

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO

TESE

Fracionamento da Matéria Orgânica e
Caracterização dos Ácidos Húmicos e sua Utilização
no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos

Ademir Fontana

2009



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**FRACIONAMENTO DA MATÉRIA ORGÂNICA E
CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS E SUA UTILIZAÇÃO
NO SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS**

ADEMIR FONTANA

Sob a Orientação do Professor

Marcos Gervasio Pereira

e Co-orientação da Professora

Lúcia Helena Cunha dos Anjos

e do Pesquisador

Vinicius de Melo Benites

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo

Seropédica, RJ
Abril de 2009

631.40981

F679f

T

Fontana, Ademir, 1979-

Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no sistema brasileiro de classificação de solos / Ademir Fontana - 2009.

81f. : il.

Orientador: Marcos Gervasio Pereira.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia.

Bibliografia: f. 62-72

1. Ciência do solo - Brasil - Teses. 2. Solos - Classificação - Brasil - Teses. 3. Solos - Composição - Brasil - Teses. 4. Humus - Teses. I. Pereira, Marcos Gervasio, 1965-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO

ADEMIR FONTANA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

TESE APROVADA EM 03/04/2009.

Marcos Gervasio Pereira, Dr. UFRRJ
(Orientador)

Nelson Mazur, Dr. UFRRJ

Jolimar Antônio Schiavo, Dr. UEMS

David Vilas Boas de Campos, Dr. Embrapa Solos

Daniel Vidal Perez, Dr. Embrapa Solos

*Á família, aos amigos e a sempre presente companheira
esposa Raphaela e ao meu filhão (meninão) que chegará em
breve....*

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo e sem excessão.

À minha esposa Raphaela que se fez presente em todos os momentos, mesmo naqueles em que ficava ausente por conta do trabalho da tese, além de entender os momentos de “bagunça” na sala de casa com todas as referências e dados espalhados pelo chão, sofá e cadeiras.

À encantadora Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro “RURAL”, pelo acolhimento, pela lição de vida, pelos bons momentos e amigos adquiridos.

Ao povo brasileiro pela o qual me orgulho muito, pela oportunidade da manutenção das nossas Universidades.

Ao professor orientador e amigo Marcos Gervasio Pereira, pelo exemplo de profissionalismo, amizade e pelos bons momentos de convívio. Ainda pela orientação do trabalho, pelo apoio nos momentos difíceis, pela confiança, e pelo incentivo que muito contribuíram para minha formação.

À professora Lúcia Helena Cunha dos Anjos, pela orientação, amizade e pelos ensinamentos.

Ao Dr. Vinicius de Melo Benites, pelas discussões, revisões de textos, interpretação dos dados e fornecimento de amostras de solo.

Aos professores dos cursos de pós-graduação em Agronomia-Ciência do Solo e Ciência Ambientais e Florestais da UFRRJ, pela amizade, formação e conhecimentos.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de pós-graduação.

Aos amigos e companheiros do Departamento de Solos e em especial do Laboratório de Gênese e Classificação de Solos.

Aos funcionários do Departamento de Solos, pelo apoio e companheirismo.

Ao professor Otávio Lã, pela realização de análises de infravermelho.

Ao Dr. Fabiano Balieiro, pela realização de análises de CHNO.

Ao Dr. Etelvino Novotny, pelo apoio as discussões e análises espectroscópicas.

Ao Dr. Jiří Kučerík (Brno University of Technology), pelas análises de termogravimétricas.

À Embrapa Solos e ao estudante Joni Erhart do curso de pós-graduação em Ciências do Solo da UDESC, pela concessão de amostras de solos.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho e pelos bons momentos.

BIOGRAFIA

Ademir Fontana, nascido em 19 de maio de 1979 em Lindóia do Sul, estado de Santa Catarina, filho de Deolindo e Anari Fontana. Ingressou na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro no segundo semestre do ano de 1998 para o curso de Agronomia, onde graduou-se em setembro de 2004. Foi estagiário do laboratório de Gênese e Classificação do Solo desde o primeiro dia de Universidade Rural, participou de vários projetos e foi bolsista de iniciação científica no período de fevereiro de 2001 a julho de 2002. Em março de 2005, ingressou no curso de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo, obtendo o título de Mestre em Ciências no mês de Julho de 2006. Após ter sido aprovado em concurso público no Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária – INCRA, em março de 2008 tomou posse no cargo de Engenheiro Agrônomo, na função de Perito Federal Agrário, junto a Superintendência Regional do Espírito Santo.

RESUMO

FONTANA, Ademir. **Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2009. 72f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

A importância da matéria orgânica do solo nos estudos de pedologia e em especial na classificação de solos pode ser constatada pela utilização de atributos como os teores de carbono orgânico e grau de decomposição da matéria orgânica a partir do teor de fibras. Alguns trabalhos desenvolvidos recentemente no Brasil com substâncias húmicas em solos buscaram estabelecer padrões que poderiam ser utilizados na separação de horizontes (atributo diagnóstico), classificação dos horizontes ou mesmo relações com propriedades edáficas que conotam fertilidade dos solos. Este trabalho teve como objetivos: caracterizar diferentes horizontes diagnósticos de solos por meio das substâncias húmicas e dos ácidos húmicos; e propor o uso de atributos relacionados às substâncias húmicas na categorização dos níveis hierárquicos inferiores (família e série) do SiBCS. Foram utilizados materiais de solo de 169 horizontes diagnósticos, sendo: 13 O hístico, 30 H hístico, 42 chernozêmico, 39 A húmico, 45 B espódico. Foram avaliadas as propriedades químicas: COT, pH, SB, H^+ , Al^{3+} , CTC e V%; propriedades físicas: areia, silte e argila; fracionamento quantitativo das substâncias húmicas: fração ácidos fúlvicos (C-FAF), fração ácidos húmicos (C-FAH) e fração humina (C-HUM), relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM e C-EA/COT (C-EA = C-FAF + C-FAH) e a %FAF, %FAH, %HUM, % EA. Em ácidos húmicos (AH) purificados foram realizadas análises espectroscópicas na região do visível e infravermelho, composição elementar e termogravimétrica; além de, no extrato alcalino (EA) análise espectroscópica na região do visível. O fracionamento quantitativo das substâncias húmicas apresentou distribuições diferenciadas entre os tipos de horizontes diagnósticos de solos, destacando-se no O hístico e H hístico o predomínio da humina com média de 53% e 39%, respectivamente, seguido dos ácidos húmicos e ainda para o último, altos valores da relação C-FAH/C-FAF (média de 5,6). No A chernozêmico observou-se o predomínio absoluto da humina com média de 71% e baixos valores da relação C-EA/C-HUM (média de 0,2) enquanto no A húmico houve predomínio da humina (média de 47%), seguida dos ácidos húmicos. No B espódico o predomínio dos ácidos fúlvicos e húmicos com média de 30% e 44%, respectivamente, e altos valores da relação C-FAH/C-FAF com média de 9,9 (maioria superiores 1,0) e C-EA/C-HUM com média de 16,5 (maioria superiores 2,0). Pela avaliação das variáveis relacionadas à espectroscopia do visível e infravermelho, composição elementar e termogravimetria dos AH, e na região do visível para o EA, observou-se características semelhantes e ausência de padrão diferencial independente da gênese dos solos. Com base na distribuição das substâncias húmicas foram feitas as seguintes propostas de características diferenciais no SiBCS: Matéria Orgânica Estável (horizontes minerais superficiais) - $C-EA/C-HUM \leq 0,5$, Matéria Orgânica Iluvial (horizontes minerais subsuperficiais) - $C-EA/C-HUM \geq 2,0$ e, Potencial de Lixiviação (sistema ou solo) - $C-FAH/C-FAF$ e $C-EA/C-HUM \geq 1,0$. O estabelecimento de classes com os valores das substâncias húmicas também foi eficiente para individualizar grupos pela comparação das propriedades químicas, o que valida a proposta de utilização dessas variáveis para a classificação desses horizontes nos níveis de família ou série e podem contribuir para a estruturação do SiBCS nos níveis hierárquicos inferiores (5º e 6º).

Palavras-chave: Pedogênese. Horizontes diagnósticos. Fracionamento quantitativo. Substâncias húmicas. Espectroscopia.

ABSTRACT

FONTANA, Ademir. **Organic matter fractionating and characterization of humic acids and its use in the Brazilian System of Soil Classification**. 2009. 72f. Thesis (Doctor Science in Agronomy, Soil Science) Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

The importance of soil organic matter in pedology and especially soil classification studies can be substantiated by the use of attributes such as organic carbon content, degree of organic matter decomposition from the fibers content. Recent studies in Brazil with humic substances report establishment of standards that could be used to differentiate soil horizons (diagnostic attributes), soil horizon classification and the relationship with properties that connote soil fertility. This study had as objectives: to characterize humic substances and humic acids of different diagnostic soil horizons of Brazilian soils; b) to propose the utilization of attributes related to humic substances in the characterization of the lower hierarchical levels (family and series) of the Brazilian System of Soil Classification (SiBCS). The soil material utilized material from 169 diagnostic horizons or epipedons, identified as: 13 O histic, 30 H histic, 42 A mollic, 39 A umbric, and 45 B spodic horizons. In these horizons there were evaluated the chemical properties: TOC, pH, H^+ , SB (sum of bases), CEC and V% (base saturation); physical properties: sand, silt and clay contents; quantitative fractionating of humic substances: fulvic acid fraction (C-FAF), humic acid fraction (C-HAF) and humin (C-HUM), C-HAF/C-FAF, C-AE/C-HUM, and C-AE/COT ratio ($C-AE = C-FAF + C-HAF$), and the %FAF, %HAF, %HUM and %AE. In the purified humic acid (HA) spectroscopic analyses were performed on visible and infrared regions, elemental composition and termogravimetric analyses; in addition to that the alkaline extract (AE) was analyzed by spectroscopy on visible region. The quantitative fractionating of humic substances showed differential distribution between the types of diagnostic soils horizons, highlighting the O and H histic horizons, where the predominance of humin showed average around 53% and 39%, respectively, and followed by humic acids. Also, for the H histic horizon there were high values of the C-HAF/C-FAF ratio (average of 5.6). On the mollic epipedon it was observed predominance of humin with average around 71%, and low values of C-AE/C-HUM ratio (average of 0.2), and on the umbric epipedon humin predominance averaging 47%, followed by humic acids. On the spodic horizon there was predominance of fulvic and humic acids with average around 30% and 44%, respectively. On this horizon, the values of the C-HAF/C-FAF ratio were high, with average around 9.9 (most of them higher than 1.0), and the C-AE/C-HUM ratio averaged 16.5 (majority higher than 2.0). The evaluation of variables related to visible and infrared spectroscopic, elemental composition and termogravimetric of HA, and visible region for AE, showed similar characteristics and absence of a pattern independently of soils genesis. According to the distribution of humic substances the following differential characteristics were proposed to the SiBCS: Stable Organic Matter (surface mineral horizons) – $C-AE/C-HUM \leq 0.5$, Iluvial Organic Matter (subsurface mineral horizons) – $C-AE/C-HUM \geq 2.0$, and Leaching Potential (system or soil) – $C-HAF/C-FAF$ and $C-AE/C-HUM \geq 1.0$. Also, the establishment of classes according to humic substances was efficient to identify distinct groups based on their chemical properties. This result validates the proposal of using these variables to classify these horizons on the family and series levels, and contribute to structure the SiBCS in the lower hierarchical levels (5th and 6th).

Key words: Pedogenesis. Diagnostic horizons. Quantitative fractionating. Humic substances. Spectroscopy.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1	Dinâmica da Matéria Orgânica do Solo	3
2.2	Húmus e Substâncias Húmicas nos Solos	4
2.3	Pedologia e a Relação com a Matéria Orgânica e as Substâncias Húmicas	5
2.3.1	Formação e diferenciação de horizontes de solos	5
2.3.2	Distribuição nas classes e nos horizontes diagnósticos de solos brasileiros.....	7
2.3.3	Indicadores de processos ou funções.....	8
2.3.4	Classificação do solo.....	9
2.4	Métodos Espectroscópicos de Avaliação das Substâncias Húmicas	10
2.4.1	Espectroscopia do visível (avaliação do grau de humificação)	10
2.4.2	Espectroscopia do infravermelho (caracterização dos grupos funcionais).....	11
2.5	Composição Elementar das Substâncias Húmicas	14
2.6	Análise Termogravimétrica	15
3	MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1	Procedência dos Perfis e Horizontes Diagnósticos de Solos	16
3.2	Métodos Analíticos	21
3.2.1	Extração e fracionamento quantitativo das substâncias húmicas	21
3.2.2	Extração, fracionamento, purificação e liofilização dos ácidos húmicos	21
3.2.3	Análises dos ácidos húmicos	22
3.3	Análises Estatísticas.....	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1	Carbono Orgânico e o Fracionamento da Matéria Orgânica nos Horizontes Diagnósticos	25
4.1.1	Distribuição e correlações das substâncias húmicas nos diferentes horizontes diagnósticos	25
4.1.2	Análise multivariada na avaliação dos horizontes diagnósticos.....	35
4.1.3	Comparação das substâncias húmicas entre os horizontes diagnósticos	38
4.2	Utilização das Substâncias Húmicas na Classificação dos Horizontes Diagnósticos	39
4.3	Avaliação Espectroscópica do Visível dos Ácidos Húmicos	44
4.4	Avaliação Espectroscópica do Infravermelho dos Ácidos Húmicos.....	46
4.5	Composição Elementar dos Ácidos Húmicos.....	51
4.6	Análise Termogravimétrica dos Ácidos Húmicos.....	54
4.7	Correlações das Análises dos Ácidos Húmicos.....	55
5	CONCLUSÕES	60
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

A importância da matéria orgânica do solo (MOS) nos estudos de pedologia e classificação de solos pode ser constatada pela utilização de atributos tais como: teores de carbono orgânico, seu grau de decomposição a partir do teor de fibras. Os diversos compostos presentes na MOS, através do processo de humificação, resultam na formação de substâncias com estruturas químicas mais complexas e de maior estabilidade do que os materiais que as originaram, definidas como substâncias húmicas, frações húmicas ou ainda frações orgânicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina) e com intensa participação nos diferentes processos e reações que ocorrem nos solos.

O interesse pelos estudos das substâncias húmicas data do século XVIII e vem acompanhando a evolução da ciência do solo e de outras ciências, passando por adequações no que se refere aos métodos de pesquisas, assim como a interpretação dos padrões pelos diversos ecossistemas, a partir do seu isolamento e da tentativa de estabelecer modelos para estas moléculas complexas.

Essas pesquisas são fundamentadas de duas formas: (1) sentido amplo - pelas substâncias húmicas conotarem fertilidade (F), onde, sendo F = clima favorável + terras férteis; (2) sentido específico - (a) representam a maior parte do estoque de carbono do planeta, em média 80% do carbono total terrestre e 60% do carbono dissolvido em água, (b) nos solos, influenciam ativamente dos processos pedogenéticos, em especial na formação e diferenciação dos horizontes, (c) participam da dinâmica da matéria orgânica e de vários processos que refletem nas diferentes propriedades químicas, físicas e biológicas, (d) no ambiente, formam complexos solúveis com metais pesados, herbicidas, fungicidas, inseticidas, entre outros, (e) influenciam o metabolismo e o desenvolvimento das plantas.

Pela importância das substâncias húmicas na Pedologia, a partir dos anos 70, esta passou a despertar grande interesse dos pesquisadores da ciência do solo, os quais tiveram a partir desta data, maior disponibilidade de técnicas que permitiram aprofundar o conhecimento dessas substâncias, de elevada complexidade estrutural e heterogeneidade nas suas propriedades físico-químicas. Os trabalhos desenvolvidos recentemente no Brasil com as substâncias húmicas procuraram estabelecer padrões relacionados às substâncias húmicas que poderiam ser utilizadas na separação de horizontes (atributo diagnóstico), na classificação dos horizontes ou mesmo no estabelecimento de relações com as propriedades que conotam fertilidade do solo.

Dentre as técnicas mais utilizadas para a caracterização da MOS destacam-se: i) fracionamento quantitativo, fracionamento químico (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina), fornecendo informações quantitativas (teores absolutos), participativas (% do COT) e qualitativas (relação entre frações); ii) análise da composição elementar (C, H, N e O); iii) análises espectroscópicas (ultravioleta visível, infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN), ressonância paramagnética eletrônica (RPE)), com informações dos grupos funcionais, composição, reatividade, estrutura e grau de humificação; iv) análise termogravimétrica, estabilidade das substâncias.

As informações obtidas por estas análises podem ser correlacionadas entre si e assim contribuir para o melhor entendimento da formação, diferenciação e dinâmica das substâncias húmicas nos diferentes horizontes diagnósticos, além, do melhor entendimento do papel dessas nos processos pedogenéticos dos horizontes O e H húmicos, A chernozêmico, A húmico e B espódico, que se destacam pela relação com a matéria orgânica e pela importância para o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS).

Este trabalho teve como hipóteses: a) a diferença da gênese dos horizontes diagnósticos dos solos pode ser avaliada por meio da distribuição das substâncias húmicas e da caracterização dos ácidos húmicos; b) a distribuição das substâncias húmicas pode ser utilizada como ferramenta auxiliar na compreensão da gênese e classificação dos horizontes diagnósticos dos solos.

Os objetivos foram: a) caracterizar diferentes horizontes diagnósticos de solos por meio das substâncias húmicas e dos ácidos húmicos; b) propor a utilização de atributos relacionados às substâncias húmicas na categorização dos níveis hierárquicos inferiores (família e série) do SiBCS.

