL-KNABNER, I. Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.35, n.1, p.101–118, 2003.

KIENER, A.; ORME-JOHNSON, W.H.; WALSH, C.T. Reversible conversion of coenzyme F<sub>420</sub> to 8-OH-AMP and 8-OH-GMP esters, F<sub>390</sub>-A and F<sub>390</sub>-G on oxygen exposure and reestablishment of anaerobiosis in *Methanobacterium thermoautotrophicum*. **Archives of Microbiology**, Berlin, v.150, n.3, p.249-253, 1988.

KIVINEN, E.; PAKARINEN, P. **Geographical distribution of peat resources and major peatland complex types in the world**. *Annales Academiae Scientiarum Fennicae*. A.III, Helsinki, 1981. 132p.

KLEBER, M. et al. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.56, n.6, p.717–725, 2005.

KLEBER, M.; SOLLINS, P.; SUTTON, R. A conceptual model of organo-mineral interaction in soils: Self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.85, n.1, p.9-24, 2007.

KLEBER, M. et al. Old and stable soil organic matter is not necessarily chemically recalcitrant: implications for modeling concepts and temperature sensitivity. **Global Change Biology**, Oxford, v.17, n.2, p.1097-1107, 2011.

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**, Amsterdam, v.23, n.4, p.329-341, 1995.

KNICKER, H.; SCARONI, A.W.; HATCHER, P.G. <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR spectroscopic investigation on the formation of fossil algal residues. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.24, n.2, p.661–669, 1996.

KNICKER, H. Biogenic nitrogen in soils as revealed by solid state carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.29, n.3, p.715-723, 2000.

KNICKER, H. et al. Characteristic alterations of quantity and quality of soil organic matter caused by forest fires in continental Mediterranean ecosystems: a solid-state <sup>13</sup>C NMR study. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.57, n.4, p.558-569, 2006.

KNICKER, H. et al. A new conceptual model for the structural properties of char produced during vegetation fires. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.39, n.8, p.935-939, 2008.

KNICKER, H.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; GONZÁLEZ-VÁSQUEZ, R. Biodegradability of organic matter in fire-affected mineral soils of Southern Spain. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 56, p. 31-39, 2013.

KODESOVA, R. et al. Impact of soil micromorphology features on water flow and herbicide transport in soil. **Vadose Zone Journal**, Madison, v.7, n.2, p.798-809, 2008.

KODESOVA, R.; ROHOSKOVA, M.; ZIGOVA, A. Comparison of aggregate stability within six soil profiles under conventional tillage using various laboratory tests. **Biologia**, [Bratislava], v.64, n.3, p.550–554, 2009.

KÖGEL-KNABNER, I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.34, n.2, p.139–162, 2002.

KRULL, E.S. et al. <sup>13</sup>C-depleted charcoal from C<sub>4</sub> grasses and the role of occluded carbon in phytoliths. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.34, n.9, p.1337–1352, 2003.

KUHRY, P.; VITT, D. H. Fossil carbon/nitrogen ratios as a measure of peat decomposition. **Ecology**, [New York], v.77, n.1, p.271–275, 1996.

LEAL, O.S. **Impacto da adição de carbono pirogênico nas propriedades químicas do solo e na qualidade e quantidade de matéria orgânica de um cambissolo subtropical e de um Argissolo tropical**. 2015. 114p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS.

LENTON, T.M.; WILLIAMSON, M.S.; EDWARDS, N.R.; MARSH, R.; PRICE, A. R.; RIDGWELL, A.J.; SHEPHERD, J.G.; COX S.J. Millennial timescale carbon cycle and climate change in an efficient Earth system model. **Climate Dynamics**, Berlin, v.26, n.7-8, p.687–711, 2006.

LI, H.; HAN, X.; WANG, F.; OIAO, Y. Impact of Soil Management on Organic Carbon Content and Aggregate Stability. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.38, n.13, p.1673-1690, 2007.

LOISEL, J.; GARNEAU, M.; HÉLIE, J.F.; Sphagnum  $\delta^{13}\text{C}$  values as indicators of palaeohydrological changes in a peat bog. **The Holocene**, London, v.20, n.2, p.285–291, 2010.

LORENZ, K.; LAL, R.; PRESTON, C.M.; NIEROP, K.G.J. Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules. **Geoderma**, Amsterdam, v.142, p.1-10, 2007.

MAACK, R. **Geografia física do Estado do Paraná**. Rio de Janeiro: Editora José Olympio, 2002. 442 p.

MAIA, C.M.B.F. et al. Soil organic matter: chemical and physical characteristics and analytical methods - a review. **Current Organic Chemistry**, Hilversum, v.17, p.19-24, 2013.

MARQUES, F.A. et al. Relationship between soil oxidizable carbon and physical, chemical and mineralogical properties of umbric ferralsols. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.35, n.1, p.25-40, 2011.

MARSCHNER, B. et al. How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v.171, n.1, p.91-110, 2008.

MARSHALL, J.D.; BROOKS, J.R.; LAJTHA, K. Sources of variation in stable isotopic composition of plants. In: MICHENER, R.; LAJTHA K (Ed.). **Stable isotopes in Ecology and Environmental Science**. Hong Kong: Blackwell publishing, 2007. p.22-59

MARTEL, Y. A.; PAUL, E. A. The use of radiocarbon dating of organic matter in the study of soil genesis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.38, p.501–506, 1974.

MARTIN, J.P.; HAIDER, K. Influence of mineral colloids on turnover rates of soil organic carbon. In: HUANG, P.M., SCHNITZER, M. (Ed.). **Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes**. Madison: Soil Science Society of America, 1986. p.283–304.

McKEAGUE, J.A. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clay Minerals**, London, v.7, p.317-327, 1960.

MIKUTTA, R.; MIKUTTA, C.; GUGGENBERGER, G. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v.71, n.10, p.2569-2590, 2007.

MIKUTTA R. et al. Stabilization of extracellular polymeric substances (*Bacillus subtilis*) by adsorption to and coprecipitation with Al forms. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v.75, n.11, p.3135-3154, 2011.

MILTNER, A.; ZECH, W. Carbohydrate decomposition in beech litter as influenced by aluminium, iron and manganese oxides. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.30, n.1, p.1–7, 1998.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2.ed. Lavras, UFLA, 2006. 729p.

MOSCHEN, R. et al. Stable carbon and oxygen isotopes in sub-fossils *Sphagnum*: assessment of their applicability for palaeoclimatology. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.259, p.262–272, 2009.

MUELLER, K.E. et al. Differentiating temperate tree species and their organs using lipid biomarkers in leaves, roots, and soils. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.52, p.130-141, 2012.

MUELLER, K.E. et al. What controls the concentration of various aliphatic lipids in soil? **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.63, p.14-17, 2013.

NADELHOFFER, K.J.; FRY, B.N. isotope studies in forested ecosystems. In: Lajtha, K., Michener, R.H. (Ed.). **Stable isotopes in ecology and environmental science**. Oxford: Blackwell, 1994. p.22–44.

NELSON, D. L.; COX, M. **Lehninger – Princípios de Bioquímica**. 3ed. São Paulo: Sarvier, 2002. 1009p.

NEVES, C.S.V.J.; FELLER, C.; KOUAKOUA, E. Efeito do manejo do solo e da matéria orgânica em água quente na estabilidade de agregados de um Latossolo Argiloso. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.36, n.5, p.1410–1415, 2006.

NIEROP, K.G.J. Origin of aliphatic compounds in a forest soil. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.29, n.4, p.1009-1016, 1998.

NORDGREN, A. Apparatus for the continuous, long-term monitoring of soil respiration rate in large numbers of samples. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.20, n.6, p.955-957, 1988.

NOVAES FILHO, J.P.N. et al. Distribuição espacial de carbono em solo sob floresta primária na Amazônia Meridional. **Revista Árvore**, Viçosa, v.31, n.1, p.83-92, 2007.

NOVARA, A. et al. Paired-site approach for studying soil organic carbon dynamics in a Mediterranean semiarid environment. **Catena**, Amsterdam, v.89, n.1, p.1-7, 2012.

NOVOTNY, E.H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. 2002. 215p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos/SP.