Como metas propõem-se demonstrar a importância das substâncias húmicas na gênese e diferenciação dos horizontes diagnósticos dos solos, compreender melhor a dinâmica dessas substâncias, além de selecionar atributos que possam auxiliar a evolução do SiBCS.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Dinâmica da Matéria Orgânica do Solo

A dinâmica da matéria orgânica do solo (MOS) é governada principalmente pela adição de resíduos orgânicos diversos e pela contínua transformação destes sob ação dos fatores: físicos, químicos, biológicos, climáticos e do uso e manejo da terra (Kononova, 1984; Feller, 1997). Dentre os principais fatores pode-se destacar a temperatura, umidade, pH, disponibilidade de nutrientes, relação C/N do resíduo do vegetal, microorganismos, mesofauna e o conteúdo de lignina (Abd-el-Malek et al., 1977; Bastardo et al., 1982; Oades, 1988), distúrbios do solo pelo cultivo, teor e tipo de argila, drenagem do solo, acidez e disponibilidade de nutrientes (Greenland et al., 1992).

Para Jenny (1941) a dinâmica da MOS é controlada pelos diversos fatores de formação do solo (tempo, topografia, material de origem, vegetação e clima), sendo que, em condições de boa drenagem podem atuar na seguinte ordem de importância: clima > vegetação > topografia = material de origem > tempo. Os fatores de formação possuem estreita relação com a dinâmica da MOS, em destaque com os processos de *decomposição*, *mineralização*, *estabilização* e *humificação* (Zech et al., 1997, Silva & Pasqual, 1999), e os subprocessos de *interação* e *translocação* (Figura 1).

A decomposição é resultado principalmente da despolimerização e oxidação de moléculas relativamente grandes, tais como as poli-aromáticas, carboidratos, lipídios e proteínas, em moléculas menores e mais simples, como os ácidos carboxílicos, aminoácidos e CO₂ (Sollins et al., 1996; Silva & Pasqual, 1999). Durante a mineralização, os elementos ligados quimicamente e na forma orgânica (C, N, S e P) são convertidos para a forma mineral (CO₂, CH₄, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻, H₂S) (Stevenson, 1986; Zech et al., 1997).

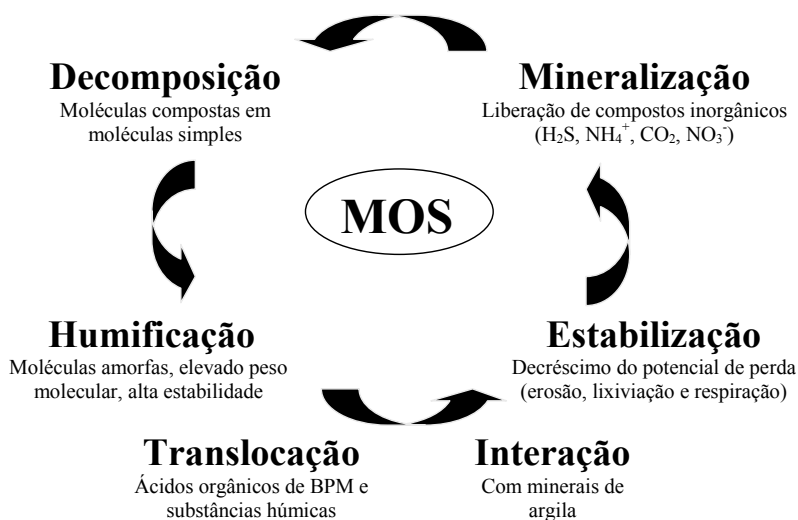


Figura 1. Dinâmica da matéria orgânica do solo em relação aos processos e subprocessos. Modificado de Fontana (2006).

A humificação compreende a transformação de compostos com morfologia conhecida e identificável em compostos húmicos amorfos (substâncias húmicas) de elevado peso molecular e alta estabilidade (Zech et al., 1997).

A estabilização influencia significativamente a dinâmica da MOS e significa o decréscimo do potencial de perda por oxidação, erosão ou lixiviação. A estabilidade da MOS e do carbono orgânico é resultante de três conjuntos gerais de características: recalcitrância, interações e acessibilidade, a qual por definição aumenta com a recalcitrância e decresce com a acessibilidade (Sollins et al., 1996).

A interação de maneira geral depende da relação com os minerais da fração argila (Oades, 1988), apresentando estreita relação com o processo de estabilização (Sanchez et al., 1982; Greenland et al., 1992; Zech et al., 1997). A complexação de metais (queluviação) representa uma forma de interação importante para a dinâmica desses elementos, podendo os metais ficar em solução e/ou precipitarem (Buurman, 1985).

A translocação está relacionada à mobilização dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular (ácido cítrico e oxálico, outros) ou substâncias húmicas pelo perfil de solo (matéria orgânica dissolvida) que podem interagir com metais e contribuir para o transporte vertical e acúmulo desses em subsuperfície (Lundström et al., 2000ab; Riise et al., 2000).

2.2 Húmus e Substâncias Húmicas nos Solos

Ao longo da história da ciência do solo, as definições de húmus e de substâncias húmicas parecem estar fortemente associadas, o qual pode ser atribuído por que as últimas representam a maior parte do húmus do solo (85 a 90%) e por terem sido mais intensivamente estudadas (Coleman et al., 1989). De maneira geral essas substâncias representam uma parte da MOS composta por substâncias orgânicas amorfas, heterogêneas e com comportamento químico similar, de estruturas químicas complexas, de natureza particular, sem composição específica, de maior estabilidade do que os materiais que as originaram e com ausência de vestígios microscopicamente visíveis dos tecidos ou células originais.

Várias definições e teorias relacionadas à origem das substâncias húmicas são encontradas na literatura. Para Aiken et al. (1985), as substâncias húmicas representam uma categoria de compostos de ocorrência natural, biogênica, composta de substâncias orgânicas heterogêneas, de coloração amarelada ou escura, de alto peso molecular e de natureza refratária. Também se pode definir como uma categoria de materiais de ocorrência natural, encontrados ou extraídos de solos, sedimentos e águas, resultantes da decomposição de resíduos de plantas e animais (MacCarthy, 2001).

Para Felbeck (1971), Kononova (1982 e 1984) e Stevenson (1994) as substâncias húmicas representam um grupo amorfo de substâncias, de coloração amarela ou escura, com estruturas químicas complexas de maior estabilidade do que os materiais que o originaram, bem como, estrutura e natureza particulares, originando-se da celulose, lignina, proteínas, lipídios e outras substâncias provenientes da degradação química e biológica ou da ressíntese.

De uma maneira geral, essas substâncias são originadas do processo de humificação a partir de transformação de compostos com morfologia conhecida e identificável como celulose, lignina, proteínas, lipídios e outras substâncias da decomposição química e biológica ou da ressíntese. Como principais transformações que ocorrem durante a decomposição dos resíduos orgânicos e a humificação são: a perda de polissacarídeos e componentes fenólicos, modificação das estruturas de lignina, e enriquecimento em estruturas aromáticas não lignínicas recalcitrantes (Zech et al., 1997).

Humificação: é um processo universal de transformação de substâncias orgânicas da matéria orgânica morta de solos, água ou sedimentos e pode ser representada pela função: $H = f(q, i, t)$; onde, H = humificação, q = quantidade de resíduos, i = intensidade da atividade biológica e, t = tempo (Orlov, 1995).

Formação de húmus/substâncias húmicas: é um fenômeno específico, que inclui a humificação e a formação de complexo organo mineral, resultando na acumulação de substâncias orgânicas amorfas e de maior estabilidade que os materiais que as originaram.

Durante a formação das substâncias húmicas alguns fatores exercem influência mais ou menos acentuada para a ocorrência de diferentes proporções entre essas. Primeiramente, a formação de substâncias húmicas é mediada por agentes microbiológicos, que atuam inicialmente na transformação do material orgânico depositado no solo. Esse processo é influenciado por variáveis locais específicas, tais como temperatura, regime de água no solo, pH, disponibilidade de nutrientes e qualidade dos recursos de origem, que irão contribuir para interferir para maior ou menor intensidade do processo de humificação (Zech et al., 1997). Não apenas microorganismos, mas também maiores animais do solo participam do processo de humificação e, assim, pode-se dizer que ocorrem transformações de ordem física, química e biológica, ao invés de apenas microbiana e química (Kumada, 1987).

Constituintes do húmus/substâncias húmicas: quimicamente é dividido em três constituintes principais: fração ácidos fúlvicos, fração ácidos húmicos e fração humina (Stevenson, 1994; Camargo et al., 1999). Essa divisão tem como base a solubilidade desses compostos; fração ácidos fúlvicos – cor amarelo-parda e solúvel em qualquer valor de pH da solução; fração ácidos húmicos – cor castanho-escura e solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído; fração humina – insolúvel e que permanece ligada a matriz mineral do solo (Stevenson, 1982).

A divisão apresentada anteriormente tem sido realizada com normas estabelecidas pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas – IHSS (Swift, 1996). Também são estabelecidas normas para a purificação dessas frações, visando estudos mais detalhados do comportamento, composição e estrutura das substâncias húmicas (Swift, 1996).

Como na metodologia simplificada (Benites et al., 2003a) utilizada para trabalhos de fracionamento apresentada não são eliminados os compostos orgânicos de baixo peso molecular (COBPM) e nem a matéria orgânica leve (MOL), essas formas orgânicas estarão contidas em um das três frações húmicas e isto pode limitar o método para solos onde há quantidade grande dessas formas. A MOL normalmente é considerada como humina devido a sua insolubilidade em meio alcalino, enquanto, os COBPM são co-extraídos com os ácidos fúlvicos e compostos não humificados co-extraídos como ácidos húmicos (Malcolm, 1990; Benites et al., 2003a).

2.3 Pedologia e a Relação com a Matéria Orgânica e as Substâncias Húmicas

2.3.1 Formação e diferenciação de horizontes de solos

A participação das substâncias húmicas na formação e diferenciação dos solos foi mencionada por Kononova (1982), atribuindo a essas a agregação das partículas unitárias (fração mineral + orgânica). A importância da matéria orgânica e indiretamente das substâncias húmicas já tinha sido destacada por Jenny (1941) como fator formação do solo.

A importância das substâncias húmicas na formação dos solos foi primeiramente postulada no século XIX por Dokuchaiev e Sibirtsev em trabalhos que relatavam a variação da quantidade de húmus para os solos classificados atualmente como Chernossolos e Espodossolos na União Soviética (atual Rússia). Esses estudos foram posteriormente conduzidos por Koslovskiy, Lesnevskiy, Scheglov, Naletov e outros, onde foram realizadas pesquisas para a identificação de diferenças qualitativas do húmus de acordo com os graus de sua mobilidade (citados por Tyurin, 1949).

As pesquisas a partir da década de 70 do século XX vêm reafirmando e comprovando o papel das substâncias húmicas na formação e diferenciação do solo (Figura 2), com destaque para: a) o intemperismo de minerais, acelerando ou retardando a neoformação de minerais secundários (Ehrlich, 1990); b) a redução do grau de cristalinidade de óxidos de ferro (Pereira & Anjos, 1999); c) a modificação na relação hematita/goethita (Kämpf &

Schwertman, 1983) e d) os processos pedogenéticos, formação e diferenciação de horizontes (Duchaufour, 1977; Buol et al., 1980; Fanning & Fanning, 1989).

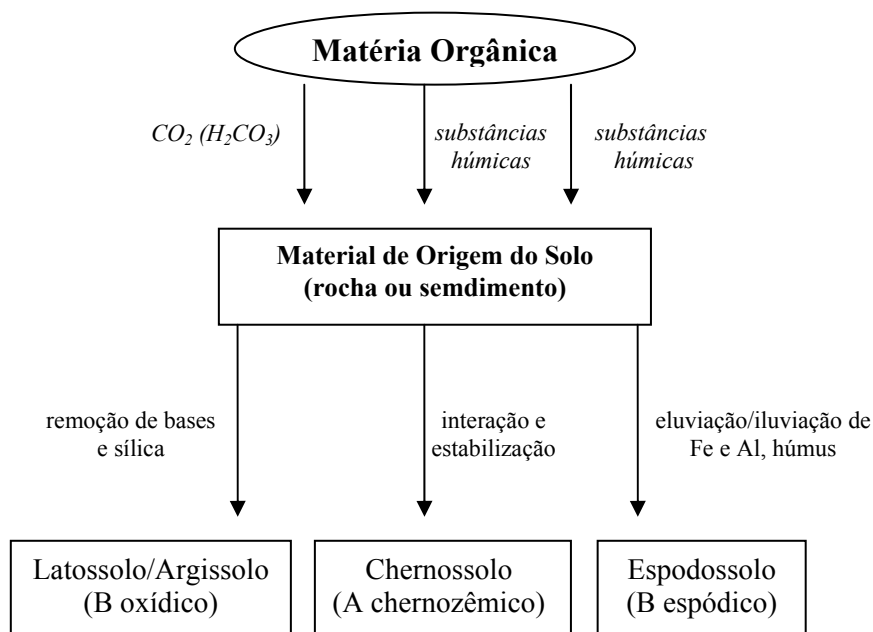


Figura 2. Relação da matéria orgânica e das substâncias húmicas com a formação dos diferentes solos.

Pela importância da matéria orgânica sobre as propriedades dos solos, serão apresentados a seguir alguns comentários sobre a matéria orgânica e as substâncias húmicas em alguns tipos de horizontes diagnósticos.

a) Horizonte hístico: durante a formação desse horizonte, o processo de humificação pode interferir de forma diferenciada de acordo com a região de ocorrência, estando associado à acumulação de serapilheira, decomposição e paludização, a qual pode variar sua intensidade pelas condições da composição florística e clima (temperatura e umidade), principalmente (Simonson, 1959; Buol et al., 1980; Pereira et al., 2005).

b) Horizonte chernozêmico: durante a formação desse horizonte, as substâncias húmicas complexam cátions solúveis na superfície do solo formando fulvatos e humatos de cálcio (complexo orgânico-mineral estável) (Duchaufour, 1977; Buol et al., 1980). Kononova (1966) e Duchaufour (1983) relatam que a matéria orgânica de Mollic epipedon (A chernozêmico) é predominantemente composta por humina, principalmente, e de ácidos húmicos, apresentando elevada estabilidade com a matriz mineral, conferida principalmente pela ligação com íons cálcio e/ou magnésio (Theng, 1979). Relações como as apresentadas anteriormente foram observadas por Corrêa et al. (2003) identificando o efeito dos cátions alcalinos na forma de humatos e fulvatos de cálcio e de magnésio na estabilidade das substâncias húmicas com a matriz do solo.

c) Horizonte húmico: a formação desse horizonte pode ter sido devido a condições de clima pretérito mais frio, associado com vegetação abundante, favorecendo a formação de camadas de solos com elevados teores de matéria orgânica, que pode estar distribuída até maiores profundidades. As substâncias húmicas podem ser mantidas no perfil devido à

estabilidade com a fração mineral pelas condições favoráveis à formação de compostos orgânico-mineral (Lepsch & Buol, 1988; Embrapa, 2006).

d) Horizonte espódico: o processo de formação desse horizonte é um exemplo clássico da importância das substâncias húmicas na gênese dos solos. O material orgânico humificado dos horizontes superficiais do solo forma complexos organo-metálicos com íons Al e Fe, principalmente, sendo eluviado ao longo do perfil para formar os horizontes Bh ou Bhs em subsuperfície (Buol et al., 1980). A ação positiva e intensa de substâncias húmicas mais solúveis como os ácidos fúlvicos no processo de queluviação e transporte de cátions metálicos pelo perfil de Espodosolos foi observado por Gomes et al. (1998a) e Benites et al. (2001) estudando solos de restinga e campos rupestres de altitude. Como evidência do movimento e acúmulo dessas substâncias é possível observar material orgânico ou complexos orgânicos revestindo grãos de quartzo ou formando pontes de material coloidal que interligam minerais da fração areia (Coninck & McKeague, 1985; Benites et al., 2001; Schaefer et al., 2002).

2.3.2 Distribuição nas classes e nos horizontes diagnósticos de solos brasileiros

A identificação das substâncias húmicas com base no teor de carbono orgânico pode fornecer informações que fazem referência aos valores absolutos (quantitativos), valores comparativos ao carbono orgânico total (participativos) e relação dos teores nas frações (qualitativos). Os valores “quantitativos” dizem respeito ao carbono da fração ácidos fúlvicos (C-FAF), carbono da fração ácidos húmicos (C-FAH) e carbono da fração humina (C-HUM). Os valores “participativos” reference a %FAF, %FAH e %HUM (porcentagem em relação ao carbono orgânico total) e “qualitativos” fazem referência as relações C-FAH/C-FAF (que avaliam a mobilidade ou potencial de perda do carbono no solo) e C-EA/C-HUM (indica o potencial de estabilidade e iluviação de matéria orgânica do solo).

Os diversos estudos com substâncias húmicas realizados no Brasil têm buscado, em função das variáveis anteriormente apresentadas avaliar as suas distribuições ao longo do perfil, visando principalmente à separação de diferentes solos e pedoambientes pela persistência ou mobilidade dessas substâncias, além da busca de correlações entre a distribuição das substâncias com a formação e diferenciação dos horizontes do solo.

As variações observadas na distribuição das substâncias húmicas entre classes de solos e horizontes resultam de diferenças nos processos pedogenéticos e dos pedoambientes onde os perfis se encontram. Embora seja necessário ampliar os estudos aplicando o fracionamento químico da matéria orgânica de solos de todo o Brasil, pode-se até esse momento observar alguns padrões em relação à distribuição das substâncias húmicas nos solos brasileiros. Para o estabelecimento dos padrões apresentados a seguir, foram tomados como fonte os estudos realizados por Benites (1998, 2002), Gomes et al. (1998a), Benites et al. (2000), Lima (2001), Schaefer et al. (2002), Melo (2002), Valladares et al. (2007) e Fontana et al. (2008ab).