OADES, J. M. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. **Plant and Soil**, The Hague, v.76, n.1, p.319 - 337, 1984.

OADES, J.M.; WATERS, S.G. Aggregate hierarchy in soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.29, n.6, p.815-828, 1991.

OHM, H.; HAMER, U.; MARSCHNER, B. Priming effects in soil size fractions of a podzol Bs horizon after addition of fructose and alanine. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v.170, n.4, p.551–559, 2007.

OKABE, S. et al. Sulfide product inhibition of *Desulfovibrio desulfuricans* in batch and continuous cultures. **Water Research**, New York, v.29, n.2, p.571–578, 1995.

O'LEARY, M.H. Carbon isotopes in photosynthesis. **Bioscience**, Washington, v.38, n.5, p.328–336, 1988.

OLIVEIRA, A.C.B. et al. Isótopos estáveis e produção de bebidas: de onde vem o carbono que consumimos? **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.22, n.3, p.285-288, 2002.

OTTO, A.; SIMPSON, M.J. Sources and composition of hydrolysable aliphatic lipids and phenols in soils from western Canada. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.37, n.4, p.385-407, 2006.

PARFITT, R.L. et al. Effects of clay minerals and land use on organic matter pools. **Geoderma**, Amsterdam, v.75, p.1-12, 1997.

PEREIRA, M.G. et al. Organic carbon determination in Histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.63, n.2, p.187-193, 2006.

PAUL, E. A. et al. Does the acid hydrolysis-incubation method measure meaningful soil organic carbon pools? **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.70, n.3, p.1023–1035, 2006.

PÉREZ, D.V.; SIMÃO, S.M.; SALATINO, A. Identificação e caracterização da repelência à água em alguns solos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.22, n.2, p.197-207, 1998.

PEZESHKI, S.R.; DELAUNE, R.D. Soil Oxidation-Reduction in Wetlands and Its Impact on Plant Functioning. **Biology**, Basel, v.1, n.2, p.196-221, 2012.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, Baltimore, v.166, p.810-832, 2001.

PIRES, A.C.D. et al. Major soil classes of the metropolitan region of Curitiba (PR), Brazil: II - interaction of Pb with mineral and organic constituents. **Brazilian archives of biology and technology**, Curitiba, v.50, n.2, p.183-192, 2007.

POTES, M.L. et al. Matéria orgânica em neossolo de altitude: influência do manejo da pastagem na sua composição e teor. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.34, n.1, p.23-32, 2010.

POYNTER, J. G. et al. Aeolian derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with palaeoclimate. In: LEINEN, M.; SARNTHEIN, M. (Ed.). **Palaeoclimatology and Palaeometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport**. Dordrecht : Springer, 1989. v.13, p.435-462.

RACHWAL, M.F.G. **Gases do efeito estufa em Organossolo natural e drenado**. 2013. 155p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2013.

RASSE, D.P.; RUMPEL, C.; DIGNAC, M.F. Is soil carbon mostly root carbon? Mechanisms for a specific stabilisation. **Plant and Soil**, The Hague, v.269, n.1, p.341-356, 2005.

RECIO-VAZQUEZ, L. et al. Multivariate statistical assessment of functional relationships between soil physical descriptors and structural features of soil organic matter in Mediterranean ecosystems. **Geoderma**, Amsterdam, v.230, p.95-107, 2014.

RENGASAMY, P.; GREEN, R.S.B.; FORD, G.W. The role of clay fraction in the particle arrangement and stability of soil aggregates- a review. **Clay Research**, New Delhi, v.3, n.2, p.53-67, 1984.

RIELEY, J.O. et al. Tropical Peatlands: Carbon stores, carbon gas emissions and contribution to climate change processes. In: STRACK, M. (Ed.). **Peatlands and climate change**. Calgary: Peat Society, 2008. p.44-70.

ROBINSON, D.  $\delta^{15}\text{N}$  as an integrator of the nitrogen cycle. **Trends in Ecology and Evolution**, Amsterdam, v.16, n.3, p.153–162, 2001.

ROOS-BARRACLOUGH, F. et al. Late Glacial and Holocene record of climate change and possible modern anthropogenic influences from a Swiss peat humification profile. **Holocene**, London, v.14, p.7–19, 2004.

RUMPEL, C.; KÖGEL-KNABNER, I.; BRUHN, F. Vertical distribution, age, and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.33, n.2, p.1131–1142, 2002.

SACHSE, D. et al. Molecular Paleohydrology: Interpreting the Hydrogen-Isotopic Composition of Lipid Biomarkers from Photosynthesizing Organisms. **Annual Reviews Earth and Planetary Sciences**, Palo Alto, v.40, p.221–249, 2012.

SAIDY, A. R. et al. Effects of clay mineralogy and hydrous iron oxides on labile organic carbon stabilization. **Geoderma**, Amsterdam, v.173, p.104-110, 2012.

SALAMUNI, E.; STELLFELD, M. C. Banco de Dados Geológicos Geo-Referenciados da Bacia Sedimentar de Curitiba (PR) como Base de Sistema de Informação Geográfica (SIG). **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, v.49, p.21-31, 2001.

SALAMUNI, E.; EBERT, H.D.; HASUI, Y. Morfotectônica da Bacia Sedimentar de Curitiba. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.34, n.4, p.469-478, 2004.

SHAO, L.; WANG, T.; LI, T.; LÜ, F.; HE, P. Comparison of sludge digestion under aerobic and anaerobic conditions with a focus on the degradation of proteins at mesophilic temperature. **Bioresour Technology**, v.7, p.131-140, 2013.

SHEARER, G.; KOHL, D.H. N<sub>2</sub>-fixation in field settings: Estimations based on natural <sup>15</sup>N abundance. **Australian Journal of Plant Physiology**, v.13, n.2, p.699–756, 1986.

SCHEEL, T.; DÖRFLER, C.; KALBITZ, K.. Precipitation of dissolved organic matter by aluminum stabilizes carbon in acidic forest soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.71, p.64-74, 2007.

SCHEER, M. B.; CURCIO, G. R.; RODERJAN, C. V. Funcionalidades ambientais de solos altomontanos da Serra da Igreja, Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.35, n.2, p.1113-1126, 2011.

SCHMIDT, M.W. et al. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. **Nature**, London, v.478, p.49-56, 2011.

SCHONING, I.; KNICKER, H.; KÖGEL-KNABNER, I. Intimate association between O/N-lakyl carbon and iron oxides in caly fractions of forest soils. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.36, n.10, p.1378-1390, 2005.

SCHÖNING, I.; KÖGEL-KNABNER, I. Chemical composition of young and old carbon pools throughout Cambisol and Luvisol profiles under forests. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.38, n.4, p.2411–2424, 2006.

SETA, A.K.; KARATHANASIS, A.D. Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates. **Geoderma**, Amsterdam, v.74, p.225–226, 1995.

SILVA, L. S.; SOUSA, R. O.; POCOJESKI, E. Dinâmica da material orgânica em Ambientes Alagados. In: SANTOS, G.A. et al. (Ed.). **Fundamentos da Matéria orgânica do solo. Ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2ªed. Porto Alegre: Genesis, 2008. p.525-543.

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

SIMAS, F.N.B. et al. Chemistry, mineralogy and micropedology of highland soils on crystalline rocks of Serra da Mantiqueira, southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v.125, p.187-201, 2005.

SINSABAUGH, R. L. Phenol oxidase, peroxidase and organic matter dynamics of soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.42, n.3, p.391-404, 2010.

SIX, J. et al. Aggregation and Soil Organic Matter Accumulation in Cultivated and Native Grassland Soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.62, p.1367-1377, 1998.

SIX, J. et al. Soil structure and organic matter: I. Distribution of aggregate-size classes and aggregate-associated carbon. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.64, p.681-689, 2000.

SIX, J. et al. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils: effects of no-tillage. **Agronomie**, Versailles, v.22, n.7-8, p.755–775, 2002.

SIX, J. et al. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.79, n.1, p.7-31, 2004.

SKJEMSTAD, J. O.; DALAL, R. C.; BARRON, P. F. Spectroscopic investigation of cultivation effects on organic matter in Vertisols. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.50, p.354-359, 1986.