Distribuição nas classes de solos

a) Organossolos: Observa-se a alternância entre o predomínio do C-FAH e C-HUM e de altos valores da relação C-FAH/C-FAF. Nesses solos podem indicar a influência do ambiente pedogenético, da natureza do material orgânico e da intensidade de subsidência, aumentando a participação dos compostos alcalino-solúveis com a melhoria das condições para humificação, como melhor drenagem, maior temperatura e maior uso dos solos.

b) Chernossolos: A distribuição segue a ordem decrescente do C-HUM, C-FAH e C-FAF e com valores muito baixos da relação C-EA/C-HUM. Nesses solos, com elevados teores dos íons cálcio e/ou magnésio, observa-se uma forte relação entre a matéria orgânica e

a matriz mineral do solo promovida por esses íons, resultando em elevada estabilidade da humina e dos ácidos húmicos (Kononova, 1966; Duchaufour, 1983; Theng, 1979).

c) Espodossolos e Gleissolos: Verifica-se o predomínio entre as frações alcalino-solúveis (C-FAF e C-FAH) e altos valores da relação C-EA/C-HUM. Em Espodossolos, principalmente, este comportamento é um indicativo da translocação das frações solúveis dentro do perfil de solo e estão relacionadas diretamente com o processo de formação (Buol et al., 1980; Oliveira, 1999; Benites et al., 2001; Rossi & Queiroz Neto, 2002).

d) Latossolos e Argissolos: Observa-se o predomínio do C-HUM em todo o perfil, seguido pelo C-FAH nos horizontes superficiais e pelo C-FAF nos subsuperficiais. Nesses solos, os quais apresentam, de maneira geral, teores elevados de argila, observa-se uma forte interação entre a matéria orgânica e os minerais dessa fração (especialmente os oxidróxidos de Fe e Al), resultando na elevada estabilidade da humina (Oades, 1988; Greenland et al., 1992; Zech et al., 1997).

Distribuição nos horizontes diagnósticos

a) O e H hístico: predomínio do C-HUM e C-FAH, alternadamente e valores da relação C-FAH/C-FAF maiores que 2,0.

b) A chernozêmico: predomínio absoluto do C-HUM e valores da relação C-EA/C-HUM menores que 0,5.

c) A húmico: predomínio do C-HUM, seguido pelo C-FAH.

d) B espódico: predomínio do C-FAF e C-FAH, alternadamente e valores da relação C-EA/C-HUM maiores que 2,0.

2.3.3 Indicadores de processos ou funções

Com base na distribuição das substâncias húmicas nos horizontes diagnósticos apresentadas anteriormente e também com as avaliações feitas em diferentes trabalhos do Brasil, como os de Volkoff & Cerri (1980), Benites (1998, 2002), Gomes et al. (1998a), Benites et al. (2000 e 2001), Schaefer et al. (2002), Melo (2002), Valladares et al. (2007), Fontana et al. (2008ab), apresentam-se a seguir as seguintes propostas para os solos brasileiros, visando atender a complementação dos níveis hierárquicos inferiores (5º - família e 6º - série) do SiBCS (Embrapa, 2006).

a) Matéria Orgânica Estável (horizontes minerais superficiais) - C-EA/C-HUM ($\leq 0,5$): Os baixos valores dessa relação são indicativos da forte estabilidade e/ou interação da matéria orgânica com a matriz mineral, podendo assim, ser analisado como um indicador da estabilidade da matéria orgânica do solo. Esse valor indica o predomínio da humina e é observado em horizontes A chernozêmico, principalmente, e outros horizontes minerais. Nos horizontes A chernozêmico, os baixos valores dessa relação são condicionados pela relação entre a matéria orgânica e os íons cálcio e/ou magnésio com a matriz mineral do solo (Kononova, 1966; Duchaufour, 1983; Theng, 1979). Para os demais horizontes minerais, os baixos valores estão relacionados aos teores de argila (Oades, 1988; Greenland et al., 1992; Zech et al., 1997).

b) Matéria Orgânica Iluvial (horizontes minerais subsuperficiais) - C-EA/C-HUM ($\geq 2,0$): Os altos valores dessa relação são indicativos da movimentação das frações alcalino-solúveis dentro do perfil de solo e de zonas de acúmulo de carbono orgânico, podendo assim ser analisado como um indicador da capacidade iluvial dos solos (Benites et al., 2001 e 2003b). Esse valor indica o predomínio das frações alcalino-solúveis (ácidos fúlvicos e húmicos) e é observado em horizontes subsuperficiais B espódico e B ou C glei. Esse comportamento deve-se à natureza solúvel da matéria orgânica (ácidos fúlvicos e ácidos húmicos) que percola no perfil, enquanto a humina, por sua natureza pouco solúvel, concentra-se nas camadas superficiais (Benites et al., 2001). Nesse grupo, deve-se excluir os

horizontes A enterrado e C com caráter flúvico, pois ambos não apresentam evidências de iluviação de matéria orgânica e sim outros processos, além do que, tendem a apresentar valores dessa relação $< 1,0$, o que indica o predomínio da humina.

c) Potencial de Lixiviação (sistema ou solo) - C-FAH/C-FAF e C-EA/C-HUM ($\geq 1,0$): Valores maiores que estes estão diretamente relacionados ao potencial de lixiviação, potencial de contaminação das águas subterrâneas por compostos orgânicos solúveis e a habilidade do solo funcionar efetivamente como filtro.

2.3.4 Classificação do solo

A crescente atenção dada à matéria orgânica nos estudos de pedologia e classificação de solos em regiões tropicais tem se concentrado basicamente nos teores de COT, como atributo diferencial e empregado principalmente para a distinção entre material mineral e orgânico (Embrapa, 1988). Com a criação do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (Embrapa, 1999 e 2006) novos atributos diferenciais relacionados à matéria orgânica (grau de decomposição da matéria orgânica obtido pelo teor de fibras, entre outros), foram incorporados aproximando-o dessa forma a outros sistemas de classificação, nos quais variáveis quantitativas e qualitativas da matéria orgânica, tem sido contempladas como atributos diagnósticos, em especial para as classes dos Spodosols, Mollisols e dos Histosols (Soil Survey Staff, 1999 e 2006).

Com relação às substâncias húmicas, um dos primeiros relatos do seu uso como atributo para a classificação de solos foi proposto por Lobada (1965) do Instituto Dokuchaiev e apresentado no 3º Simpósio Internacional de Classificação de Solo. Nesse trabalho, o autor a utilizou como índice diagnóstico (Tabela 1).

Tabela 1. Primeira proposta de utilização das substâncias húmicas na classificação de solos. Modificada de Lobada (1965).

Classe / Região	Classe de solo	Tipo de húmus
Classe Suboreal (face Ásia Ocidental)	Solos de estepes (chernossolos)	C-FAH/C-FAF $> 1,0$
	Solos semi-desérticos (solos brunos)	C-FAH/C-FAF $< 1,0$
	Solos desérticos (solos cinzento-brunos)	C-FAH/C-FAF $< 1,0$
Classe Subboreal (face Ásia Central)	Solos semi-desérticos (solos brunos)	C-FAH/C-FAF $< 1,0$
	Solos desérticos (solos cinzento-brunos)	C-FAH/C-FAF $< 1,0$
Classe Subtropical	Solos claros (zonas áridas), Solos marrons, Solos vermelho-brunos	C-FAH/C-FAF $\leq 1,0$
	Solos vermelho-amarelos	C-FAH/C-FAF $< 1,0$

Trabalhos desenvolvidos recentemente no Brasil vêm tentando estabelecer propriedades relacionadas a substâncias húmicas que poderiam ser utilizadas na separação de horizontes (atributo diagnóstico), ou mesmo no estabelecimento de relações como as propriedades que conotam fertilidade do solo.

Esses trabalhos estão relacionados aos desenvolvidos por Fontana et al. (2008a), a qual relatam que a distribuição das substâncias húmicas pode ser usada como parâmetro para o entendimento dos processos pedognéticos e para a caracterização de ordens e horizontes diagnósticos do SiBCS. Em outro trabalho, Valladares et al. (2003) destacaram a utilização das substâncias húmicas para a ordem dos Organossolos como atributo diagnóstico, ou seja, uma característica diferencial para os níveis de família e série (5º e 6º nível categórico) (Tabela 2), que foi apresentada na 2ª edição do SiBCS (Embrapa, 2006).

Estudando horizontes diagnósticos, Fontana et al. (2008b) observaram que o uso de variáveis relacionadas à distribuição das substâncias húmicas associado à avaliação por análises estatísticas multivariadas, podem contribuir para a separação de diferentes horizontes diagnósticos, principalmente H hístico, A chernozêmico e B espódico.

Tabela 2. Proposta atual de utilização das substâncias húmicas na classificação de solos.

Variável	Valor	Classificação
C-FAF	$\leq 20 \text{ g kg}^{-1}$	hipofúlvico
	$> 20 \text{ g kg}^{-1}$	fúlvico
C-FAH	$\leq 90 \text{ g kg}^{-1}$	hipohúmico
	$> 90 \text{ g kg}^{-1}$	húmico
C-EA/C-HUM	$\leq 1,0$	hipoalcalino-solúvel
	$> 1,0$	alcalino-solúvel

2.4 Métodos Espectroscópicos de Avaliação das Substâncias Húmicas

O estudo espectroscópico pode fornecer informações a respeito da caracterização do carbono orgânico do solo e vêm sendo utilizado nos últimos anos como uma ferramenta importante para o avanço da caracterização do carbono orgânico do solo, principalmente no que se refere às transformações na composição química/estrutural e a interação da matéria orgânica com a matriz mineral do solo, ou seja, avaliação físico-química dos compostos orgânicos. Os estudos desenvolvidos com o propósito de caracterizar o carbono orgânico do solo, envolvem na sua maioria as substâncias húmicas, e dentre essas, os ácidos húmicos vêm sendo objeto de estudos mais detalhados, devido a sua maior facilidade de obtenção, maior relação com a identidade do solo e pela capacidade de expressar as transformações ocorridas nos solos (Fontana, 2006).

Dentre esses métodos podem-se destacar as espectroscopias do visível (UV-visível) e infravermelho (IV) (Stevenson, 1982). Para essas análises, são utilizadas diferentes regiões do espectro eletromagnético, para obter a partir da interação da energia eletromagnética com a matéria informações sobre a estrutura química dos compostos orgânicos que compõem as substâncias húmicas (Silverstein et al., 1987). As propriedades óticas das substâncias húmicas permitem discriminar diferenças na sua origem, reatividade, tamanho molecular e grau de humificação (Kononova, 1966).

Independentemente das diferenças entre conceitos e das discussões que envolvem as distintas técnicas espectroscópicas, o uso dessas tem como objetivo a comparação das substâncias húmicas de diferentes ambientes ou solos (diferentes gêneses), desde que seja estabelecida e padronizada a forma de extração e de obtenção dos espectros.

2.4.1 Espectroscopia do visível (avaliação do grau de humificação)

Como uma das principais informações obtidas por essa análise destaca-se a inferência qualitativa sobre o grau de maturação, grau de humificação, grau de evolução química e/ou tamanho das moléculas e massa molar das substâncias húmicas por meio da análise espectral em determinado comprimento de onda, nesse caso 465 e 665 nm, a qual permitirá a obtenção da relação E_4/E_6 (465 nm/ 665 nm).

Segundo Kononova (1966) a relação E_4/E_6 está relacionada à aromaticidade e ao grau de condensação dos núcleos aromáticos, sendo usada para indicar o grau de humificação. Segundo essa autora, altos valores dessa relação indicam a presença de compostos com maior quantidade de cadeias alifáticas, enquanto, baixos valores indicam a presença de compostos

com cadeias aromáticas, apresentando correlação negativa com o aumento de estruturas aromáticas, como observado por Baes & Bloom (1990), Bravard & Righi (1991) e Stevenson (1994). Diferentemente dos autores anteriores, Chen et al. (1977) demonstraram que a relação E_4/E_6 está mais relacionada ao tamanho das moléculas e ao peso molecular, do que ao grau de condensação das moléculas húmicas, estando correlacionado negativamente com o percentual de carbono e positivamente com o percentual de oxigênio e acidez total.

Para Kononova (1966), os ácidos húmicos (AH) apresentam valores dessa relação menores que 5,0, enquanto, os ácidos fúlvicos (AF) valores entre 6,0 e 8,5. A sua proposta teve como base os valores da relação E_4/E_6 de solos de clima temperado. A autora observou valores para os AH variando de 3,5 (A chernozêmico) a 5,0 (B espódico) e para os AF de 6,0 a 8,5, para os mesmos horizontes. Para solos de clima subtropical e tropical os valores dessa relação podem variar desde menores que 3,5, a maiores que 5,0, para os AH e maiores que 8,5, para os AF.

Em estudos envolvendo o efeito do cultivo sobre solos orgânicos (H hístico) da região dos Everglades da Flórida, Volk & Schnitzer (1973) observaram AH com valores da relação E_4/E_6 entre 4,4 e 6,3, sendo os maiores valores observados nos horizontes mais superficiais. Gondar et al. (2005) verificaram em horizontes H hístico do noroeste da Espanha valores para AH entre 3,8 e 5,9, sendo os menores para um horizonte sáprico e os maiores para um fíbrico.

Em solos da região dos Alpes da República Tcheca, Bonifacio et al. (2006), observaram em horizontes O hístico valores dessa relação entre 2,5 a 7,4 (maioria < 5,0) e nos horizontes B espódico (não hidromórficos) valores entre 2,3 e 4,9. Em solos com A chernozêmico da região dos Pampas Argentinos, Martin-Neto et al. (1998) verificaram valores bem menores aos então apresentados pelos autores anteriormente citados, esses variando entre 2,3 e 3,9.

Couto & Resende (1985), em solos hidromórficos com horizontes H hístico do sudoeste da Bahia, observaram valores relação E_4/E_6 para os AH entre 3,3 e 7,7, sendo diferentes dos verificados por Mafra et al. (2007) em solos hidromórficos da região do Rio Negro (Amazônia), horizontes A e B espódico (Bh), com valores entre 9,9 e 10,7. Em solos de regiões rupestres de altitude da Serra da Mantinheira e do Espinhaço, Benites (2002) observou em horizontes O e H hísticos valores em torno de 4,7, nos A húmico em torno de 5,4 e nos B espódico um pouco menores 4,1.

De maneira geral, nos AH dos horizontes O e H hístico e B espódico observam-se valores da relação E_4/E_6 menores ou maiores que 5,0 (< 5,0 >), enquanto no A chernozêmico os valores ficam em torno de 3,5.

Como observado pelos diversos autores os valores da relação E_4/E_6 dos AH podem ser influenciados pelos diferentes tipos de vegetação, composição da matéria orgânica, ambiente de formação, principalmente hidromorfismo e oligotrofismo, que retardam a humificação e preservam o material vegetal com maior quantidade de grupos alifáticos ou influenciam seletivamente na deposição, acumulação e formação da camada húmica.

Nesse sentido, AH de ambientes hidromórficos e/ou oligotróficos apresentam menor grau de humificação quando comparados a AH de outros solos (Senesi et al., 1989) e como observado por Magaly et al. (2000) em solos com diferentes graus de drenagem, variando de hidromórficos a bem drenados na Venezuela. Também pode ser observada a influência do conteúdo de nutrientes, com menores valores dessa relação em solos com maiores conteúdos de nutrientes, como destacado por Zhang et al. (1998) para solos do estado de Iowa (USA).

2.4.2 Espectroscopia do infravermelho (caracterização dos grupos funcionais)

Com o uso dessa análise pode-se obter informações das substâncias húmicas, tais como: I) qualitativas: i) grupos funcionais carboxílicos, carbonílas, fenólicos, alcoólicos, nitrogenados, entre outros; ii) componentes aromáticos e alifáticos; iii) carboidratos e

proteínas; iii) presença de partículas inorgânicas, como minerais de argila, metais e sais e; II) quantitativas ou semiquantitativas, grupos alifáticos, aromáticos, fenólicos, carboxílico e polissacarídeos (Bloom & Leenheer, 1989; Stevenson, 1994; Solomon et al., 2005).

Na avaliação dos espectros, são observadas as posições das bandas de absorção na região espectral do infravermelho e a intensidade dessas bandas, as quais podem ser usadas para confirmar a presença de determinados grupos funcionais e obter informações sobre a estrutura química (Tabela 3). Embora a informação mais utilizada seja a análise comparativa das feições dos espectros, vem-se somando a esta em inúmeros trabalhos as avaliações semiquantitativas dos grupos funcionais.

Tabela 3. Principais bandas de absorções dos ácidos húmicos.

Frequência (cm ⁻¹)	Descrição
3440 - 3380	Estiramento O-H em COOH, álcoois ou fenóis e estiramento N-H.
3100 - 3030	Estiramento C-H em anéis aromáticos.
2940 - 2900	Estiramento C-H em CH ₂ e CH ₃ alifáticos.
2860 - 2840	Estiramento C-H em CH ₂ e CH ₃ alifáticos.
1725 - 1710	Estiramento C=O em COOH (principalmente), cetonas alifáticas, aldeídos e ésteres.
1660 - 1630	Estiramento C=O em amida (banda I), quinonas, ligação H com C=O de cetonas conjugadas, estiramento C=C em anéis aromáticos.
1620 - 1600	Estiramento C=C em anéis aromáticos e estiramento COO ⁻ (principalmente), ligações fortes de H com C=O em cetonas conjugadas.
1545 - 1505	Deformação N-H e estiramento C=N em amida (banda II), estiramento C=C em anéis aromáticos.
1470 - 1420	Deformação C-H em CH ₂ e CH ₃ alifáticos, estiramento COO ⁻ .
1420 - 1380	Deformação C-H em CH ₂ e CH ₃ alifáticos, deformação O-H e estiramento C-O em OH fenólico e estiramento COO ⁻ .
1380 - 1350	Deformação C-H em CH ₂ e CH ₃ alifáticos, estiramento C-OH em OH fenólico e estiramento COO ⁻ .
1260 - 1225	Deformação O-H em COOH e estiramento C-O em COOH, fenóis, álcoois e éteres aromáticos.
1080 - 1040	Estiramento C-O em álcoois alifáticos, C-O-C de éteres e C-O em polissacarídeos.
830 - 750	Deformação C-H em anéis aromáticos (fora do plano).

Stevenson & Goh (1971); Schnitzer & Khan (1972, 1978); Vinckler et al. (1976); Schnitzer (1978); MacCarthy & Rice (1985); Russel (1987); Baes & Bloom (1989); Bloom & Leenheer (1989); Silverstein et al. (1991); Niemeyer et al. (1992); Hernandez et al. (1993); Ricca et al. (1993); Stevenson (1994); Barancikova et al. (1997).

O emprego da espectroscopia do IV em substâncias húmicas tem sido destacado por Stevenson & Goh (1971) em AH de horizonte A chernozêmico e Leonardite, observando bandas em 3400, 2900 (fraca), 1720, 1600 e 1220 cm⁻¹, enquanto no B espódico bandas a mais em torno de 2850 cm⁻¹ (fraca) e 1540 e 1080 cm⁻¹, sendo para essas últimas um indicativo da presença de grupos amídicos e de polissacarídeos. Senesi et al. (1989) observaram em A chernozêmico bandas fortes (maior intensidade) em 3348, 2923, 1718, 1616, 1401 e 1226 cm⁻¹, além de bandas fracas (menor intensidade) em 2850 e 1073 cm⁻¹, indicando a presença de grupos alifáticos e principalmente polissacarídeos.

Estudando AH de A chernozêmico, H hístico de várias regiões e Lignina, Yonebayashi & Hattori (1989) observaram similaridades entre os espectros, com bandas fortes em torno de 3400, 1720, 1620 e 1400-1200 cm⁻¹, com pequena variação na intensidade

de absorção. Na banda de 2900 cm^{-1} , os AH do H hístico apresentaram forte absorção, enquanto os AH do A chernozêmico apresentaram fraca absorção e em $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ foram observados na Lignina e H hístico.

Em horizonte H hístico (características básicas), H hístico (características ácidas) e solos cálcicos da França, Deport et al. (2006) observaram que AH de ambos apresentaram bandas de absorção em $3400\text{-}3000$ e 2920 cm^{-1} , sendo também verificada uma banda fraca em torno de 2850 cm^{-1} , exceto no H hístico básico de $30\text{-}50\text{ cm}$. Com exceção do solo cálcico, observa-se banda forte em torno de 1720 , 1620 , 1415 e 1222 cm^{-1} , e somente no solo cálcico é verificada banda forte em 1652 e 1544 cm^{-1} , indicando a presença de compostos amídicos (amidas I e II, respectivamente).

Estudando Espodossolos e Organossolos da República Tcheca, Bonifacio et al. (2006) observaram em AH de horizontes O hístico bandas fortes em 3400 , 1610 , 1350 e 1250 cm^{-1} em todo o perfil do solo. No entanto, os autores observaram bandas fracas na região de 2900 , 2850 , 1545 e $1080\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ nos horizontes superficiais, as quais aumentavam sua intensidade em profundidade, enquanto, a banda em 1720 cm^{-1} , que era forte em superfície, diminuía de intensidade com o aumento da profundidade. Nos horizontes B espódico bandas fortes em 3400 , 2900 , 2850 , 1720 , 1610 , 1550 , 1350 e 1250 cm^{-1} , sendo que as bandas em 2900 , 2850 e 1545 cm^{-1} , assim como nos horizontes anteriores, aumentavam a intensidade em profundidade.

Em solos com horizontes H hístico da região sudoeste da Bahia, Couto & Resende (1985) observaram bandas em torno de 3400 , 2500 cm^{-1} em todos os AH e variações nas bandas de 2940 , 2850 , 2500 , 1710 , 1615 , 1550 , 1389 , 1300 , 1216 cm^{-1} . As maiores intensidades de absorção para todas as bandas foram verificadas nos horizontes H hístico dos Organossolos e menores nos H hístico dos Gleissolos, indicando a heterogeneidade da matéria orgânica nesses solos e a dinâmica da água.

Em horizontes A chernozêmico e A húmico da região de Alberta, Canadá, Chen & Pawluk (1995) observaram em AH bandas fortes em 3400 , 2900 , 1725 , 1620 e 1280 cm^{-1} para ambos os solos, enquanto, Dick et al. (2003) em A chernozêmico do sul do Brasil, observaram como diferença aos autores citados anteriormente, bandas fracas em 2915 , 2850 e 1720 cm^{-1} e uma banda a mais em torno de 1450 cm^{-1} .

Estudando solos hidromórficos da região do Rio Negro (Amazônia), Mafra et al. (2007), observaram que os horizontes B espódico apresentavam AH com maior grau de humificação, com bandas fortes em 3400 , 2920 , 1716 , 1624 e 1226 cm^{-1} , enquanto nas camadas superficiais foram identificadas mais bandas em 2850 , 1510 e 1040 cm^{-1} , indicando a presença de maior quantidade de grupos alifáticos, de amidas e polissacarídeos, respectivamente.

A identificação de diferentes espectros dos AH dentro de cada tipo de horizonte diagnóstico, não permite estabelecer um espectro padrão. Essa observação é um indicativo da heterogeneidade dos AH, estando relacionado principalmente as diferenças dos materiais orgânicos (qualidade), umidade (drenagem), teores de nutrientes e espessura dos solos.

De acordo com Shnitzer & Khan (1972) e Kononova (1982), em geral, os espectros das substâncias húmicas de diversas origens são similares, indicando a presença de grupos funcionais essenciais na estrutura química, os quais podem diferir na quantidade desses grupos. Para MacCarthy & Rice (1985) embora existam diferenças entre os espectros obtidos de ambientes distintos, geralmente a feição dos espectros de cada substância húmica é bastante similar, ocorrendo algumas variações nas intensidades das bandas de absorção e pequenos deslocamentos na frequência de absorção.

2.5 Composição Elementar das Substâncias Húmicas

A análise da composição elementar das substâncias húmicas e em especial dos AH é provavelmente uma das mais comuns técnicas de caracterização, fornecendo informações sobre a distribuição dos seus principais elementos constituintes, C, H, N e O. No entanto, essa análise não fornece uma fórmula molecular absoluta, mas sim uma informação geral da composição elementar, permitindo discriminar as diferentes origens e revelando uma estreita relação com o processo de formação das substâncias húmicas (Rice & MacCarthy, 1991; Senesi & Lofredo, 1998), a qual pode ser afetada pelo pH, material de origem, vegetação e idade do solo (Stevenson, 1994).

As relações atômicas H/C, O/C, O/H e C/N, que podem ser estabelecidas com o CHNO são úteis para: (1) identificar os tipos de substâncias húmicas; (2) monitorar as mudanças da estrutura; (3) estabelecer separações entre as substâncias húmicas. As relações H/C e O/C são consideradas os melhores indicadores para a comparação entre ácidos fúlvicos e húmicos, sendo 1,0 e 0,5, respectivamente, para ácidos húmicos e 1,4 e 0,7 para ácidos fúlvicos (Steelink, 1985). Relações atômicas de $H/C > 1,3$ indicam a presença de substâncias não húmicas (Chen et al., 1977).

A alta relação H/C indica maior contribuição de componentes alifáticos e/ou maior alifaticidade nas substâncias húmicas (Steelink, 1985; Canellas et al., 2005), enquanto, baixa relação indica alta aromaticidade e/ou condensação dos anéis aromáticos (Benites et al., 2005), maior grau de aromaticidade ou insaturação (Canellas et al., 2005). A maior relação O/C nos ácidos fúlvicos reflete a maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, como COOH e carboidratos (Steelink, 1985). Canellas et al. (2005) ressaltam que a avaliação indireta da aromaticidade-alifaticidade deve ser feita com cuidado, pois, as insaturações presentes em grupos carboxílicos e carbonilas primárias são levadas em conta durante os cálculos da relação H/C, o que não representa aromaticidade-alifaticidade.

A partir dos valores das relações H/C e O/C Van Krevelen (1961) elaborou um diagrama (Figura 3) que representa as mudanças na composição elementar de substâncias húmicas durante as alterações na geoquímica do ambiente (Canellas et al., 2005).

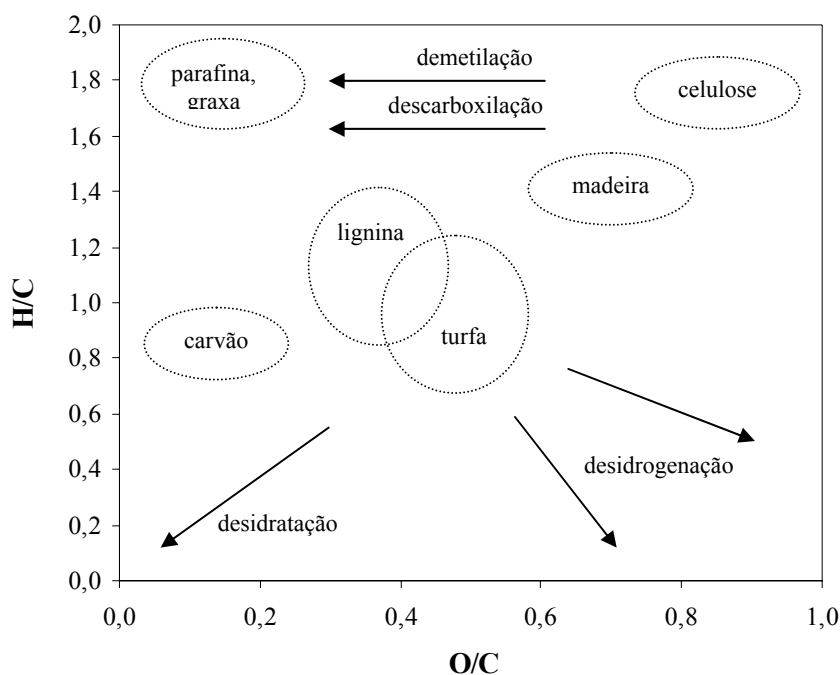


Figura 3. Diagrama de Van Krevelen pela dispersão da O/C com H/C e os principais compostos e processos (Modificado de Rice & MacCarthy, 1991).

Esse diagrama tem sido utilizado por Kuwatsuka et al. (1978) para comparar a composição elementar de ácidos húmicos, fúlvicos, carvão e diversos tipos de constituintes de plantas, por Shiroya & Kumada (1973), Rice & MacCarthy (1991) avaliando substâncias húmicas de diversos ambientes, por Canellas (1999) em estudos com substâncias húmicas provenientes de resíduos urbanos, por Cunha (2005) caracterizando ácidos húmicos de solos antropogênicos da Amazônia e por Benites et al. (2005) comparando ácidos húmicos de diferentes solos de campos de altitude.

2.6 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica que mede as mudanças de massa (perda ou ganho) de um determinado composto ou substância em função da temperatura e/ou tempo, quando esta submetida a um controle da temperatura. Como informação, observa-se uma resposta quantitativa que vem se destacando nos estudos da matéria orgânica do solo.

Como principal parâmetro observado nos termogramas tem-se a perda de massa em dois eventos distintos de oxidação exotérmica, o primeiro entre 105-350 °C, definido como perda de massa por ignição (PPI_1) e o segundo entre 350-650 °C definido como perda de massa por ignição (PPI_2), indicando um termograma bimodal a partir das primeiras derivadas. A partir desses dados obtém-se o índice termogravimétrico (ITG), pela divisão do PPI_2 pelo PPI_1 , que indica a resistência a termodegradação e estabilidade ou resistência à decomposição química, estando a maior resistência relacionada aos maiores valores do ITG (Benites, 2002).

Estudos com AH tem destacado a presença de termogramas bimodal, entre eles de Turner & Schnitzer (1962), Shurygina et al. (1971), Esteves & Duarte (1999) e recentemente Benites (2002), Melo (2002), Giovanela (2003) e Cunha (2005).

O primeiro evento tem sido atribuído a termodegradação de cadeias laterais alifáticas e o segundo a presença de núcleos aromáticos (Shurygina et al., 1971; Ibarra et al., 1994). Ainda, o primeiro evento seria consequência do resultado da degradação térmica de polissacarídeos, descarboxilação de grupos ácidos e desidratação de estruturas alifáticas hidroxiladas (Dell'Abate et al., 2002; Francioso et al., 2003) e o segundo evento estaria relacionado à quebra de estruturas aromáticas e rompimento de ligações C-C (Provenzano & Senesi, 1999).

Tem sido comumente reportado na literatura científica, que o pico observado no primeiro evento das curvas de substâncias húmicas, apresenta correlação direta com a perda de grupos funcionais polares, enquanto grupos funcionais ácidos (carboxílicos e fenólicos) são eliminados entre 250 e 400°C. Campanella & Tomassetti (1990), monitorando a degradação térmica de substância húmicas com a espectroscopia de infravermelho, destacam que a perda de insaturação acontece por volta de 280°C. Ioselis et al. (1985), também observaram a decomposição de grupos funcionais carboxílicos, fenólicos e alcoólicos em substâncias húmicas até cerca de 300°C.

Para os valores de ITG, Benites (2002) em estudos com AH de regiões rupestres de altitude observou valores no B espódico (3,89) > O e H hístico (3,07) > A húmico (2,93) > Serapilheira (2,24), este último menos decomposto e humificado. Em AF observou valores menores e de maneira geral entre 1,01 e 1,42. Nesse sentido, os menores valores indicam também a presença de compostos mais facilmente degradáveis, como proteínas e carboidratos, assim como maior quantidade de cadeias alifáticas.

Com o ITG pode-se também obter correlações com dados obtidos de outros tipos de análises, a destacar a composição elementar (CHNO). Nesse sentido, Benites et al. (2005) em diferentes solos de regiões de rupestres de altitude, observaram em AH correlação negativa entre ITG com H/C (-0,92) e positiva entre ITG com C/N. Nessa mesma linha, Cunha (2005) em AH de solos antropogênicos e não antropogênicos da Amazônia observou correlação negativa entre o ITG e a H/C (-0,91).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Procedência dos Perfis e Horizontes Diagnósticos de Solos

Foram utilizados 169 horizontes diagnósticos distribuídos da seguinte forma: 13 O hístico, 30 H hístico, 42 A chernozêmico, 39 A húmico, 45 B espódico, sendo esses selecionados em função dos maiores teores e da maior influência da matéria orgânica na formação e diferenciação (Anjos et al., 2008). Os horizontes foram coletados em diferentes regiões do Brasil, sendo analisados e classificados conforme Embrapa (1997 e 2006). As informações referentes às características gerais, morfológicas, químicas e físicas dos diferentes tipos de horizontes diagnósticos são apresentadas nas Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8.

Tabela 4. Características gerais, morfológicas e químicas dos horizontes O hístico.

Perfil	Horiz.	Prof.	Localização	Ambiente	COT	pH	SB ¹	H ⁺	CTC	Al ³⁺	V
		cm			g kg ⁻¹	H ₂ O	—————cmol _c kg ⁻¹ —————				%
CA1	O	0-18	Alto Caparaó/MG	IA ²	190,0	5,2	1,50	37,8	42,30	3,0	3
CA4	O	0-20	Alto Caparaó/MG	IA	114,0	4,9	1,20	32,9	36,70	2,6	3
CD1	O	0-9	Palmeiras/BA	IA	116,0	3,7	4,70	34,1	41,80	3,0	11
CD6	O	0-13	Palmeiras/BA	IA	118,0	3,6	4,20	38,8	45,60	2,6	9
IB6	O	0-30	Lima Duarte/MG	IA	169,0	4,0	1,70	58,9	67,70	7,1	2
LS1	O	0-15	Lindóia do Sul/SC	I	118,2	6,8	37,17	3,8	40,97	0,0	91
MB9	O	0-23	Bocaina de Minas/MG	IA	116,0	4,7	1,60	34,8	41,50	5,1	4
P1	O	0-23	Bodoquena/MS	I	104,9	7,5	47,60	1,6	49,20	0,0	97
PR3	O	0-20	Curitiba/PR	IA	228,0	5,7	14,90	24,2	39,80	0,7	37
RJ2	O1	0-42	Itatiaia/RJ	IA	170,4	4,8	1,92	33,0	34,92	0,0	5
RJ2	O2	42-55	Itatiaia/RJ	IA	98,6	5,6	0,14	14,9	14,99	0,0	1
RS2	O	0-25	Cambará do Sul/RS	IA	81,6	4,0	2,07	17,4	23,97	4,5	9
RS3	O	0-25	Canela/RS	IA	108,8	4,8	3,25	36,7	43,05	3,1	8

¹SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V = saturação por bases.

²IA = Interior/Altomontano; I = Interior.

Tabela 5. Características gerais, morfológicas e químicas dos horizontes H hístico.