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

SOUZA Jr, V.S.; RIBEIRO, M.R.; OLIVEIRA, L.B. Caracterização e classificação de solos tiomórficos da várzea do Rio Coruripe, no Estado de Alagoas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, n.4, p.977-986, 2001a.

SOUZA Jr, V.S.; RIBEIRO, M.R.; OLIVEIRA, L.B. Propriedades químicas e manejo de solos tiomórficos da várzea do Rio Coruripe, Estado de Alagoas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, n.4, p.811-822, 2001b.

SPACCINI, R. et al. Increased soil organic carbon sequestration through hydrophobic protection by humic substances. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.34, n.12, p.1839-1851, 2002.

SPIELVOGEL, S.; PRIETZEL, J.; KOGEL-KNABNER, I. Soil organic matter stabilization in acidic forest soils is preferential and soil type-specific. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.59, n.4, p.674–692, 2008.

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

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

STRACK, M. **Peatlands and Climate Change**. Saarijärven Of fset Oy, Saarijärvi, Finland: International Peat Society, 2008. 223p.

STRAUSS, J. et al. Organic-matter quality of deep permafrost carbon – a study from Arctic Siberia. **Biogeosciences**, Katlenberg-Lindau, v.12, p.2227–2245, 2015.

STUMM W. **Chemistry of the solid-water interface**. New York: John Wiley; 1992.

SULLIVAN, L.A. Soil organic matter, air encapsulation and water stable aggregation. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.41, p.529-534, 1990.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. Porto Alegre: Artmed, 2004. 484p.

TAN, K.H. Infrared spectroscopy. In: TAN, H.K. (Ed.) **Soil sampling, preparation and analysis**. New York: Marcel Dekker, 1996. p.278-298.

TAREQ, S.M.; TANAKA, N.; OHTA, K. Biomarker signature in tropical peat: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implication for reconstructing paleoenvironment. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.324, n.1-3, p.91–103, 2004.

TISDALL, J. M.; OADES, L. Organic matter and water stable aggregates in soil. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v.33, p.141-163, 1982.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. **Levantamento pedológico preliminar da bacia a montante da represa do Rio Iraí**. Curitiba, UFPR - DSEA, 2004. 44p.

VALLADARES, G.S. et al. Análise dos componentes principais e métodos multicritério ordinais no estudo de Organossolos e solos afins. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, n.1, p.285-296, 2008a.

VALLADARES, G.S. et al. Caracterização de solos brasileiros contendo elevados teores de material orgânico. **Magistra**, Cruz da Almas, v.20, n.1, p.95-104, 2008b.

VAN BERGEN, P.F. et al. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments – I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.26, n.1-2, p.117–135, 1997.

VAN DER KNAAP, W.O. et al. Palynostratigraphy of the last centuries in Switzerland based on 23 lake and mire deposits: chronostratigraphic pollen markers, regional patterns, and local histories. **Review of Palaeobotany and Palynology**, Amsterdam, v.108, n.1-2, p.85–142, 2000.

VAN DONGEN, B.E.; SCHOUTEN, S.; DAMSTÉ, J.S.S. Carbon isotope variability in monosaccharides and lipids of aquatic algae and terrestrial plants. **Marine Ecology Progress Series**, Oldendorf, v.232, p.83-92, 2002.

VASHCHENKO, Y. et al. Solos e vegetação dos Picos Camapuã, Camapuã e Tucum – Campina Grande Do Sul-PR. **Scientia Agraria**, Curitiba, v.8, p.411-419, 2007.

VEZZANI, F.M.; MIELNICZUK, J. Uma visão sobre qualidade do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.33, n.4, p.743-755, 2009.

VITORELLO, V.A. et al. Organic matter and natural carbon-13 distribution in forested and cultivated oxisols. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.53, p.773-778, 1989.

VITORINO, A.C.T. et al. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de silte de solos da região sudeste do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.38, n.1, p.133-141, 2003.

VON-LUTZOW, M. et al. 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.

WADA, E.; UEDA, S. Carbon, Nitrogen and Oxygen isotope ratios of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O in soil systems. In: BOUTTON, T.W.; YAMASAKI, S.I. (Ed.). **Mass Spectrometry of Soils**. New York: Marcel Dekker, 1996. p.177–204.

WALLIS, M.G.; HORNE, D.J. Soil Water repellency. In: **ADVANCED in Soil Science**. New York: Springer, 1992. v.20, p.91-146.

WATTEL-KOEKKOEK E. J. W. et al. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.99, p.27–49, 2001.

WATTEL-KOEKKOEK E.J.W. et al. Mean residence time of soil organic matter associated with kaolinite and smectite. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.54, n.2, p.269-278, 2003.

WERSHAW, R. L. et al. Mechanism of formation of humus coatings on mineral surfaces 2. Attenuated total reflectance spectra of hydrophobic and hydrophilic fractions of organic acids from compost leachate on alumina. **Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects**, Amsterdam, v.108, n.2, p.199–211, 1996.

WISEMAN, C.L.S.; PÜTTMANN, W. Soil organic carbon and its sorptive preservation in central Germany. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.56, n.1, p.65-76, 2005.

WISEMAN, C. L. S.; PÜTTMANN, W. Interactions between mineral phases in the preservation of soil organic matter. **Geoderma**, Amsterdam, v.134, p.109-118, 2006.

WIESENBERG, G.L.B.; SCHWARK, L.; SCHMIDT, M.W.I. Improved automated extraction and separation procedure for soil lipid analyses. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.55, n.2, p.349-356, 2004.

WISNIEWSKI, C.; TEMPESTA, P.B.; RODRIGUES, V. M. R. Solos e vegetação em uma topossequência do morro Mãe Catira, alto da Serra da Graciosa, Morretes PR. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.17, n.2, p.883-891, 2005.

YAMAMOTO, S. et al. Environmental influences over the last 16 ka on compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  variations of leaf wax n-alkanes in the Hani peat deposit from northeast China. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.277, n.3-4, p.261–268, 2010.

YIMER, F.; LEDIN, S.; ABDLKADIR, A. Soil organic carbon and total nitrogen stocks as affected by topographic aspect and vegetation in the Bale Mountains, Ethiopia. **Geoderma**, Amsterdam, v.135, p.335-344, 2006.

ZANG, X. et al. Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v.31, n.4., p.679–695, 2000.

ZACCONE, C. et al. Evaluating the 'conservative' behavior of stable isotopic ratios ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , and  $\delta^{18}\text{O}$ ) in humic acids and their reliability as paleoenvironmental proxies along a peat sequence. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.285, n.1-4, p.124-132, 2011.

ZECH, W. et al. Factors controlling humification and mineralizing of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v.79, p.117-161, 1997.

ZHUANG, J.; YU, G. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. **Chemosphere**, Oxford, v.49, n.6, p.619–628, 2002.

## 10. APÊNDICES

**Apêndice 1.** Descrição morfológica dos perfis de solo**Perfil 1 - classificação:** Latossolo Bruno Alumínico rúbrico**Localização, coordenadas, município, estado:** Município de Pinhais (PR), coordenadas 25° 24' 38" S e 49° 07' 34" O**Situação, declive, cobertura vegetal:** perfil de solo em topo de encosta, em área de vegetação nativa (Floresta de Araucárias).**Altitude:** 951 m**Geologia:** Argilitos da formação Guabirota**Pedregosidade:** não pedregoso**Rochosidade:** não rochoso**Relevo local:** plano**Relevo regional:** plano - suave ondulado - ondulado**Erosão:** não aparente**Drenagem:** bem drenado**Vegetação primária:** Perenifólia - Floresta Ombrófila Mista Montana**Uso atual:** vegetação natural**Clima:** Cfb**Raízes:** fasciculadas muitas no A1, comuns no A2 e poucas em A3**Outras observações:** Contato lítico a 1,85 m.**Descrição morfológica****A1** - 0-16 cm; preto avermelhado (2,5 Y 2,5/1, úmido); franco argilosa; estrutura granular moderada e pequena; poros pequenos; friável, plástico e ligeiramente pegajoso; transição difusa e plana.**A2** - 16-29 cm; bruno amarelado escuro (10 YR 3/4, úmido); argilosa; estrutura granular moderada e pequena; poros pequenos; friável, plástico e ligeiramente pegajoso; transição clara e plana.**A3** - 29-42 cm; vermelho-amarelado (5 YR 3/4, úmido); argilosa; estrutura em blocos subangulares pequena e fraca que se quebram em estruturas granulares menores; poros pequenos; friável, ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição gradual e plana.**AB** - 42-59 cm; vermelho-amarelado (5 YR 4/6, úmido); argilosa; estrutura em blocos subangulares pequena e fraca que se quebram em estruturas granulares menores; poros pequenos; friável, ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição gradual e plana - presença de materiais

primários (seixos < 4% do volume do horizonte)

**BA** - 59-69 cm; vermelho escuro (2,5 YR 3/6, úmido); argilosa; poros médios; estrutura em blocos angulares e subangulares média e fraca que se quebram em estruturas granulares menores; friável, ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição gradual e plana.