Perfil	Horiz.	Prof.	Localização	Ambiente	COT	pH	SB ¹	H ⁺	CTC	Al ³⁺	V
		cm			g kg ⁻¹	H ₂ O		cmol _c kg ⁻¹			%
AE19	H	0-20	/MS	INT ²	88,3	7,1	27,91	3,3	31,21	0,0	89
AL1	Hop1	0-27	Jequiá da Praia/AL	BLT	298,8	4,4	3,00	11,3	14,90	0,6	20
AL2	Hdopj	0-23	Coruripe/Al	BLT	522,3	3,2	2,54	34,0	42,52	6,0	6
BA2	Hdj	0-15	Ituberá/BA	BLT	385,0	3,4	9,50	75,6	88,30	3,2	11
BA2	Hdoj1	15-32	Ituberá/BA	BLT	417,6	3,2	4,30	64,1	72,20	3,8	6
BA3	Hdopj1	0-14	Trancoso/BA	BLT	318,0	3,6	12,30	43,3	57,20	1,6	22
DF1	Hd1	0-26	GuaraII/DF	INT	145,8	5,9	21,05	12,2	33,26	0,0	63
DF1	Hd2	26-48	GuaraII/DF	INT	167,6	5,4	5,92	28,8	34,96	0,2	17
ES1	Hdp1	0-10	Mimoso do Sul/ES	INT	234,7	4,0	2,80	20,5	24,10	0,8	12
MA	Hj	0-8	/MA	BLT	82,4	4,5	79,00	10,3	89,80	0,5	88
MG2	Hdo1	0-20	Coronel Pacheco/MG	INT	114,3	5,1	2,08	11,9	15,28	1,3	14
MS2	Hdo1	0-40	Porto Morumbi/MS	INT	182,4	4,4	3,51	22,8	27,93	1,6	13
MS2	Hd	150-180	Eldorado/MS	INT	147,0	4,3	6,21	32,3	40,70	2,2	15
P5	H	0-30	Bodoquena/MS	INT	132,0	8,3	38,10	0,0	38,10	0,0	100
PR2	Hdp1	0-20	Tijucas do Sul/PR	INT	224,8	4,4	9,40	34,1	44,20	0,7	21
PR2	Hdp2	20-55	Tijucas do Sul/PR	INT	263,9	4,1	5,60	58,7	68,80	4,5	8
RJ	H	0-16	Rio das Ostras/RJ	BLNT	121,6	6,4	22,56	11,1	33,66	0,0	67
RJ3	Hdp	0-25	São J.Boa Morte/RJ	INT	349,5	4,8	23,20	23,2	48,78	2,4	48
RJ3	Hdo1	25-45	São J.Boa Morte/RJ	INT	375,0	5,3	27,77	18,9	47,74	1,1	58
RJ5	Ho1	0-10	Rio de Janeiro/RJ	BLNT	317,0	3,2	52,50	41,9	100,80	6,5	52
RS1	Hdp	0-10	Cambará do Sul/RS	INT	109,8	5,4	7,70	38,1	47,18	1,4	16
RS4	Hpj	0-16	Viamão/RS	BLT	470,0	3,0	8,00	83,6	97,10	5,5	8
RS5	Hdpj	0-35	Viamão/RS	BLT	541,1	3,7	21,90	52,4	74,90	0,6	29
RS5	Hdj	35-46	Viamão/RS	BLT	414,9	3,5	10,20	45,0	57,40	2,2	18
SC1	H1	0-17	Gravatal/SC	BLNT	277,2	4,5	17,00	19,1	36,44	0,3	47
SC1	H2	17-67	Gravatal/SC	BLNT	445,7	4,6	23,30	15,8	39,68	0,6	59
SC2	Hdoj1	0-20	Gov. Celso Portela/SC	BLT	567,2	3,6	6,90	47,5	56,60	2,2	12
SC2	Hdoj2	20-100	Gov. Celso Portela/SC	BLT	638,6	3,3	7,90	42,1	52,10	2,1	15
SP1	Hp1	0-12	Taubaté/SP	INT	231,0	5,2	3,15	57,8	61,40	0,5	5
SP1	Hp2	12-45	Taubaté/SP	INT	186,2	5,1	1,51	41,5	43,26	0,3	3

¹SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V = saturação por bases.

²INT = Interior/Não Tiomórfico; BLT = Baixada Litorânea/Tiomórfico; BLNT = Baixada Litorânea/Não Tiomórfico; IA = Interior/Altimontano.

Tabela 6. Características gerais, morfológicas, químicas e físicas dos horizontes A chernozêmico.

Perfil	Horiz.	Prof.	Localização	COT	pH	SB ¹	H ⁺	CTC	V	Areia	Silte	Argila
		cm		g kg ⁻¹	H ₂ O	cmol _c kg ⁻¹			%	g kg ⁻¹		
AE15	A	0-35	/MS	30,7	7,4	17,24	3,0	20,21	85	275	333	392
AE20	A	0-23	/MS	30,1	6,7	14,24	4,1	18,36	78	190	604	206
AE23	A	0-40	/MS	44,8	6,4	13,31	5,9	25,26	53	240	487	273
AE125	A	0-20	/MS	44,8	7,0	24,44	2,6	27,08	90	210	428	362
AE133	A	0-30	/MS	44,8	7,0	17,91	2,5	20,39	88	359	435	206
AE135	A	0-20	/MS	43,5	6,7	17,99	5,8	23,77	76	192	486	322
AE143	A	0-20	/MS	30,2	6,2	11,18	4,3	15,47	72	389	420	191
AE147	A	0-30	/MS	30,7	6,2	11,83	2,3	14,14	84	610	265	125
LS1	A2	15-40	Lindóia do Sul/SC	28,2	6,6	20,46	3,1	23,56	87	267	424	309
LS2	A1	0-15	Lindóia do Sul/SC	27,6	6,4	9,83	2,5	12,33	80	90	519	391
LS2	A2	15-35	Lindóia do Sul/SC	16,2	6,3	7,02	3,1	10,12	69	53	490	457
MS1	A1	0-25	Ladário/MS	44,8	8,4	24,10	0,0	24,10	100	250	300	450
MS1	A2	25-50	Ladário/MS	34,5	7,3	21,20	0,0	21,20	100	261	223	516
P2	A1	0-8	Bodoquena/MS	67,8	7,3	31,11	2,8	33,91	92	219	489	292
P2	A2	8-26	Bodoquena/MS	43,2	7,3	28,46	1,6	30,06	95	242	454	304
P2"	A1	0-10	Bodoquena/MS	66,0	7,4	36,57	3,3	39,87	92	119	490	391
P2"	A2	10-23	Bodoquena/MS	52,6	7,2	33,05	4,1	37,15	89	137	444	419
P2"	AB	23-32	Bodoquena/MS	38,7	7,4	29,31	2,8	32,11	91	152	354	494
P3	A1	0-14	Bodoquena/MS	45,8	7,3	27,20	2,8	30,00	91	184	406	410
P3	A2	14-24	Bodoquena/MS	30,0	7,3	20,95	1,6	22,55	93	208	385	407
P3	AB	24-32	Bodoquena/MS	19,7	7,3	20,24	1,3	21,54	94	170	323	507
P4	A	0-27/33	Bodoquena/MS	51,0	8,3	29,31	0,0	29,31	100	117	475	408
P07	A1	0-18	Apodi/RN	15,6	8,4	38,06	0,0	38,06	100	150	280	570
P07	A2	18-33	Apodi/RN	7,2	8,4	39,48	0,0	39,48	100	140	310	550
P22	Ap	0-27	Mandaquari/PR	23,2	6,2	32,31	4,7	37,01	87	185	428	387
P43	A	0-30	/MS	21,1	8,3	29,10	0,5	29,60	98	87	552	361
PF1	Ap	0-30	Italva/RJ	14,4	7,4	10,18	0,8	11,01	93	673	127	200
PF2	Ap	0-17	Italva/RJ	13,6	7,2	13,31	0,8	14,14	94	516	256	228
PF2	AB	17-25	Italva/RJ	7,2	7,6	13,07	0,5	13,57	96	599	106	295
PF3	Ap	0-15	Cordeiro/RJ	12,0	6,9	3,39	1,3	4,71	72	674	129	197
PF3	A2	15-27	Cordeiro/RJ	16,2	6,9	10,82	3,8	14,62	74	658	190	152
PF6	Ap	0-40	Pinheiral/RJ	16,3	6,7	15,54	3,3	18,84	82	462	334	204
PF6	A2	40-60	Pinheiral/RJ	10,8	6,6	5,01	2,1	7,16	70	485	260	255
PF7	Ap	0-25	Itaperuna/RJ	21,1	7,5	13,78	0,8	14,61	94	514	453	33
PT70	A1	0-7	Corumbá/MS	12,4	5,7	6,01	2,0	8,01	75	849	90	61
PT70	A2	7-27	Corumbá/MS	3,7	6,3	3,52	1,2	4,72	75	861	58	81
RJ	A	0-13	Pinheiral/RJ	18,4	6,6	14,70	1,0	15,70	94	421	239	340
RJ1	Ap	0-19	Euclidelândia/RJ	16,5	8,2	10,08	0,1	10,18	99	488	241	271
RJ2	Ap	0-32	Italva/RJ	17,7	7,3	12,81	1,3	14,11	91	608	162	230
RS1	A	0-80	Bagé/RS	14,9	6,1	26,01	3,7	29,71	88	93	397	510
SC2	Ap	0-80	Ipira/SC	28,9	7,2	20,60	2,1	22,70	91	104	597	299
SC2	A2	80-160	Ipira/SC	22,8	6,0	10,95	6,0	16,95	65	10	496	494

¹SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V = saturação por bases.

Tabela 7. Características gerais, morfológicas, químicas e físicas dos horizontes A húmico.

Perfil	Horiz.	Prof.	Localização	COT	pH	SB ¹	H ⁺	CTC	Al ³⁺	V	Areia	Silte	Argila
		cm		g kg ⁻¹	H ₂ O			cmol _c kg ⁻¹		%			g kg ⁻¹
AM	A	0-25	Municoré/AM	10,0	4,4	0,96	7,1	8,94	0,9	11	721	60	219
BA1	A1	0-35	Camaçari/BA	63,5	3,7	3,80	73,1	80,00	3,1	5	631	301	68
BA1	A2	35-40	Camaçari/BA	27,9	5,3	1,60	10,1	13,00	1,3	12	737	78	185
CA2	AB	28-38	Alto Caparaó/MG	50,0	5,2	0,20	15,6	18,00	2,2	1	760	110	130
ES1	Ap	0-10	Linhares/ES	31,7	6,1	3,30	6,6	10,20	0,3	32	759	60	181
ES1	AC	10-25	Linhares/ES	15,6	6,1	1,60	3,4	5,60	0,6	29	885	40	75
IC1	A	-	Ouro Preto/MG	29,2	4,8	0,87	7,7	9,17	0,6	9	799	125	76
MB4	A	-	Bocaina de Minas/MG	24,8	4,4	0,55	12,1	14,25	1,6	4	815	42	143
MG	A2	18-43	Candeias/MG	22,3	4,2	0,27	9,7	11,57	1,6	2	399	84	517
P9	A	38-60	Valença/RJ	53,7	4,8	0,50	13,2	14,50	0,8	3	441	420	139
P9	AB	60-75	Valença/RJ	21,0	4,9	0,40	7,5	8,50	0,6	5	502	327	171
P12	Ap1	-	/SP	22,3	5,3	2,13	6,6	9,23	0,5	23	416	107	477
P12	Ap2	-	/SP	15,8	5,2	1,00	6,7	8,80	1,1	11	368	141	491
P25	Ap1	-	/SP	9,6	4,9	0,83	4,3	6,63	1,5	13	288	140	572
P25	Ab1	-	/SP	15,0	4,5	0,98	7,2	9,88	1,7	10	307	107	586
PA	A1	0-15	Igarape Mirim/PA	31,0	5,2	5,46	7,1	12,76	0,2	43	30	690	280
PA	AC	15-39	Igarape Mirim/PA	11,6	5,3	4,62	6,0	11,12	0,5	42	20	650	330
PF5	A1	0-20	Nova Friburgo/RJ	32,3	4,4	0,80	13,5	18,50	4,2	4	350	160	490
PF5	A2	20-40	Nova Friburgo/RJ	25,9	4,5	1,60	13,5	18,60	3,5	9	380	180	440
PR	Ap	0-25	Castro/PR	38,5	5,7	13,11	11,7	24,91	0,1	53	296	221	483
PR	A2	25-100	Castro/PR	37,4	4,9	2,39	18,6	23,29	2,3	10	415	185	400
PR1	A1	0-14	Palmas/PR	56,3	4,5	1,81	21,3	29,31	6,2	6	55	376	569
PR1	A2	14-45	Palmas/PR	32,4	4,6	0,67	15,5	21,37	5,2	3	65	327	608
RJ	A	0-24	Rio das Ostras/RJ	52,5	5,8	12,29	8,3	20,59	0,0	60	396	317	287
RJ1	Ab2	130-185	Cantagalo/RJ	8,2	5,5	3,01	3,4	6,41	0,0	47	697	102	201
RJ2	A1	0-25	Itatiaia/RJ	66,2	5,0	1,52	17,3	21,16	2,3	7	480	229	291
RJ2	A2	25-45	Itatiaia/RJ	48,5	5,6	1,26	12,6	15,29	1,4	8	590	152	258
RS	A1	0-15	Gramado/RS	75,0	4,8	8,50	24,2	34,90	2,2	24	62	539	399
RS	A2	15-30	Gramado/RS	63,1	4,7	5,20	28,3	38,50	5,0	14	55	425	520
RS	A3	30-50	Gramado/RS	40,7	4,8	3,80	14,8	24,10	5,5	16	73	330	597
RS1	A	0-47	Canela/RS	55,5	4,1	1,00	21,0	31,00	9,0	3	120	370	510
RS2	A	25-55	Cambara do Sul/RS	48,2	4,1	1,07	23,4	28,97	4,5	4	376	188	436
RS3	A2	15/18-30/34	Canela/RS	51,3	4,8	0,50	35,0	42,60	7,1	1	580	150	270
SB4	A	0-16	Fervedouro/MG	47,0	4,2	1,12	16,4	21,22	3,7	5	680	230	90
SP	A1	0-13	Ubatuba/SP	34,5	4,2	0,72	9,0	10,95	1,2	7	680	130	190
SP	A2	13-27	Ubatuba/SP	26,4	4,7	0,41	8,8	9,81	0,6	4	620	140	240
SP1	Ap	8-49	Taubaté/SP	51,0	3,6	0,57	24,9	28,77	3,3	2	507	255	238
SP2	A1	0-20	Monte Alegre do Sul/SP	10,5	4,2	0,28	6,2	7,48	1,0	4	681	55	264
SC1	A	0-170	Lages/SC	25,1	4,6	2,27	11,8	18,17	4,1	12	179	373	448

¹SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V = saturação por bases.

Tabela 8. Características gerais, morfológicas, químicas físicas dos horizontes B espódico.