**Bw1** - 69-99 cm; vermelho (5 YR 4/6, úmido); argilosa; estrutura em blocos angulares e subangulares média, moderada a fraca que se quebram em estruturas subangulares e granulares menores; poros pequenos; firme, ligeiramente plástico e pegajoso; transição difusa e plana - presença de minerais primários (< 4% do volume).

**Bw2** - 99 a 129 cm; vermelho-amarelado (7,5 YR 2/6, úmido); argilosa; estrutura em blocos angulares e subangulares média, moderada a forte que se quebram em estruturas angulares e subangulares menores; poros pequenos e médios; firme, plástico e pegajoso; transição abrupta e plana.

**Bw3** - 129-151 cm<sup>+</sup>; vermelho-amarelado (10 YR 2/6, úmido); argilosa; estrutura em blocos angulares e subangulares média, moderada a forte que se quebram em estruturas angulares e subangulares menores; poros pequenos e médios; firme, ligeiramente plástico e pegajoso; transição abrupta e plana.

**BC** - 151-168 cm; vermelho-amarelado (10 YR 2/4, úmido); argilosa; estrutura maciça e em blocos angulares forte, que se quebram em estruturas angulares e subangulares menores; poros pequenos e médios; firme, ligeiramente plástico e pegajoso; transição abrupta e plana - presença de material de origem em maior estágio de alteração do que a matriz.

**C1** - 168-185 cm; coloração variegada composta por vermelho-amarelado (10 YR 2/4, úmido) e cinzento brunado claro (5 PB 7/1, úmido); franco areno-argilosa; estrutura maciça que se desfaz em pequena a média blocos angulares; firme, ligeiramente plástica e pegajosa; transição gradual e plana.

**CR** - 185-195 cm<sup>+</sup>; coloração variegada composta por vermelho-amarelado (10 YR 2/4, úmido) e cinzento brunado claro (5 PB 7/1, úmido); franco areno-argilosa; estrutura maciça que se desfaz em pequena a média blocos angulares; firme, ligeiramente plástica e pegajosa; contato lítico abrupto com o material de origem em baixo estágio de alteração.

**Perfil 2 - classificação:** Gleissolo Melânico Ta Distrófico organossólico

**Localização, coordenadas, município, estado:** Município de Pinhais (PR), coordenadas 25° 24' 39" S e 49° 07' 17" O

**Situação, declive, cobertura vegetal:** Perfil de solo em transição de terço inferior de encosta - planície aluvial, vegetação natural.

**Altitude:** 918 m

**Geologia:** Argilitos da Formação Guabirota e sedimentos argilosos do Holoceno

**Pedregosidade:** não pedregoso

**Rochosidade:** não rochoso

**Relevo local:** plano

**Relevo regional:** plano - suave ondulado

**Erosão:** não aparente

**Drenagem:** mal drenado

**Vegetação primária:** Floresta Ombrófila Mista montana semi-fluvial - vegetação higrófila

**Clima:** Cfb

**Raízes:** fasciculadas muitas no A1, comuns no A2 e poucas no C1v e C2v

**Outras observações:** lençol freático a 140 cm de profundidade. Apresenta fendas no horizonte C1v quando seco com largura de 0,5 a 1 cm

### **Descrição morfológica**

**A1** - 0-26 cm; preto avermelhado (2,5 YR 2,5/1, úmido); argilo-siltosa; moderada pequena a muito pequena granular e pequena a média blocos subangulares; poros muito pequenos e poucos; ligeiramente duro, friável, ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição gradual e ondulada.

**A2** - 26-41 cm; cinzento muito escuro (10 YR 3/1, seco) e preto (10 YR 2/1, úmido); franco siltosa; moderada muito pequena a pequena granular e média a grande blocos subangulares; poros muito pequenos e poucos; duro, firme, ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição clara e plana.

**C1gv** - 41-93 cm; preto (10 YR 2,5/1, seco) e preto avermelhado (2,5 YR 2,5/1, úmido); franco argilo siltosa; forte grande prismática; poros muito pequenos e poucos; slickensides comuns; duro, muito firme, ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição gradual e ondulada.

**C2gv** - 93-100 cm<sup>+</sup>; preto avermelhado (2,5 YR 2,5/1, seco e úmido); argilo siltosa; estrutura maciça que se desfaz em moderada grande prismática; muito duro, muito plástico e ligeiramente pegajoso; transição clara e plana.

**Perfil 3 - classificação:** Organossolo Háplico Sáprico típico

**Localização, coordenadas, município, estado:** Município de Pinhais (PR), coordenadas 25° 24' 40" S e 49° 07' 13" O

**Situação,** declive, cobertura vegetal: perfil de solo em planície aluvial, com vegetação natural.

**Altitude:** 913 m

**Geologia:** Argilitos da Formação Guabirota e sedimentos argilosos do Holoceno

**Pedregosidade:** não pedregoso

**Rochosidade:** não rochoso

**Relevo local:** plano

**Relevo regional:** suave ondulado

**Erosão:** não aparente

**Drenagem:** mal drenado

**Vegetação primária:** Floresta Ombrófila Mista montana fluvial - vegetação hidrófila.

**Clima:** Cfb

**Raízes:** muitas em H1, comuns em H2.

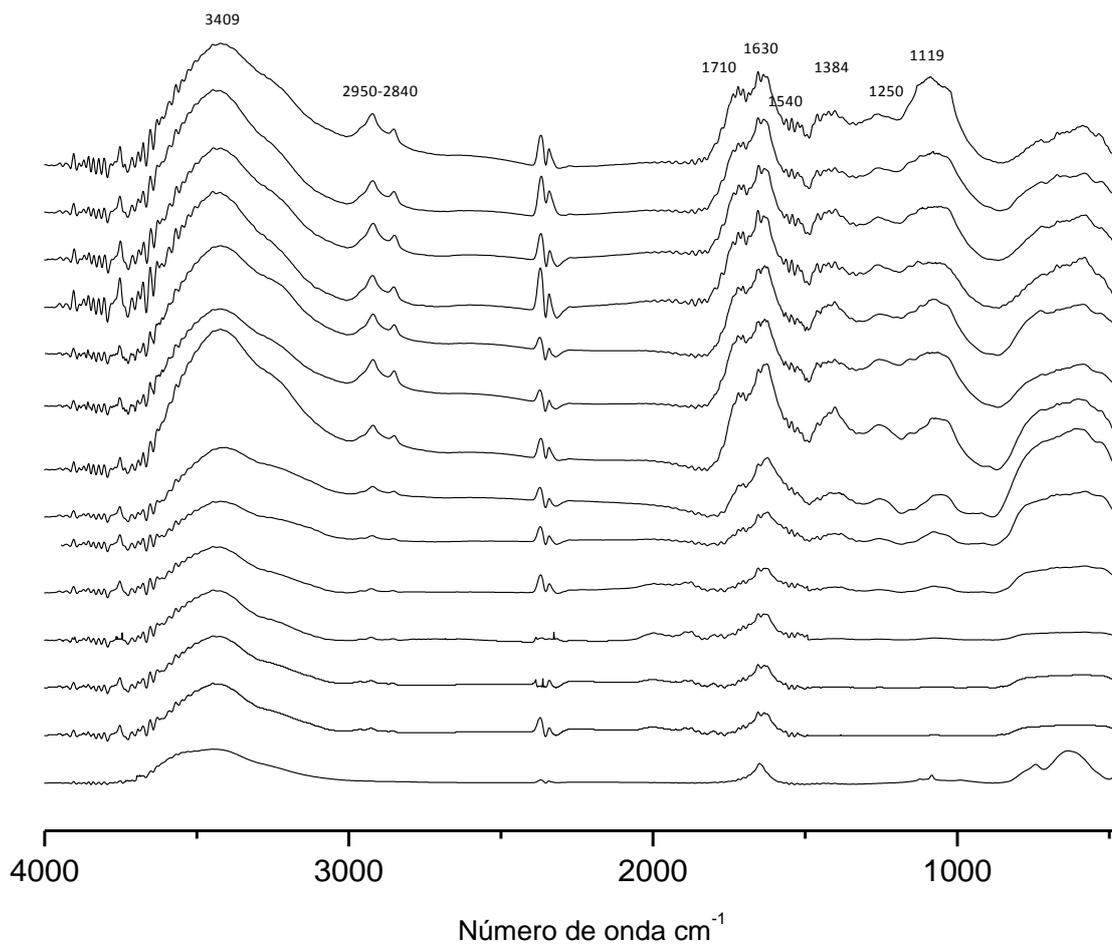
**Outras observações:** lençol freático a 65 cm de profundidade