Perfil	Horiz.	Prof.	Localização	M.O. ¹	COT	pH	SB	H ⁺	CTC	Al ³⁺	V	Areia	Silte	Argila
		cm			g kg ⁻¹	H ₂ O		cmol _c kg ⁻¹			%		g kg ⁻¹	
CAA	Bh	60-85	Cruzeiro do Sul/AC	SF ²	7,5	4,6	1,55	5,7	8,15	0,9	19	625	272	103
CA1	Bh	-124	Cruzeiro do Sul/AC	SF	7,7	5,3	1,48	6,9	8,38	0,0	18	607	224	169
CA2	Bh1	97-130	Cruzeiro do Sul/AC	SF	12,4	4,4	1,48	7,1	10,58	2,0	14	705	239	56
CA2	Bh2	130-140	Cruzeiro do Sul/AC	SF	22,7	5,4	1,38	16,6	20,08	2,1	7	658	248	94
CA2	Bh3	140-145	Cruzeiro do Sul/AC	SF	20,1	4,6	1,48	13,3	18,88	4,1	8	699	211	90
CN08	Bhs	280-300	Prado/BA	SFM	17,9	4,9	0,86	18,9	21,66	1,9	4	653	202	145
CP2	Bh	20-35	Conc. Mato Dentro/MG	Q	13,0	4,3	0,32	8,0	9,72	1,4	3	850	90	60
CR1	Bh1	-140	Cruzeiro do Sul/AC	SF	13,4	4,5	1,76	11,1	15,76	2,9	11	769	104	127
CR1	Bh2	140-175	Cruzeiro do Sul/AC	SF	9,8	5,2	1,65	7,7	10,55	1,2	16	754	89	157
CR2	Bhs1	-105	Cruzeiro do Sul/AC	SF	10,0	4,6	2,73	10,6	16,43	3,1	17	796	60	144
CR2	Bhs2	105-130	Cruzeiro do Sul/AC	SF	13,0	4,8	1,49	12,9	17,49	3,1	9	791	45	164
CR2	Bhs3	-195	Cruzeiro do Sul/AC	SF	21,3	4,2	1,66	19,8	26,16	4,7	6	782	82	136
CR2	Bhsm	-250	Cruzeiro do Sul/AC	SF	14,0	5,0	1,75	17,3	20,95	1,9	8	441	496	63
CR2	Bhs4	-320	Cruzeiro do Sul/AC	SF	5,5	5,2	1,97	6,2	9,17	1,0	21	856	44	100
DI3	Bh	25-40	Diamantina/MG	Q	5,1	4,1	0,00	2,0	3,80	1,8	0	950	10	40
ES2	Bh1	14-50	Linhares/ES	SFM	25,2	5,4	0,78	12,1	14,28	1,4	5	860	20	120
ES2	Bh2	50-80	Linhares/ES	SFM	24,0	5,2	0,87	8,4	10,27	1,0	8	880	3	117
ES3	Bh1	23-50	Linhares/ES	SFM	17,8	6,2	0,86	7,6	9,16	0,7	9	900	13	87
ES3	Bh2	50-80	Linhares/ES	SFM	13,2	5,8	0,80	6,0	7,40	0,6	11	908	3	89
ES5	Bhsm1	100-120	Linhares/ES	SFM	12,9	5,1	1,20	9,1	11,40	1,1	11	950	0	50
ES5	Bhsm2	120+	Linhares/ES	SFM	8,6	5,3	2,51	6,1	8,91	0,3	28	955	0	45
ES7	Bhs	80-100	Vargem Alta/ES	Q	16,1	5,3	0,70	13,0	14,70	1,0	5	701	64	235
F1	Bh	-88	Cruzeiro do Sul/AC	SF	6,3	5,3	1,92	3,9	5,82	0,0	33	848	54	98
F2	Bh1	-69	Cruzeiro do Sul/AC	SF	10,0	5,3	2,04	4,8	6,84	0,0	30	802	139	59
F2	Bh2	-116	Cruzeiro do Sul/AC	SF	8,0	5,8	2,44	3,6	6,04	0,0	40	822	111	67
F2	Bh3	116-221	Cruzeiro do Sul/AC	SF	5,8	5,6	2,18	5,3	7,48	0,0	29	780	97	123
IB10	Bhs	40-55	Lima Duarte/MG	Q	23,0	4,6	0,53	4,8	6,93	1,6	8	830	50	120
IB13	Bh	-	Lima Duarte/MG	Q	13,3	4,6	0,55	6,6	8,45	1,3	7	880	5	115
P05	Bhs	110-115	Cururipe/AL	SM	14,4	4,8	0,43	11,7	13,13	1,0	3	876	43	81
P1	Bh	63-71	Quissamã/RJ	SM	24,3	3,6	0,64	9,8	11,84	1,4	5	900	35	65
P2	Bh1	75-95	Quissamã/RJ	SM	36,0	3,6	1,81	17,7	22,51	3,0	8	910	0	90
P3	Bh2	101-122	Quissamã/RJ	SM	40,1	3,8	1,41	21,1	26,21	3,7	5	905	0	95
P7	Bh1	41-58	Quissamã/RJ	SM	24,5	3,8	0,82	14,8	18,32	2,7	4	911	4	85
P10	Bh1	45-60	Quissamã/RJ	SM	23,5	3,7	0,71	10,9	13,71	2,1	5	900	0	100
P16	Bsm	90-135	Marechal Deodoro/AL	SM	17,6	5,2	0,24	9,0	9,74	0,5	2	862	96	42
PR1	Bh2	150-180	Paranaguá/PR	SM	7,1	5,6	1,81	2,0	3,81	0,0	48	860	60	80
PR2	Bh2	115-180	Paranaguá/PR	SM	15,3	4,6	0,21	5,2	6,21	0,8	3	840	40	120
RO	Bhs1	28-42	Machadinho d' Oeste/RO	SF	10,6	5,2	0,44	3,8	4,24	0,0	10	905	13	82
RO	Bhs2	42-74	Machadinho d' Oeste/RO	SF	8,5	5,5	0,44	4,3	4,94	0,2	9	874	27	99
RO	Bhs3	74-130	Machadinho d' Oeste/RO	SF	5,6	5,5	0,44	3,2	3,74	0,1	12	872	18	110
RJ	Bh	40-65	Rio das Ostras/RJ	SM	25,2	4,9	3,31	13,6	18,21	1,3	18	915	0	85
RJ5	Bhj	80-115	Rio de Janeiro/RJ	SM	12,6	5,4	1,70	6,1	7,84	0,0	22	977	1	22
SP	Bhsj2	103-135	Cananéia/SP	SM	17,1	3,4	0,5	6,2	15,8	9,1	3	950	10	40
TH04	Bhs	160-190	Apui/AM	SF	10,5	5,0	0,22	9,0	10,22	1,0	2	921	59	20
TS10	Bhs	250-300	Prado/BA	SFM	20,6	4,0	0,33	13,9	18,13	3,9	2	765	154	81

¹M.O. = Material de Origem; COT = Carbono Orgânico Total; SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V = saturação por bases.

²SF = Sedimento Flúvico; SFM = Sedimento Flúvico Marinho; Q = Quartzito; SM = Sedimento Marinho.

3.2 Métodos Analíticos

3.2.1 Extração e fracionamento quantitativo das substâncias húmicas

As substâncias húmicas foram identificadas segundo técnica de solubilidade diferencial estabelecida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Swift, 1996), conforme adaptação feita por Benites et al. (2003a). Foram quantificados os teores de carbono orgânico das frações ácidos fúlvicos (C-FAF), ácidos húmicos (C-FAH) e humina (C-HUM). Foram calculadas as relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM e C-EA/COT (C-EA = C-FAF + C-FAH) (Benites et al., 2003a) e o percentual de cada fração em relação ao carbono orgânico total (COT), %FAF, %FAH, %HUM, % EA. Para o C-HUM, principalmente para os horizontes diagnósticos O e H hístico, não foi feita inferência a material orgânico com alto grau de humificação e/ou elevada estabilidade, pois, durante a obtenção dessa fração, parte do material orgânico leve é contabilizado devido sua insolubilidade em meio alcalino.

3.2.2 Extração, fracionamento, purificação e liofilização dos ácidos húmicos

Foram selecionados 15 horizontes representativos dos diferentes tipos de solos apresentados no item 3.1. A seleção foi feita com base na sua distribuição pelo Brasil e pela maior quantidade de ácidos húmicos presentes nas amostras, observados pelo fracionamento quantitativo. Entre as amostras tem-se: O hístico (CD6, PR3, RS2), H hístico (BA2, RS1, SC1), A chernozêmico (MS1, PF6, RJ2), A húmico (BA1, RS2, SP1) e B espódico (P3, PR2, RJ5).

A extração e o fracionamento da matéria orgânica do solo para obtenção dos ácidos húmicos, bem como a purificação e liofilização seguiram as normas preconizadas pela IHSS (Swift, 1996). Foi adicionada uma quantidade de amostra de solo que continha cerca de 200 mg de ácidos húmicos (estimado pelo fracionamento quantitativo) e 200 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e agitado por 1 hora em agitador mecânico e centrifugado por 10 minutos a 5.000 g e a 10°C. Após o descarte do material sobrenadante (ácidos fúlvicos), adicionou-se 200mL da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em cada amostra, seguido de agitação por mais 2 horas em agitador mecânico e centrifugado por 20 minutos a 10.000 g e a 10°C.

Recolheu-se o sobrenadante (solução escurecida) em erlenmeyer de 1000 mL e imediatamente o pH foi ajustado para 1,0 por gotejamento de solução de HCl 20%. As amostras foram reservadas em geladeira por 18 h (uma noite) para a precipitação dos ácidos húmicos. Após esse período, o excesso de sobrenadante foi sifonado e descartado, em seguida procedeu-se à outra centrifugação por 10 minutos a 5.000 g e a 10°C, eliminando-se o sobrenadante e adicionando-se 200 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ aos tubos de centrífuga contendo o precipitado. Após a homogeneização manual até desfazer os pequenos torrões existentes, o material foi centrifugado por 20 minutos a 10.000 g e a 10°C. O sobrenadante foi recolhido e imediatamente o pH foi ajustado para 1,0, por gotejamento de solução de HCl 20%. Deixou-se descansar por 18 h em geladeira e levou-se novamente para centrifugação por 10 minutos a 5.000 g e a 10°C, eliminando-se o sobrenadante (líquido claro).

Foram adicionados 200 mL de solução KOH 0,1 mol L⁻¹ aos tubos de centrífuga com os ácidos húmicos precipitados e agitou-se manualmente até homogeneizar a solução e centrifugou-se por 20 minutos a 10.000 g e a 10°C. O sobrenadante foi recolhido (líquido escuro) e imediatamente o pH foi ajustado para 1,0, por gotejamento de solução aquosa de HCl 20% sendo posteriormente centrifugado por 10 minutos a 5.000 g e a 10°C. Adicionou-se 200 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH 1,0) para lavar as amostras purificadas (retirada de sais), sendo estas centrifugadas por 10 minutos a 5.000 g e a 10°C.

Após esta etapa os ácidos húmicos foram purificados com solução de HF + HCl 0,5% (Schnitzer, 1982) por 24 h e centrifugados a 5.000 g, repetiu-se o processo mais uma vez. As

amostras purificadas foram lavadas com HCl 0,1 mol L⁻¹ e transferidas para sacolas de celofane de aproximadamente 100 mL. A diálise das amostras foi realizada em água deionizada, sendo a água trocada três vezes ao dia, até que não haver aumento maior que 1 μS na medida de condutividade da água de diálise, 1 hora após a troca desta. As amostras foram então congeladas e liofilizadas.

3.2.3 Análises dos ácidos húmicos

Após a extração, fracionamento químico, purificação e liofilização dos ácidos húmicos (AH), foram realizadas análises de caracterização usando as seguintes técnicas:

a) Análise espectroscópica do visível

Ácidos húmicos purificados (AH): Foi preparada uma solução com 50 mg AH em 1,0 L de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹, conforme Chen et al. (1977), Yonebayashi & Hattori (1988) e também testado por Fontana (2006).

Extrato alcalino (EA): Colocou-se uma amostra de terra com teor de carbono no EA de 2 mg em 100 ml de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (20 mg C org EA L⁻¹) por um período de 24 horas e separado por filtração, conforme testes realizados por Fontana (2006). O teor de carbono do EA foi obtido por meio do fracionamento quantitativo e refere-se a soma da fração ácidos fúlvicos e ácidos húmicos.

Os espectros dos extratos dos AH e EA foram obtidos em espectrofotômetro digital modelo 22pc (Spectrumlab) do Laboratório de Gênese e Classificação do Solo (Departamento de Solos da UFRRJ), ajustado no comprimento de onda de 465 e 665 nm. A relação E₄/E₆ foi obtida pela divisão da absorbância em 465 nm pela em 665 nm.

b) Análise espectroscópica do infravermelho (IV)

Os espectros de IV dos AH foram obtidos na faixa de 4.000 - 400 cm⁻¹, utilizando-se um espectrômetro de infravermelho da marca NICOLET (FT-IR), modelo 6700, com transformada de Fourier (FTIR) do Laboratório de Química Orgânica (Insituto de Química da UFRRJ), em pastilhas de KBr (5 mg de AH liofilizado + 200 mg de KBr seco). Os espectros foram analisados utilizando-se o programa ACL 6.0.

A partir dos espectros foram obtidos os seguintes índices:

IA (aromaticidade): $C=C/C-H = 1620-1600 \text{ cm}^{-1} / 2940-2900 \text{ cm}^{-1}$ (Chefetz et al. 1996);

IR1 (reatividade): $NH_2/COOH = 1720-1700 \text{ cm}^{-1} / 1660-1630 \text{ cm}^{-1}$;

IR2 (reatividade): $NH_2/COOH = 1720-1700 \text{ cm}^{-1} / 1545-1505 \text{ cm}^{-1}$;

IAM1 (amida I): $NH_2/C-H = 1660-1630 \text{ cm}^{-1} / 2940-2900 \text{ cm}^{-1}$ (Inbar et al., 1989);

IAM2 (amida II): $NH_2/C-H = 1545-1505 \text{ cm}^{-1} / 2940-2900 \text{ cm}^{-1}$.

c) Análise da composição elementar (CHNO)

A composição elementar dos AH foi determinada em um analisador elementar Perkin Elmer PE-2400 CHNSO da Embrapa Solos. O padrão de referência usado foi a acetanilida (C=71,09 %, H=6,71 %, N=10,36 %). Os teores de carbono (%C), hidrogênio (%H) e nitrogênio (%N) foram corrigidos para base seca e sem cinzas, utilizando as informações obtidas pelos dados da análise termogravimétrica, utilizando a equação a seguir:

$$\% \text{ corrigido} = \% \text{ original} \times 100 / (100 - \% \text{umidade} - \% \text{cinzas}).$$

O teor de oxigênio foi determinado por subtração a partir dos dados corrigidos, sendo, $\%O = (100 - \%C - \%H - \%N)$ e as razões atômicas serão obtidas pelas seguintes fórmulas: $H/C = (\%H / 1) / (\%C / 12)$; $O/C = (\%O / 16) / (\%C / 12)$; $O/H = (\%O / 16) / (\%H / 1)$ e $C/N = (\%C / 12) / (\%N / 14)$.

Foram obtidos os seguintes índices a partir da composição elementar:

IP = Índice de Polaridade: $(\%O + \%N) / \%C$ (Torrents et al., 1997).

W = Grau de Oxidação Interna: $((2 \times \%O) - \%H) / \%C$ (Orlov, 1985).

WI = Grau de Oxidação Interna: $((2 \times \%O) + (3 \times \%N) - \%H) / \%C$ (Ciéslewicz et al., 1997; Debska, 1997).

d) Análise termogravimétrica, umidade e conteúdo de cinza

As curvas de termodecomposição dos AH foram obtidas em um analisador termogravimétrico do modelo TGA Q5000IR (TA Instruments, USA, Delaware) da Brno University of Technology (República Tcheca). As amostras foram analisadas sob atmosfera de ar dinâmico de 25 ml min^{-1} , aumentando a temperatura em $10^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 650°C . Os dados foram analisados no software V4.4A da Universal Analysis (TA Instruments, USA, Delaware). Quando o peso não estabilizava em 650°C eram levadas a 800°C (amostras com altos teores de cinza). Todas as amostras foram analisadas após moagem e secagem por 3 semanas em dessecador.

A perda de peso até 105°C foi considerada como a umidade da amostra. O resíduo ao final da queima foi considerado como o teor de cinza. O índice termogravimétrico (ITG) foi calculado pela razão entre a perda de massa no segundo evento ($350\text{-}650^\circ\text{C}$) e a perda de massa no primeiro evento ($105\text{-}350^\circ\text{C}$), conforme procedimento descrito em Benites (2002).

3.3 Análises Estatísticas

As inferências sobre os resultados foram efetuadas com base nas seguintes técnicas estatísticas: análise de correlação, medidas de tendência central (média e mediana), distribuição de frequência, desvio padrão da média, análises multivariadas, análises univariadas - paramétrica e não paramétrica, sendo destacado em cada etapa da avaliação dos resultados a técnica estatística utilizada. A utilização dessas técnicas em estudos de pedologia e das substâncias húmicas tem sido destacada em trabalhos de Benites (2002), Valladares (2003), Gomes et al. (2004), Fontana et al. (2008ab).

a) Análises univariadas - paramétricas e não paramétricas: foram realizadas análises de variância, uma vez atendidas à homogeneidade de variâncias e distribuição normal dos erros (distribuição normal dos dados) tem-se análise paramétrica (análise de variância e avaliação do teste F) e quando não atendidas tem-se análise não paramétrica (Mann-Whitney).

b) Análises multivariadas: para realização dessas análises foi realizada a seleção das variáveis pela análise de correlação de Pearson entre os parâmetros observados das substâncias húmicas (C-FAF, C-FAH e C-HUM, % FAF, % FAH, % HUM, %EA, as relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM, C-EA/COT), selecionando-se as variáveis com os maiores valores da correlação. Os dados utilizados na análise de componentes principais e agrupamentos hierárquicos foram padronizados, obtendo-se média igual a zero e variância 1,0 (Morrison, 1976).

- **Análise de componentes principais** – permitiu a redução da dimensão dos dados com menor perda possível de informação e buscou em um grande número de variáveis originais capturar o efeito simultâneo dessas a partir de combinações lineares denominadas

componentes principais. Esses componentes principais são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem decrescente da variabilidade total, o máximo de informação contida nos dados e facilitar a interpretação das análises realizadas pela representação dos dados reduzidos em gráficos bidimensionais (Pielou 1984; Dillon & Goldstein, 1984; Manly, 1994; Ferreira, 1996; Landim, 2000; Regazzi, 2000; Prado et al, 2002). Para a realização dessa análise foi utilizado o programa XL stat.

- **Análise de variáveis canônicas** – assim como a análise de componentes principais, permitiu a redução da dimensão dos dados e buscou em um grande número de variáveis originais (atendendo o princípio de repetição) capturar o efeito simultâneo dessas a partir de combinações lineares denominadas variáveis canônicas, de tal forma que a correlação entre essas variáveis seja nula (Ferreira, 1996; Khattree & Naik, 2000; Regazzi, 2000). Para a realização dessa análise foi utilizado o programa SAS.

- **Análise de agrupamento** – teve por finalidade agrupar os tipos de horizontes diagnósticos a partir das similaridades representadas em um dendograma de dissimilaridade, de tal forma que exista homogeneidade dentro do grupo e heterogeneidade entre grupos (Cruz & Regazzi, 1994; Johnson & Wichern, 1992; Ferreira, 1996; Regazzi, 2000; Landim, 2000). Para a realização dessa análise foi utilizado o programa XL stat.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Carbono Orgânico e o Fracionamento da Matéria Orgânica nos Horizontes Diagnósticos

4.1.1 Distribuição e correlações das substâncias húmicas nos diferentes horizontes diagnósticos

a) Horizontes O hístico

Nesses horizontes, de constituição orgânica e de drenagem livre, não houve ampla variação nos teores de COT, sendo os valores entre 81,6 e 228,0 g kg⁻¹ (Tabela 9). Dias et al. (2003) estudando solos altimontanos do Parque Estadual do Ibitipoca (MG), verificaram padrão diferente do observado nesse estudo, com teores entre 95,0 e 520,0 g kg⁻¹. Em regiões do Alasca, Dinamarca e da República Tcheca foram observados teores entre 119,0 e 560,3 g kg⁻¹ (Dai et al., 2002; Vejre et al., 2003; Bonifacio et al., 2006).