### **Descrição morfológica**

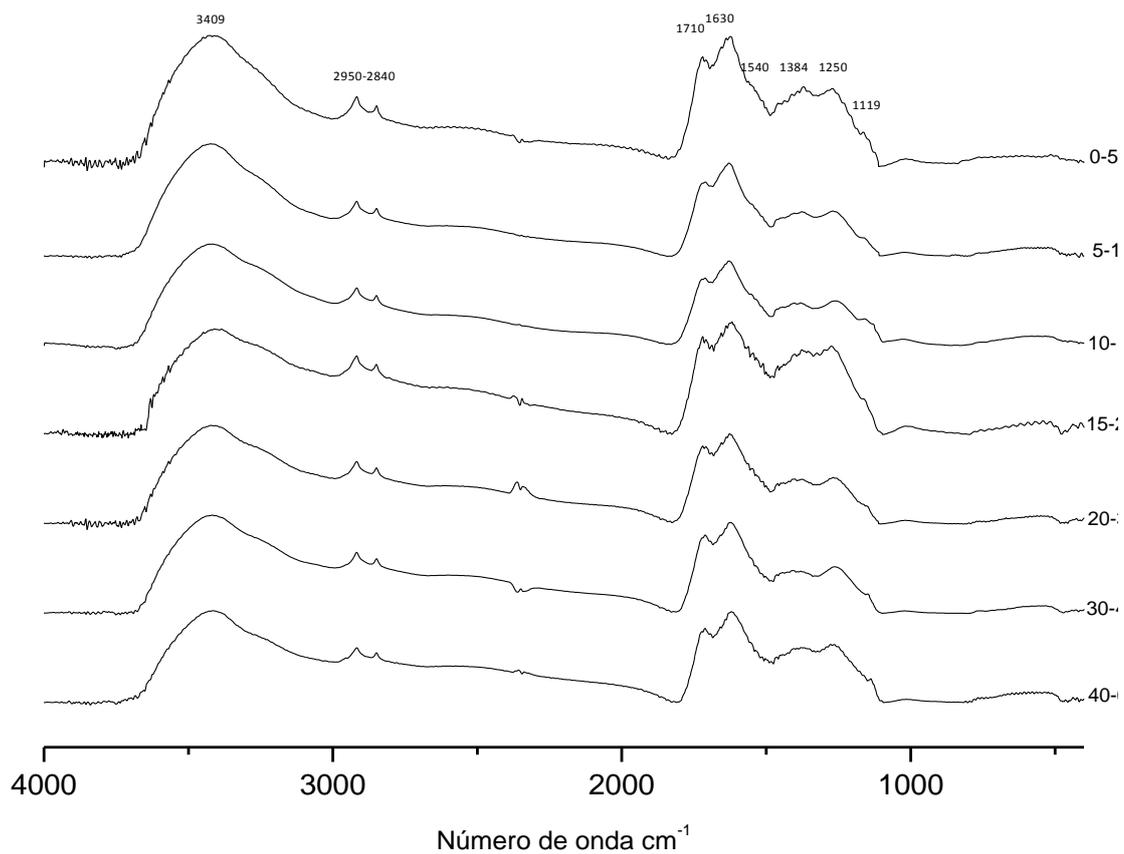
**H1** - 0-21 cm; preto (2,5 YR 2,5/1, seco e úmido); areno-siltosa; parte superior friável e inferior, forte grande colunar que se desfaz em grande blocos subangulares menores; poros muito pequenos e poucos na parte inferior; duro, muito firme, ligeiramente plástico e não pegajoso; transição gradual e plana.

**H2** - 21-47 cm; preto (2,5 YR 2,5/1, úmido); siltosa; forte grande colunar que se desfaz em grande blocos subangulares; poros muito pequenos e poucos; duro, muito firme, ligeiramente plástico e não pegajoso; transição gradual e plana.

**C1g** - 51-64 cm; franco argilo-siltosa; estrutura maciça; ligeiramente pegajoso; transição difusa e plana.



**Apêndice 2.** Espectros de FTIR da matéria orgânica concentrada com HF 10% (v/v) de um Latossolo Bruno aluminico rúbico sob Floresta Ombrófila Mista.



**Apêndice 3.** Espectros de FTIR da matéria orgânica concentrada com HF 10% (v/v) de um Organossolo Háplico Sáprico típico sob Floresta Ombrófila Mista.

**Apêndice 4.** Informações sobre a densidade do solo, densidade de partícula, porosidade total e pH H<sub>2</sub>O.

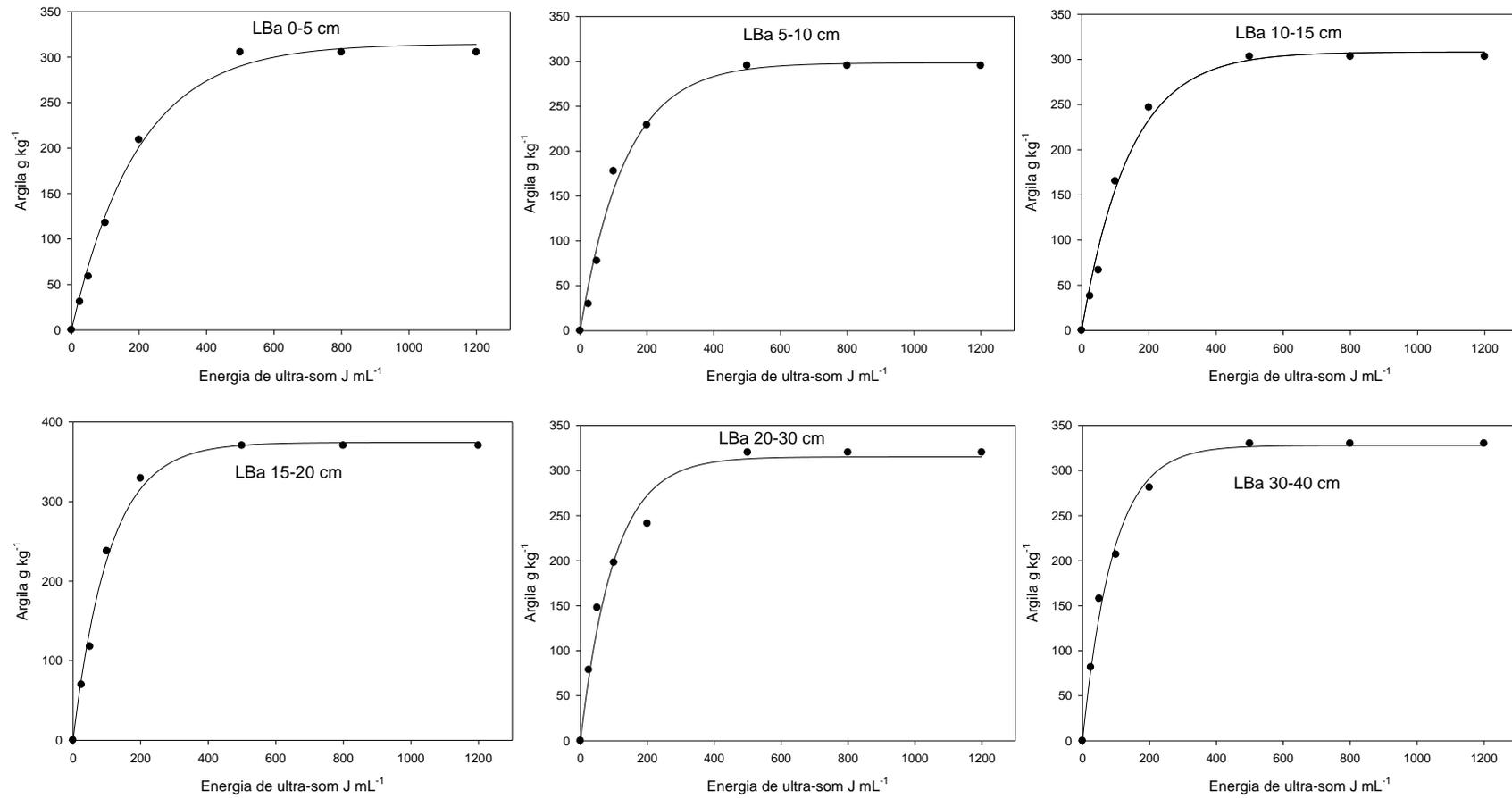
LBa	Ds	Dp	Pt	DMPs	pH H <sub>2</sub> O
	g cm <sup>-3</sup>		%	mm	
0-5 cm	1,0 ±0,1	2,52 ±0,02	62 ±3	6,91 ±0,03	4,6 ±0,1
5-10 cm	1,1 ±0	2,57 ±0,03	58 ±0	6,79 ±0,03	4,1 ±0
10-15 cm	1,3 ±0,1	2,57 ±0,05	51 ±5	6,57 ±0,04	4,1 ±0,1
15-20 cm	1,3 ±0,1	2,58 ±0,01	48 ±2	6,76 ±0,03	4,1 ±0
20-30 cm	1,5 ±0,1	2,65 ±0,01	44 ±2	5,46 ±0,04	4,1 ±0
30-40 cm	1,6 ±0,1	2,65 ±0,01	39 ±2	4,77 ±0,03	4 ±0
40-60 cm	1,6 ±0,1	2,65 ±0,01	39 ±2	6,73 ±0,02	4 ±0
60-80 cm	1,7 ±0	2,67 ±0,01	35 ±1	7,32 ±0,01	4,1 ±0
80-100 cm	1,6 ±0,1	2,65 ±0,02	38 ±3	8,70 ±0,58	4,4 ±0
100-120 cm	1,7 ±0	2,67 ±0,01	38 ±1	9,83 ±0,02	4,6 ±0
120-140 cm	1,8 ±0	2,68 ±0,03	34 ±1	8,49 ±0,05	4,9 ±0,1
140-160 cm	1,8 ±0	2,68 ±0,04	34 ±2	8,84 ±0,02	4,8 ±0,2
160-180 cm	1,9 ±0	2,68 ±0,03	31 ±1	8,26 ±0,06	4,7 ±0
GMvd	Ds	Dp	Pt	DMPs	pH H <sub>2</sub> O
	g cm <sup>-3</sup>		%	mm	
0-5 cm	1,1 ±0	2,53 ±0,01	56 ±1,4	5,58 ±0,54	4,9 ±0,1
5-10 cm	1,2 ±0	2,52 ±0,01	53 ±1,6	6,03 ±0,23	4,7 ±0
10-15 cm	1,2 ±0	2,46 ±0,01	49 ±1	5,61 ±0,56	4,8 ±0
15-20 cm	1,4 ±0	2,62 ±0,01	46 ±0,5	5,33 ±0,15	4,8 ±0
20-30 cm	1,5 ±0	2,52 ±0	39 ±1,1	5,95 ±0,42	4,8 ±0
30-40 cm	1,6 ±0	2,47 ±0	37 ±1,3	5,63 ±0,43	4,8 ±0
40-60 cm	1,6 ±0	2,52 ±0	38 ±1,3	6,45 ±0,04	4,8 ±0
60-80 cm	1,8 ±0	2,54 ±0	29 ±1,3	6,54 ±0,95	4,9 ±0
80-100 cm	1,7 ±0,1	2,26 ±0,04	26 ±4,5	8,13 ±0,92	4,5 ±0

\*onde: Ds = densidade do solo; Dp = densidade de partícula; Pt = porosidade total; DMPs = diâmetro médio ponderado seco de agregado.

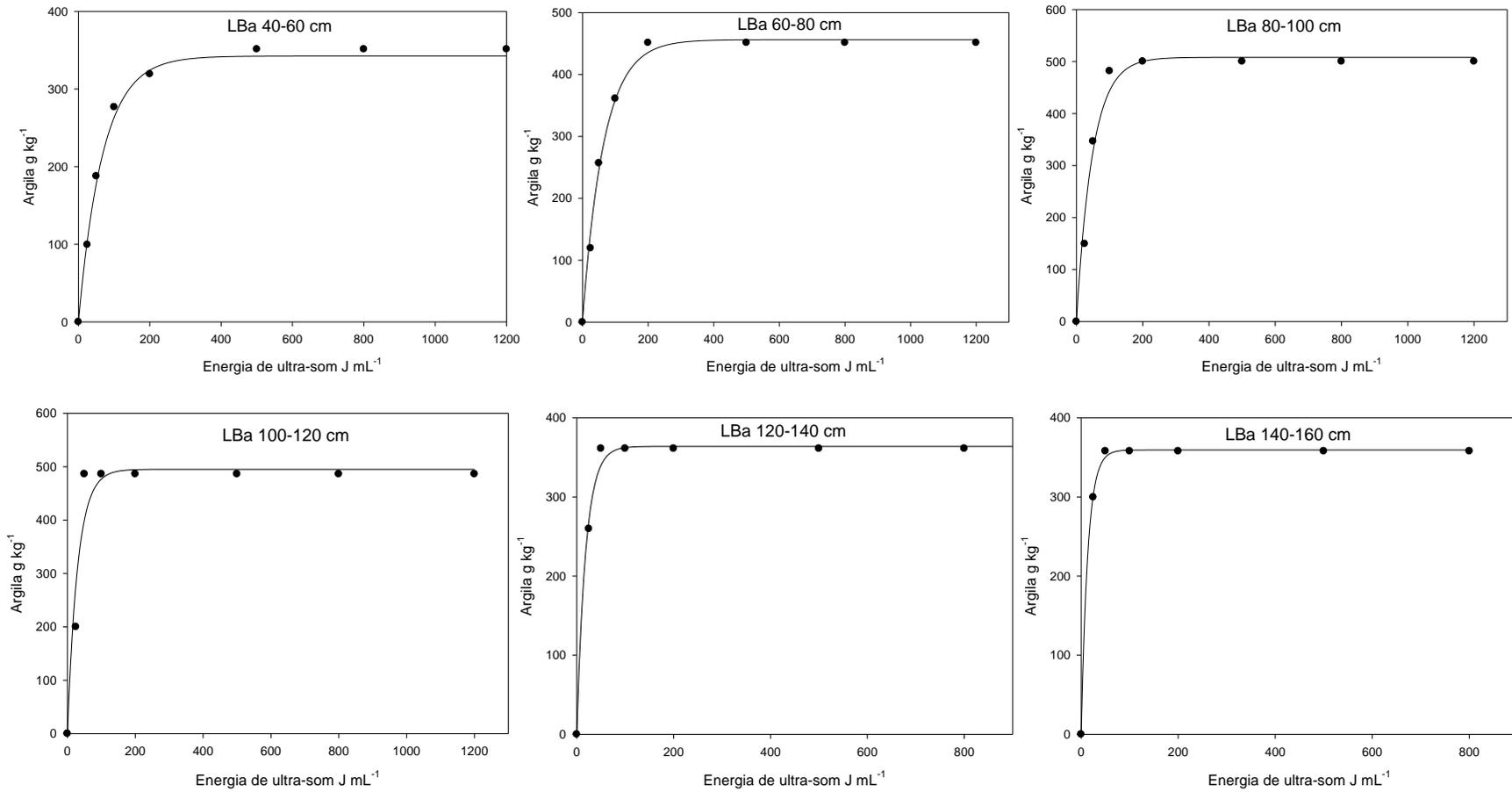
**Apêndice 4 (continuação).** Informações sobre a densidade do solo, densidade de partícula, porosidade total e pH H<sub>2</sub>O.