Os teores de carbono orgânico das substâncias húmicas apresentaram ampla variação, com o C-FAF de 2,8 a 35,8 g kg⁻¹, enquanto o C-FAH de 1,4 a 58,4 g kg⁻¹ e o C-HUM de 26,0 a 132,5 g kg⁻¹, sendo observado o predomínio da humina, com média de 53% (Tabela 9). Para a relação C-FAH/C-FAF os valores variaram de 0,3 a 5,7, sendo observado predomínio de valores maiores que 1,0, enquanto a relação C-EA/C-HUM apresentou valores entre 0,1 e 1,1, sendo na maioria valores menores que 1,0 (Tabela 9). Em regiões árticas, foram observados valores maiores que 2,5 para a relação C-FAH/C-FAF (Dai et al., 2002) e maiores que 4,0 na República Tcheca (Bonifacio et al., 2006).

Tabela 9. Distribuição do carbono orgânico total, carbono orgânico das substâncias húmicas e suas relações nos horizontes O hístico (n = 13).

Perfil	Horiz.	COT ¹	C-FAF	C-FAH	C-HUM	FAF	FAH	HUM	EA	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM	C-EA/ COT
		g kg ⁻¹				%						
CA1	O	190,0	24,0	57,0	120,8	13	30	64	43	2,4	0,7	0,4
CA4	O	114,0	23,6	32,6	63,6	21	29	56	50	1,4	0,9	0,5
CD1	O	116,0	6,9	24,0	62,0	6	21	53	27	3,5	0,5	0,3
CD6	O	118,0	5,7	27,6	64,6	5	23	55	28	4,8	0,5	0,3
IB6	O	169,0	10,3	58,4	93,8	6	35	56	41	5,7	0,7	0,4
LS1	O	118,2	18,4	14,6	108,4	16	12	92	28	0,8	0,3	0,3
MB9	O	116,0	24,4	34,6	52,8	21	30	46	51	1,4	1,1	0,5
P1	O	104,9	2,8	1,4	62,8	3	1	60	4	0,5	0,1	0,0
PR3	O	228,0	35,8	51,3	132,5	16	23	58	39	1,4	0,7	0,4
RJ2	O1	170,4	27,0	20,6	65,3	16	12	38	28	0,8	0,7	0,3
RJ2	O2	98,6	18,7	6,0	26,0	19	6	26	25	0,3	1,0	0,3
RS2	O	81,6	9,4	16,3	28,9	12	20	35	32	1,7	0,9	0,3
RS3	O	108,8	15,3	10,8	60,8	14	10	56	24	0,7	0,4	0,2
Média		133,3	17,1	27,3	72,5	13	19	53	32	2,0	0,7	0,3
Desvio Padrão		42,4	9,8	18,8	32,5	6	10	16	13	1,7	0,3	0,1

¹COT = carbono orgânico total; C-FAF = carbono orgânico da fração ácidos fúlvicos; C-FAH = carbono orgânico da fração ácidos húmicos; C-HUM = carbono orgânico da fração humina; FAF, FAH, HUM e EA = percentual de cada fração em relação ao carbono orgânico total e extrato alcalino; relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM e C-EA/COT (C-EA=C-FAF+C-FAH).

Foram observadas correlações positivas entre C-FAH com H⁺ (0,69) e com Al³⁺ (0,52) (Tabela 10) e da %FAH com Al³⁺ (0,75) (Figura 4). Também foi verificada correlação positiva entre o COT e C-FAH com CTC (0,50). Essas observações demonstram a influência

das substâncias húmicas na dinâmica da acidez potencial e da acidez ativa, além da capacidade de retenção de cátions, principalmente cátions tóxicos como Al^{3+} .

Tabela 10. Correlação de Pearson entre COT e carbono orgânico das substâncias húmicas com as propriedades químicas dos horizontes O hístico (n = 13).

Propriedades	COT	C-FAF	C-FAH	C-HUM
pH (água)	0,04ns	0,16ns	-0,35ns	0,27ns
SB ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	-0,09ns	-0,24ns	-0,39ns	0,27ns
H^+ ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	0,36ns	0,07ns	0,69*	0,15ns
CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	0,35ns	-0,26ns	0,49*	0,51*
Al^{3+} ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	-0,05ns	-0,23ns	0,52*	-0,08ns
V (%)	-0,80ns	-0,20ns	-0,38ns	0,30ns

* significativo a 5%; ns = não significativo; SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V% = saturação por bases.

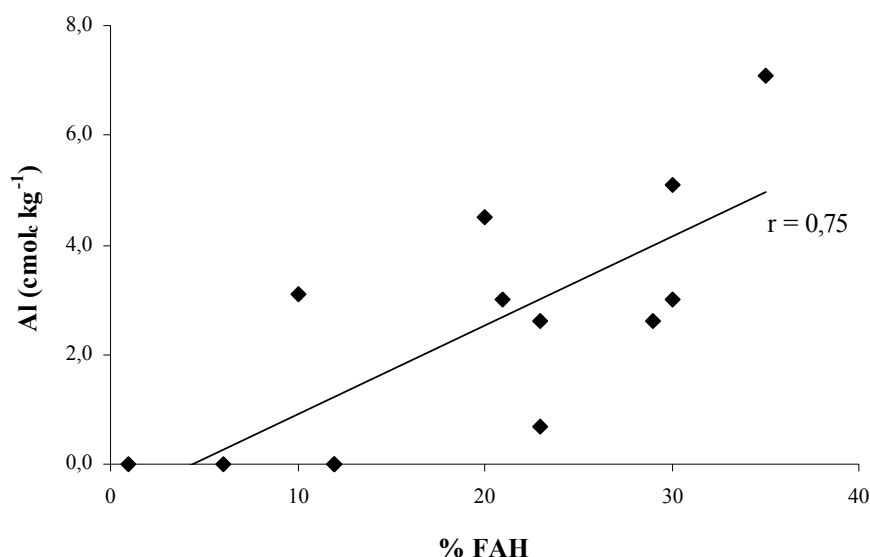


Figura 4. Diagrama de dispersão da %FAH com os teores de Al^{3+} .

b) Horizontes H hístico

Nesses horizontes orgânicos de drenagem impedida, os teores de COT apresentaram ampla variação e amplitude, sendo maiores quando comparados aos horizontes O hístico e variando de 82,4 a 638,6 g kg^{-1} , demonstrando a riqueza e heterogeneidade do material de origem (Tabela 11). Valores semelhantes foram observados por Valladares et al. (2007) na caracterização da classe dos Organossolos de todo o Brasil, com teores entre 91,7 e 555,4 g kg^{-1} , enquanto, Gomes et al. (2007) em solos da Ilha do Cardoso (SP) verificaram teores entre 121,0 e 442,0 g kg^{-1} .

Para regiões mais frias, González et al. (2003) no sul da Espanha observaram menor variação, com teores entre 345,0 e 380,0 g kg^{-1} , assim como Deport et al. (2006) em solos derivados de turfas básicas e ácidas do oeste da França, com teores entre 418,6 e 488,4 g kg^{-1} .

Os teores de carbono orgânico das substâncias húmicas apresentaram uma ampla variação, sendo o C-FAF de 2,7 a 32,7 g kg^{-1} , enquanto o C-FAH de 3,0 a 159,2 g kg^{-1} e o

C-HUM de 16,5 a 279,3 g kg⁻¹. Foi observado leve predomínio da humina, com média de 39%, seguida pelos ácidos húmicos, com média de 29% (Tabela 11). O predomínio da humina foi também notado por Valladares et al. (2007) em estudo com Organossolos, com valores médios de 44%, seguido dos ácidos húmicos. Já Conceição et al. (1999), em Organossolos da baixada litorânea do Rio de Janeiro, observaram valores médios de 82%.

Tabela 11. Distribuição do carbono orgânico total, carbono orgânico das substâncias húmicas e suas relações nos horizontes H hístico (n = 30).

Perfil	Horiz.	COT ¹	C-FAF	C-FAH	C-HUM	FAF	FAH	HUM	EA	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM	C-EA/ COT
			g kg ⁻¹			%						
AE19	H	88,3	3,8	8,3	66,3	4	9	75	13	2,2	0,2	0,1
AL1	Hop1	298,8	30,5	65,5	149,5	10	22	50	32	2,1	0,6	0,3
AL2	Hdopj	522,3	16,8	98,0	236,7	3	19	45	22	5,8	0,5	0,2
BA2	Hdj	385,0	12,1	98,0	279,3	3	25	73	28	8,1	0,4	0,3
BA2	Hdoj1	417,6	12,4	159,2	151,1	3	38	36	41	12,8	1,1	0,4
BA3	Hdopj1	318,0	22,6	79,0	156,0	7	25	49	32	3,5	0,7	0,3
DF1	Hd1	145,8	14,4	92,8	26,6	10	64	18	74	6,4	4,0	0,7
DF1	Hd2	167,6	12,1	57,2	44,8	7	34	27	41	4,7	1,5	0,4
ES1	Hdp1	234,7	23,9	61,1	77,3	10	26	33	36	2,6	1,1	0,4
MA	Hj	82,4	2,7	10,8	38,1	3	13	46	16	4,0	0,4	0,2
MG2	Hdo1	114,3	11,7	22,4	71,9	10	20	63	30	1,9	0,5	0,3
MS2	Hdo1	182,4	14,8	57,2	39,3	8	31	22	39	3,9	1,8	0,4
MS2	Hd	147,0	6,9	75,3	38,5	5	51	26	56	10,9	2,1	0,6
P5	H	132,0	4,0	3,0	85,8	3	2	65	5	0,8	0,1	0,1
PR2	Hdp1	224,8	10,5	68,1	46,4	5	30	21	35	6,5	1,7	0,3
PR2	Hdp2	263,9	12,1	117,2	63,6	5	44	24	49	9,7	2,0	0,5
RJ	H	121,6	8,9	30,2	47,6	7	25	39	32	3,4	0,8	0,3
RJ3	Hdp	349,5	21,8	90,1	105,0	6	26	30	32	4,1	1,1	0,3
RJ3	Hdo1	375,0	29,2	91,5	106,2	8	24	28	32	3,1	1,1	0,3
RJ5	Ho1	317,0	14,3	49,6	145,2	5	16	46	21	3,5	0,4	0,2
RS1	Hdp	109,8	10,9	33,2	44,3	10	30	40	40	3,0	1,0	0,4
RS4	Hpj	470,0	12,9	129,0	263,6	3	27	56	30	10,0	0,5	0,3
RS5	Hdpj	541,1	12,7	127,6	216,3	2	24	40	26	10,0	0,6	0,3
RS5	Hdj	414,9	13,2	115,5	139,2	3	28	34	31	8,8	0,9	0,3
SC1	H1	277,2	32,7	78,0	95,1	12	28	34	40	2,4	1,2	0,4
SC1	H2	445,7	26,0	108,5	224,5	6	24	50	30	4,2	0,6	0,3
SC2	Hdoj1	567,2	27,3	164,9	154,4	5	29	27	34	6,0	1,2	0,3
SC2	Hdoj2	638,6	13,5	183,0	222,6	2	29	35	31	13,6	0,9	0,3
SP1	Hp1	231,0	23,3	104,6	40,6	10	45	18	55	4,5	3,2	0,6
SP1	Hp2	186,2	15,1	104,4	16,5	8	56	9	64	6,9	7,2	0,6
Média		292,3	15,8	82,8	113,1	6	29	39	35	5,6	1,3	0,3
Desvio Padrão		157,1	8,0	45,8	77,5	3	13	16	14	3,4	1,4	0,1

¹COT = carbono orgânico total; C-FAF = carbono orgânico da fração ácidos fúlvicos; C-FAH = carbono orgânico da fração ácidos húmicos; C-HUM = carbono orgânico da fração humina; FAF, FAH, HUM e EA= percentual de cada fração em relação ao carbono orgânico total e extrato alcalino; relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM e C-EA/COT (C-EA=C-FAF+C-FAH).

O predomínio da humina também foi relatado por González et al. (2003), com valores próximos a 60%, seguido dos ácidos húmicos, assim como Deport et al. (2006) em turfas básicas, com valores da humina entre 60 e 75% seguida pelos ácidos húmicos e diferente da turfa ácida, onde o predomínio foi dos ácidos húmicos com 61% seguido dos ácidos fúlvicos.

Para a relação C-FAH/C-FAF verificou-se que os valores variaram de 0,8 a 13,6, e com predomínio de valores maiores que 2,0. A relação C-EA/C-HUM apresentou valores

entre 0,2 e 7,2, sendo em 16 horizontes valores menores que 1,0, e em 26 menores que 2,0 (Tabela 11). Padrão semelhante foi observado por Valladares et al. (2007) e também por González et al. (2003), com valores da relação C-FAH/C-FAF em torno de 2,0 e da relação C-EA/C-HUM menores que 1,0. Deport et al. (2006) observaram em turfa básica valores da relação C-FAH/C-FAF maiores que 2,0 e da relação C-EA/C-HUM maiores que 1,5, enquanto na turfa ácida os valores da relação C-FAH/C-FAF foram maiores que 2,2 e da relação C-EA/C-HUM menores que 0,2.

Correlações negativas foram verificadas entre o COT, C-FAH e C-HUM com pH (-0,69, -0,65 e -0,59) e positivas entre o COT e C-HUM com Al^{3+} (0,50), além do C-FAH com H^+ (0,67) (Tabela 12). Valladares et al. (2007) observaram correlação negativa dessas mesmas frações com pH e do C-FAH com H^+ e nenhuma correlação foi observada com Al^{3+} . Essas observações demonstram a influência das substâncias húmicas na dinâmica da acidez potencial e da acidez ativa, além da capacidade de retenção de cátions, principalmente cátions tóxicos como Al^{3+} em horizontes orgânicos.

Tabela 12. Correlação de Pearson entre COT e carbono orgânico das substâncias húmicas com as propriedades químicas dos horizontes H hístico (n = 30).

Propriedades	COT	C-FAF	C-FAH	C-HUM
pH (água)	-0,69*	-0,28ns	-0,65*	-0,59*
SB ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	-0,22ns	-0,29ns	-0,44**	-0,9ns
H^+ ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	0,53*	0,00	0,67*	0,50*
CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	0,37*	-0,22ns	0,33*	0,44*
Al^{3+} ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	0,48*	-0,48ns	0,36*	0,53*
V (%)	-0,37*	-0,24ns	-0,56*	-0,21ns

* significativo a 5%; ns = não significativo; SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V% = saturação por bases.

c) Horizontes A chernozêmico

Nos horizontes A chernozêmicos também se observou grande variação dos teores de COT, entre 3,7 a 67,8 g kg^{-1} , sendo em 25 horizontes superiores a 20 g kg^{-1} e maiores nos subhorizontes mais superficiais (Tabela 13). Esses resultados são indicativos da alta estabilidade da relação entre a matéria orgânica e a matriz mineral do solo, proporcionada pelas argilas 2:1 e os íons cálcio e/ou magnésio (Kononova, 1966; Theng, 1979; Duchaufour, 1983).

Diversos trabalhos têm destacado a variabilidade nos teores de COT de solos com A chernozêmico, dentre eles, Miranda & Ferreira (1999) na região da zona da mata de Pernambuco, Volkoff & Cerri (1980) na região semi-árida do Rio Grande do Norte, Benites et al. (2000) na região sul do Brasil e Melo (2002) em Roraima, com teores entre 6,5 e 22,8 g kg^{-1} , enquanto, Ker et al. (2005) na região de Patos de Minas (MG) entre 8,1 a 55,1 g kg^{-1} .

Em solos com características semelhantes de regiões temperadas, Martin-Neto et al. (1998) na região do Pampa Argentino, observaram teores entre 18,4 e 38,6 g kg^{-1} , enquanto, Zhang et al. (1988), no estado do Iowa (USA), teores entre 21,8 e 65,3 g kg^{-1} e Chen & Pawluk (1995) na região de Alberta (CND), entre 3,0 e 59,0 g kg^{-1} .

Tabela 13. Distribuição do carbono orgânico total, carbono orgânico das substâncias húmicas e suas relações nos horizontes A chernozêmico (n = 42).