OXs	Ds	Dp	Pt	DMPs	pH H <sub>2</sub> O
	g cm <sup>-3</sup>		%	mm	
0-5 cm	0,8 ±0,1	1,94 ±0,03	55 ±4	3,71 ±0,19	3,9 ±0,1
5-10 cm	0,8 ±0	1,75 ±0,04	56 ±1,2	4,80 ±0,21	3,7 ±0,1
10-15 cm	0,7 ±0	1,71 ±0	58 ±1,4	6,43 ±0,67	3,8 ±0,1
15-20 cm	0,7 ±0	1,70 ±0	57 ±1	7,12 ±0,13	3,8 ±0
20-30 cm	0,7 ±0	1,77 ±0,01	62 ±1	7,79 ±0,71	4 ±0
30-40 cm	0,7 ±0	1,77 ±0,02	63 ±2,9	10,31 ±0,02	3,9 ±0
40-60 cm	0,9 ±0,1	2,04 ±0,01	57 ±3,3	-	4 ±0,1

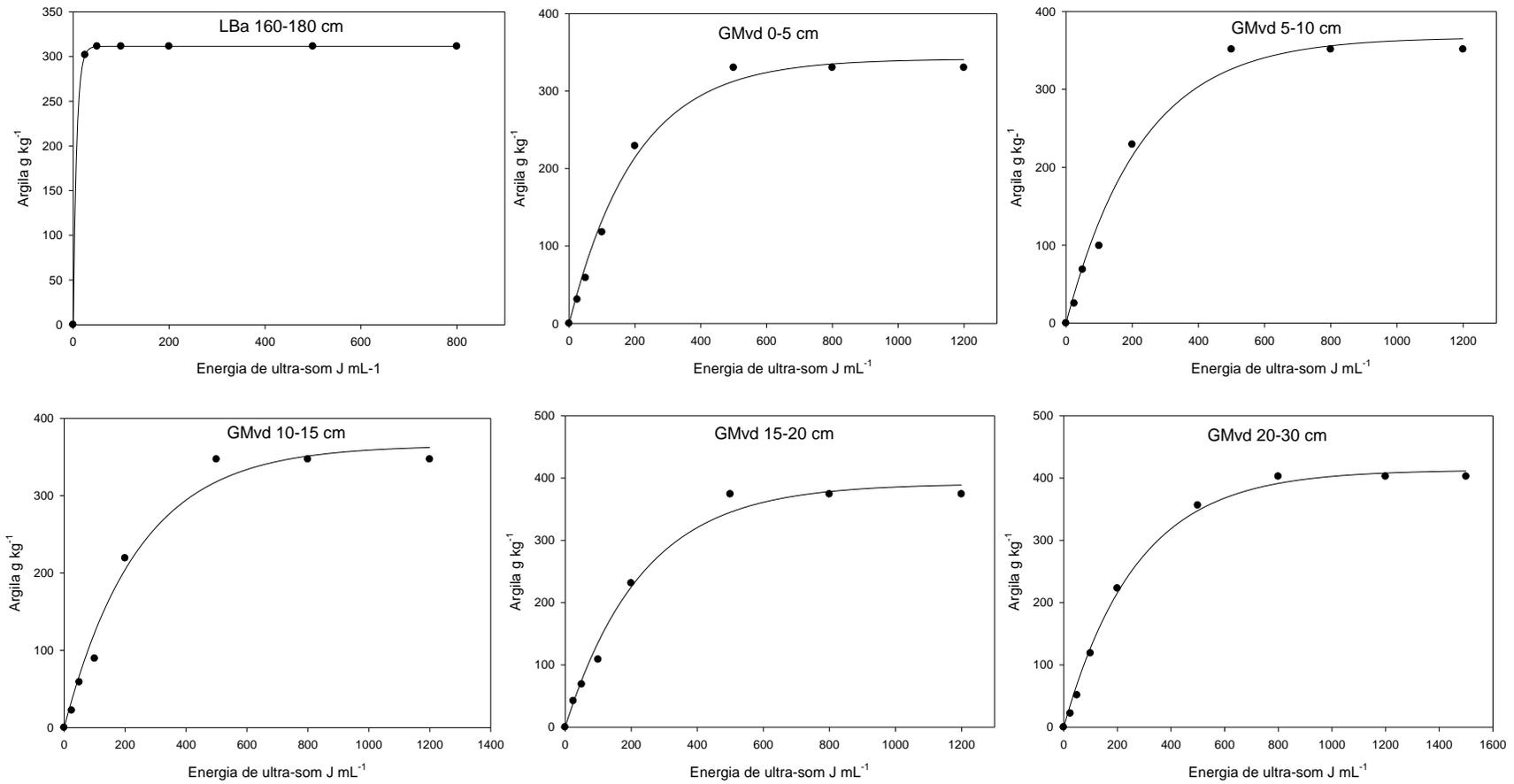
\*onde: Ds = densidade do solo; Dp = densidade de partícula; Pt = porosidade total; DMPs = diâmetro médio ponderado seco de agregado.



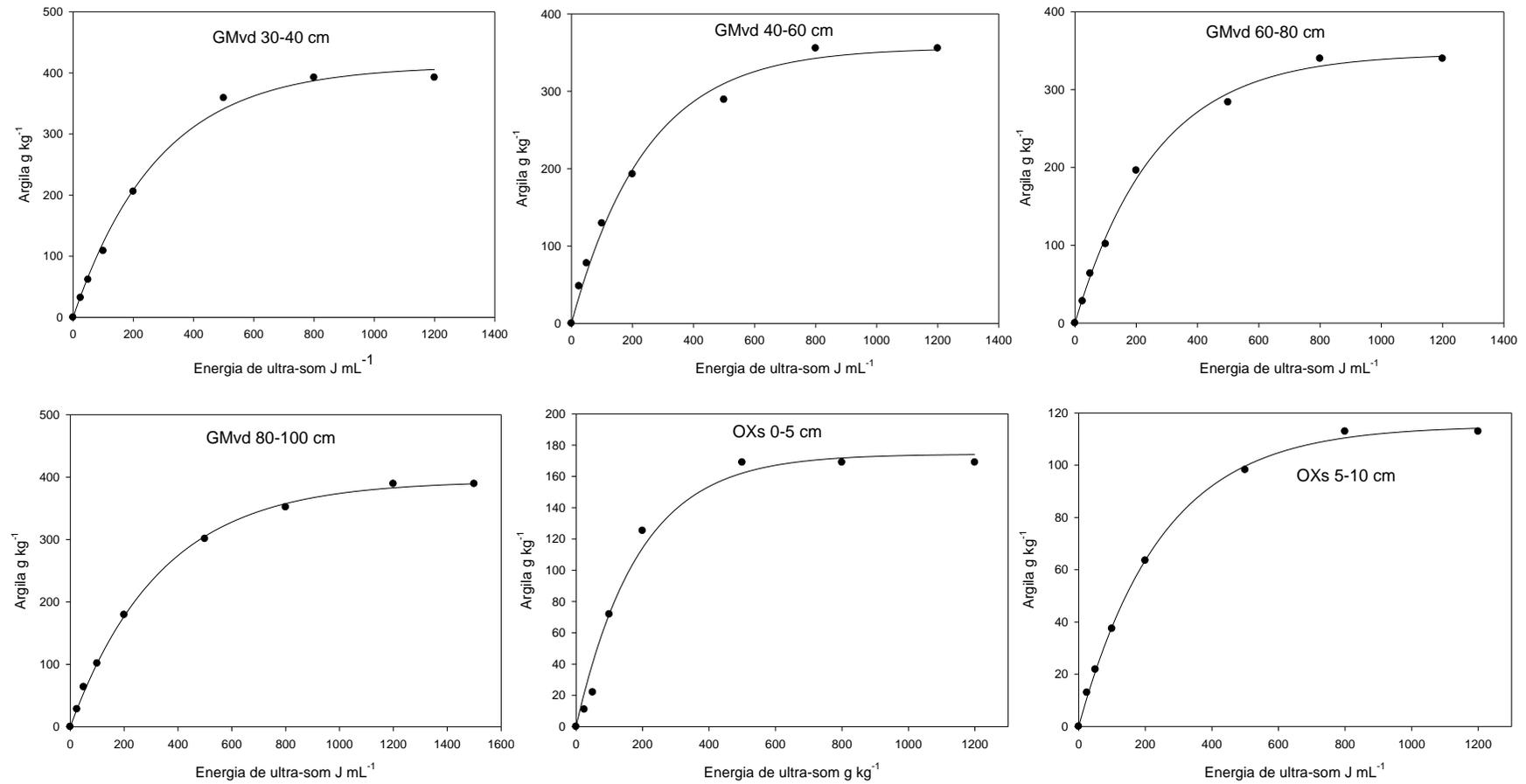
**Apêndice 5.** Curvas de dispersão com energia ultra-sônica para dispersão das amostras de solo.



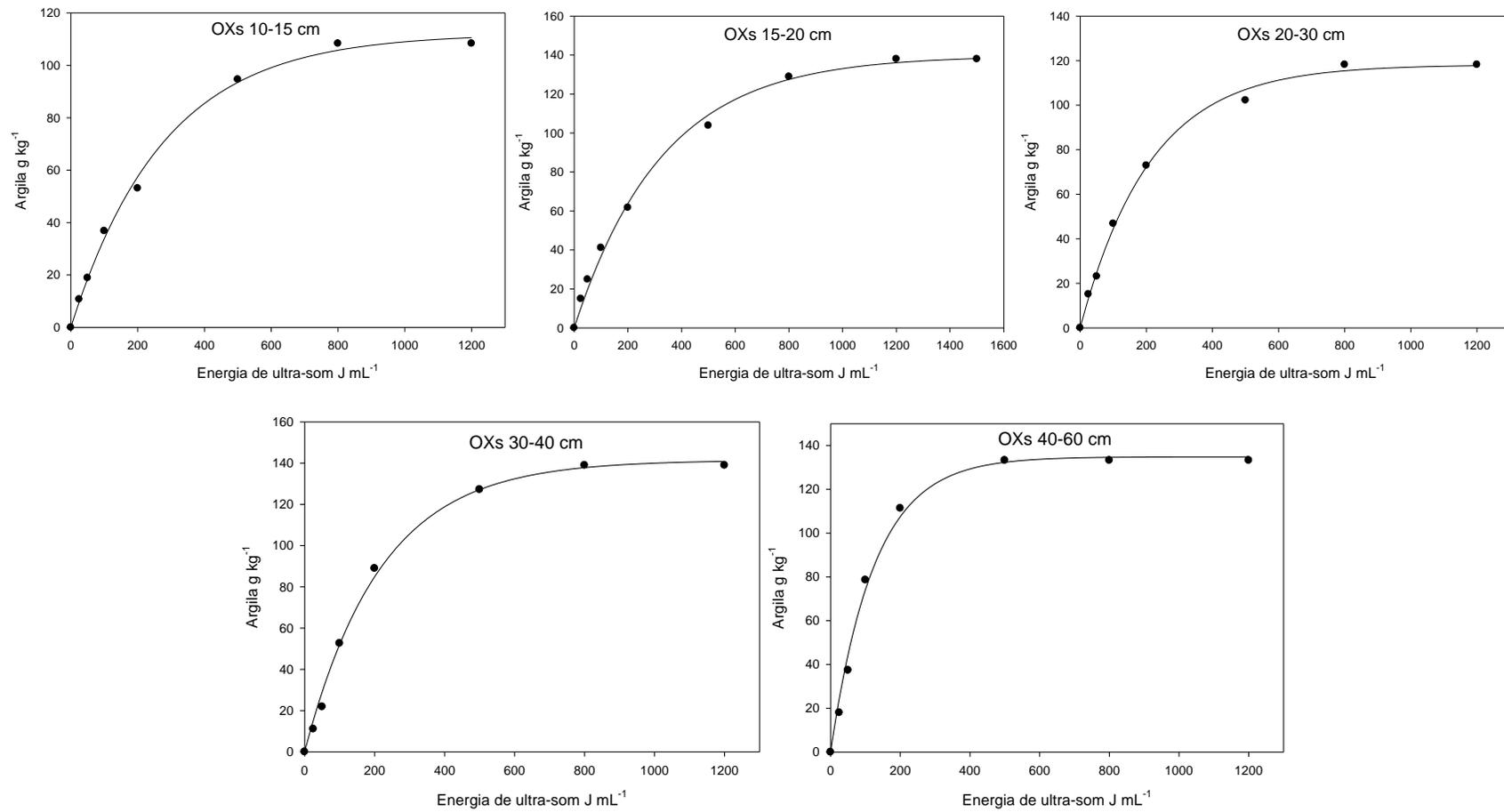
**Apêndice 5 (continuação).** Curvas de dispersão com energia ultra-sônica para dispersão das amostras de solo.



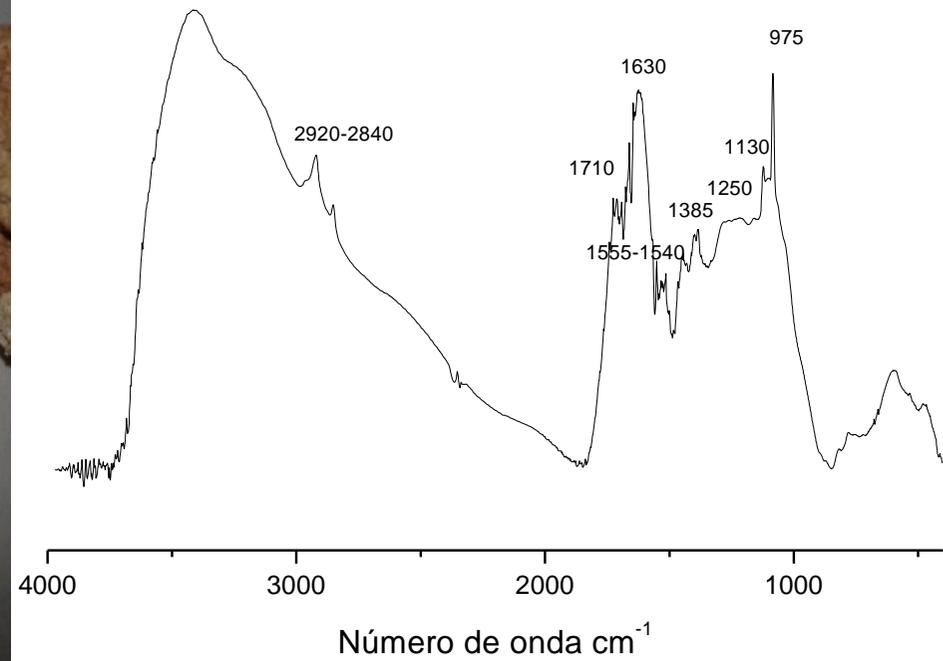
**Apêndice 5 (continuação).** Curvas de dispersão com energia ultra-sônica para dispersão das amostras de solo.



**Apêndice 5 (continuação).** Curvas de dispersão com energia ultra-sônica para dispersão das amostras de solo.



**Apêndice 5 (continuação).** Curvas de dispersão com energia ultra-sônica para dispersão das amostras de solo.



Apêndice 6. Fotografia e espectro de FTIR do carvão vegetal proveniente de vegetação (C4), encontrado em LBa (160-180 cm).