Perfil	Horiz.	COT ¹	C-FAF	C-FAH	C-HUM	FAF	FAH	HUM	EA	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM	C-EA/ COT
			g kg ⁻¹			%						
AE15	A	30,7	2,1	2,5	21,0	7	8	68	15	1,2	0,2	0,1
AE20	A	30,1	2,9	3,9	19,6	10	13	65	23	1,3	0,3	0,2
AE23	A	44,8	1,6	5,6	36,8	4	13	82	17	3,5	0,2	0,2
AE125	A	44,8	3,9	1,5	31,9	9	3	71	12	0,4	0,2	0,1
AE133	A	44,8	3,0	3,9	36,4	7	9	81	16	1,3	0,2	0,2
AE135	A	43,5	2,6	4,1	31,9	6	9	73	15	1,6	0,2	0,2
AE143	A	30,2	1,9	3,8	21,0	6	13	70	19	2,0	0,3	0,2
AE147	A	30,7	2,3	2,6	19,9	7	8	65	15	1,1	0,2	0,2
LS1	A2	28,2	3,7	3,5	18,6	13	12	66	25	0,9	0,4	0,3
LS2	A1	27,6	3,0	2,2	15,6	11	8	57	19	0,7	0,3	0,2
LS2	A2	16,2	2,7	1,8	9,8	17	11	60	28	0,7	0,5	0,3
MS1	A1	44,8	2,5	2,2	26,7	6	5	60	11	0,9	0,2	0,1
MS1	A2	34,5	1,5	2,1	24,3	4	6	70	10	1,4	0,1	0,1
P2	A1	67,8	3,9	8,2	41,4	6	12	61	18	2,1	0,3	0,2
P2	A2	43,2	2,7	2,1	25,6	6	5	59	11	0,8	0,2	0,1
P2"	A1	66,0	2,0	3,3	37,8	3	5	57	8	1,7	0,1	0,1
P2"	A2	52,6	1,8	1,7	31,2	3	3	59	6	0,9	0,1	0,1
P2"	AB	38,7	1,4	1,0	25,4	4	3	66	7	0,7	0,1	0,1
P3	A1	45,8	2,2	3,8	37,8	5	8	83	13	1,7	0,2	0,1
P3	A2	30,0	1,6	1,0	23,4	5	3	78	8	0,6	0,1	0,1
P3	AB	19,7	1,5	0,7	15,8	8	4	80	12	0,5	0,1	0,1
P4	A	51,0	2,2	1,2	37,8	4	2	74	6	0,5	0,1	0,1
P07	A1	15,6	2,5	1,6	12,3	16	10	79	26	0,6	0,3	0,3
P07	A2	7,2	0,6	0,1	7,1	8	1	99	9	0,2	0,1	0,1
P22	Ap	23,2	0,9	0,4	13,8	4	2	59	6	0,4	0,1	0,1
P43	A	21,1	0,9	0,6	17,8	4	3	84	7	0,7	0,1	0,1
PF1	Ap	14,4	1,1	0,5	11,7	8	3	81	11	0,5	0,1	0,1
PF2	Ap	13,6	1,0	0,1	9,9	7	1	73	8	0,1	0,1	0,1
PF2	AB	7,2	0,6	0,1	6,0	8	1	83	9	0,2	0,1	0,1
PF3	Ap	12,0	1,3	1,2	7,4	11	10	62	21	0,9	0,3	0,2
PF3	A2	16,2	1,4	0,7	12,0	9	4	74	13	0,5	0,2	0,1
PF6	Ap	16,3	2,9	2,1	11,8	18	13	72	31	0,7	0,4	0,3
PF6	A2	10,8	1,7	0,7	8,0	16	6	74	22	0,4	0,3	0,2
PF7	Ap	21,1	1,8	0,9	18,8	9	4	89	13	0,5	0,1	0,1
PT70	A1	12,4	1,8	1,9	9,3	15	15	75	30	1,1	0,4	0,3
PT70	A2	3,7	0,7	0,7	2,8	19	19	76	38	1,0	0,5	0,4
RJ	A	18,4	2,8	2,7	12,0	15	15	65	30	1,0	0,5	0,3
RJ1	Ap	16,5	1,2	0,5	10,0	7	3	61	10	0,4	0,2	0,1
RJ2	Ap	17,7	2,3	1,3	10,5	13	7	59	20	0,6	0,3	0,2
RS1	A	14,9	1,9	0,1	10,7	13	1	72	14	0,1	0,2	0,1
SC2	Ap	28,9	3,8	5,0	21,2	13	17	73	30	1,3	0,4	0,3
SC2	A2	22,8	2,8	2,8	13,3	12	12	58	24	1,0	0,4	0,2
Média		28,1	2,0	2,1	19,4	9	7	71	16	0,9	0,2	0,2
Desvio Padrão		15,8	0,9	1,7	10,5	4	5	10	8	0,6	0,1	0,1

¹COT = carbono orgânico total; C-FAF = carbono orgânico da fração ácidos fúlvicos; C-FAH = carbono orgânico da fração ácidos húmicos; C-HUM = carbono orgânico da fração húmina; FAF, FAH, HUM e EA= percentual de cada fração em relação ao carbono orgânico total e extrato alcalino; relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM e C-EA/COT (C-EA=C-FAF+C-FAH).

Os teores de carbono orgânico das substâncias húmicas apresentaram alta variação, sendo o C-FAF de 0,6 a 3,9 g kg⁻¹, o C-FAH de 0,1 a 8,2 g kg⁻¹ e o C-HUM de 2,8 a 41,4 g kg⁻¹, destacando o predomínio absoluto da humina, em média 71% e com pouca variação (Tabela 13). Esse padrão da distribuição das substâncias é indicativo da alta estabilidade/interação da humina, enquanto a baixa variação entre os teores sugere a semelhança entre os pedoambientes, possibilitando assim o uso da classificação estabelecida pelo SiBCS (Embrapa, 2006). Semelhança foi observada por Benites et al. (2000) e Volkoff & Cerri (1980), com valores da humina em torno de 50% e Melo (2002) verificando valores médios de 58%.

Para a relação C-FAH/C-FAF, os valores variaram de 0,1 a 3,5, com leve predomínio dos valores menores que 1,0, enquanto, a relação C-EA/C-HUM apresentou a menor variação dentre os horizontes estudados, com valores entre 0,1 e 0,5 (Tabela 13). Padrão semelhante para ambas as relações foi observado por Melo (2002). Já Benites et al. (2000) observaram valores semelhantes para a relação C-FAH/C-FAF e em torno de 1,0 para a relação C-EA/C-HUM. Padrão diferenciado foi observado por Martin-Neto et al. (1998) para a relação C-FAH/C-FAF, com valores entre 2,5 e 3,9.

Na avaliação das correlações, destacam-se as correlações positivas entre o COT e C-HUM com a SB (0,50) e CTC (0,57) (Tabela 14). Benites et al. (2000) observaram em diversos solos do sul do Brasil, correlações positivas entre as substâncias húmicas e o H⁺. Com as variáveis relacionadas à composição granulométrica, destaca-se a correlação negativa entre o COT e C-HUM com teores de areia (em torno de -0,48) e positivas entre o COT e as substâncias húmicas com os teores de silte (0,50 a 0,58).

Tabela 14. Correlação de Pearson entre COT e carbono orgânico das substâncias húmicas com as propriedades químicas dos horizontes A chernozêmico (n = 42).

Propriedades	COT	C-FAF	C-FAH	C-HUM
pH (água)	0,15ns	-0,21ns	-0,21ns	0,18ns
SB (cmol _c kg ⁻¹)	0,51*	0,08ns	0,08ns	0,49*
H ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0,30ns	0,30*	0,46*	0,28*
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	0,58*	0,12ns	0,19ns	0,56*
V (%)	0,12ns	-0,10ns	-0,28*	0,11ns
Areia (g kg ⁻¹)	-0,49*	-0,36**	-0,26*	-0,47*
Silte (g kg ⁻¹)	0,58*	0,52*	0,50*	0,58*
Argila (g kg ⁻¹)	0,20ns	0,04ns	-0,9ns	0,17ns

* significativo a 5%; ns = não significativo; SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V% = saturação por bases.

d) Horizontes A húmico

Os horizontes A húmico apresentaram, dentre os solos minerais, os maiores teores de COT, variando de 8,2 a 75,0 g kg⁻¹, com valores em 31 horizontes maiores que 20 g kg⁻¹ e 22 maiores que 30 g kg⁻¹, sendo os maiores teores verificados nos subhorizontes mais superficiais (Tabela 15). Padrão semelhante foi observado em solos sob vegetação rupestre de altitude na Serra do Espinhaço e da Mantiqueira, com teores entre 15,0 e 71,0 g kg⁻¹ (Benites, 1998, 2002; Dias et al., 2003). Em diferentes regiões do Brasil foram observados menores teores, sendo na região sul entre 5,3 e 39,3 g kg⁻¹ (Volkoff et al., 1984; Benites et al., 2000; Dick et al., 2005; Dalmolin et al., 2005) e na região sudeste entre 16,8 e 24,6 g kg⁻¹ (Ker et al., 2005).

Tabela 15. Distribuição do carbono orgânico total, carbono orgânico das substâncias húmicas e suas relações nos horizontes A húmico (n = 39).

Perfil	Horiz.	COT ¹	C-FAF	C-FAH	C-HUM	FAF	FAH	HUM	EA	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM	C-EA/ COT
			g kg ⁻¹			%						
AM	A	10,0	2,7	1,7	7,7	27	17	77	44	0,6	0,6	0,4
BA1	A1	63,5	4,7	12,5	31,0	7	20	49	27	2,7	0,6	0,3
BA1	A2	27,9	2,6	6,6	12,1	9	24	43	33	2,5	0,8	0,3
CA2	AB	50,0	11,2	10,2	16,2	22	20	32	42	0,9	1,3	0,4
ES1	Ap	31,7	4,9	7,8	19,8	15	24	62	39	1,6	0,6	0,4
ES1	AC	15,6	1,5	4,6	8,5	10	29	54	39	3,1	0,7	0,4
IC1	A	29,2	3,1	8,0	14,8	11	27	51	38	2,6	0,8	0,4
MB4	A	24,8	4,3	9,5	10,8	17	38	44	55	2,2	1,3	0,6
MG	A2	22,3	6,3	4,8	11,1	28	22	50	50	0,8	1,0	0,5
P9	A	53,7	7,2	10	24,4	13	19	45	32	1,4	0,7	0,3
P9	AB	21,0	5,6	5,0	11,0	27	24	52	51	0,9	1,0	0,5
P12	Ap1	22,3	3,3	3,2	11,9	15	14	53	29	1,0	0,5	0,3
P12	Ap2	15,8	4,1	2,2	10,0	26	14	63	40	0,5	0,6	0,4
P25	Ap1	9,6	1,5	0,1	5,8	16	1	60	17	0,1	0,3	0,2
P25	Ab1	15,0	2,4	2,2	7,1	16	15	47	31	0,9	0,6	0,3
PA	A1	31,0	3,8	3,2	18	12	10	58	22	0,8	0,4	0,2
PA	AC	11,6	2,7	0,9	5,6	23	8	48	31	0,3	0,6	0,3
PF5	A1	32,3	5,2	4,8	14,5	16	15	45	31	0,9	0,7	0,3
PF5	A2	25,9	4,3	3,2	11,8	17	12	46	29	0,7	0,6	0,3
PR	Ap	38,5	6,0	12,0	19,9	16	31	52	47	2,0	0,9	0,5
PR	A2	37,4	3,8	16,8	9,9	10	45	26	55	4,4	2,1	0,6
PR1	A1	56,3	7,2	14,4	33,0	13	26	59	39	2,0	0,7	0,4
PR1	A2	32,4	5,7	9,2	16,0	18	28	49	46	1,6	0,9	0,5
RJ	A	52,5	4,9	11,8	25,3	9	22	48	31	2,4	0,7	0,3
RJ1	Ab2	8,2	1,7	2,0	2,5	21	24	30	45	1,2	1,5	0,5
RJ2	A1	66,2	17,8	22,0	18,4	27	33	28	60	1,2	2,2	0,6
RJ2	A2	48,5	5,3	15,3	10,4	11	32	21	43	2,9	2,0	0,4
RS	A1	75,0	9,0	13,7	44,4	12	18	59	30	1,5	0,5	0,3
RS	A2	63,1	10,9	9,3	27,5	17	15	44	32	0,9	0,7	0,3
RS	A3	40,7	8,2	8,2	13,6	20	20	33	40	1,0	1,2	0,4
RS1	A	55,5	7,2	7,2	29,2	13	13	53	26	1,0	0,5	0,3
RS2	A	48,2	4,6	21,0	13,0	10	44	27	54	4,6	2,0	0,5
RS3	A2	51,3	6,6	5,1	26,0	13	10	51	23	0,8	0,5	0,2
SB4	A	47,0	4,9	10,4	20,2	10	22	43	32	2,1	0,8	0,3
SP	A1	34,5	6,6	4,6	17,2	19	13	50	32	0,7	0,7	0,3
SP	A2	26,4	5,2	3,9	10,5	20	15	40	35	0,8	0,9	0,3
SP1	Ap	51,0	4,2	39,3	6,6	8	77	13	85	9,4	6,6	0,9
SP2	A1	10,5	2,8	1,2	7,9	27	11	75	38	0,4	0,5	0,4
SC1	A	25,1	7,8	2,6	13,0	31	10	52	41	0,3	0,8	0,4
Média		35,4	5,4	8,5	15,8	17	22	47	39	1,7	1,0	0,4
Desvio Padrão		18,0	3,1	7,4	8,9	6	13	13	12	1,6	1,0	0,1

¹COT = carbono orgânico total; C-FAF = carbono orgânico da fração ácidos fúlvicos; C-FAH = carbono orgânico da fração ácidos húmicos; C-HUM = carbono orgânico da fração humina; FAF, FAH, HUM e EA= percentual de cada fração em relação ao carbono orgânico total e extrato alcalino; relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM e C-EA/COT (C-EA=C-FAF+C-FAH).

Os teores de carbono orgânico das substâncias húmicas apresentaram ampla variação, com o C-FAF de 1,5 a 17,8 g kg⁻¹, enquanto o C-FAH de 0,1 a 39,3 g kg⁻¹ e o C-HUM de 2,5 a 44,4 g kg⁻¹, tendo o predomínio da humina, em média 47%, seguida pelos ácidos húmicos (Tabela 15). Padrão semelhante foi observado por Benites (1998, 2002), com o predomínio da

humina, seguida pelos ácidos húmicos. Diferindo desse, Volkoff et al. (1984) e Benites et al. (2000) identificaram o predomínio da humina, seguida pelos ácidos fúlvicos.

Para a relação C-FAH/C-FAF, verificam-se valores entre 0,1 e 9,4, havendo distribuição equitativa entre menores e maiores que 1,0. A relação C-EA/C-HUM apresentou valores entre 0,3 e 6,6, sendo 29 valores menores que 1,0 (Tabela 15). Nesse sentido, Benites (1998) e Benites et al. (2000) observaram padrão semelhante ao desse estudo, enquanto, Benites (2002) observou maioria dos valores maiores que 2,0 para a relação C-FAH/C-FAF e maiores que 1,0 para a relação C-EA/C-HUM.

Nesses horizontes, foram observadas correlações positivas entre o COT e C-HUM com H^+ (0,66 e 0,57) e CTC (0,72 e 0,66), além do COT com Al^{3+} (0,42 a 0,48) (Tabela 16). Entre as variáveis da análise granulométrica, o C-HUM apresentou correlação positiva com teores de silte (0,47). Em solos do Cerrado com mineralogia similar, Mendonça & Rowell (1996) destacaram a importância das substâncias húmicas na CTC dos solos, assim como Fontana et al. (2001, 2005) nas camadas superficiais de solos de tabuleiro para os valores da SB e CTC. Correlações positivas e com maiores valores entre as substâncias húmicas e o H^+ foram observadas por Benites et al. (2000) para diversos solos. Em horizontes superficiais de Latossolos, Fontana et al. (2008a) verificaram correlações positivas e superiores a 0,75*, entre o COT, C-HUM e C-FAH com a SB e a CTC, além do C-FAF com o H^+ (0,61*).

Tabela 16. Correlação de Pearson entre COT e carbono orgânico das substâncias húmicas com as propriedades químicas dos horizontes A húmico (n = 39).

Propriedades	COT	C-FAF	C-FAH	C-HUM
pH (água)	-0,19ns	-0,08ns	-0,25ns	-0,10ns
SB (cmol _c kg ⁻¹)	0,28ns	-0,08ns	0,09ns	0,41*
H^+ (cmol _c kg ⁻¹)	0,66*	0,28ns	0,41*	0,57*
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	0,72*	0,32*	0,42*	0,66*
Al^{3+} (cmol _c kg ⁻¹)	0,48*	0,36*	0,22ns	0,42*
V (%)	0,16ns	-0,23ns	-0,17ns	0,01ns
Areia (g kg ⁻¹)	-0,23ns	-0,24ns	-0,01ns	-0,32*
Silte (g kg ⁻¹)	0,39*	0,26ns	0,10ns	0,47*
Argila (g kg ⁻¹)	-0,02	0,12ns	-0,09ns	0,04ns

* significativo a 5%; ns = não significativo; SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V% = saturação por bases.

e) Horizontes B espódico

Nesses horizontes subsuperficiais com acúmulo iluvial de matéria orgânica, os teores de COT apresentaram ampla variação, com valores entre 5,1 e 40,1 g kg⁻¹, sendo em 33 horizontes maiores que 10,0 g kg⁻¹ (Tabela 17). Em horizontes B espódico de solos do Brasil, essa amplitude foi também observada nos trabalhos de Gomes et al. (1998b), em área de restinga do norte do Rio de Janeiro, e Gomes et al. (2007) na Ilha do Cardoso (SP), com valores variando entre 2,5 e 69,4 g kg⁻¹, sendo predominante os inferiores a 20,0 g kg⁻¹. Sob vegetação rupestre de altitude na Serra do Espinhaço e na Serra da Mantiqueira, Benites (1998, 2002), Schaefer et al. (2002) e Dias et al. (2003), encontraram teores entre 2,3 e 131,0 g kg⁻¹, sendo esses valores, em sua maioria, menores que 25,0 g kg⁻¹.

Tabela 17. Distribuição do carbono orgânico total, carbono orgânico das substâncias húmicas e suas relações nos horizontes B espódico (n = 45).

Perfil	Horiz.	COT ¹	C-FAF	C-FAH	C-HUM	FAF	FAH	HUM	EA	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM	C-EA/ COT
			g kg ⁻¹			%						
CAA	Bh	7,5	0,8	4,0	4,6	11	53	61	64	5,0	1,0	0,6
CA1	Bh	7,7	3,6	0,6	3,2	47	8	42	55	0,2	1,3	0,5
CA2	Bh1	12,4	0,4	6,3	3,5	3	51	28	54	15,8	1,9	0,5
CA2	Bh2	22,7	0,7	19,0	3,1	3	84	14	87	27,1	6,4	0,9
CA2	Bh3	20,1	2,0	14,7	2,9	10	73	14	83	7,4	5,8	0,8
CN08	Bhs	17,9	11,6	1,9	4,9	65	11	27	76	0,2	2,8	0,8
CP2	Bh	13,0	0,4	7,2	3,6	3	55	28	58	18,0	2,1	0,6
CR1	Bh1	13,4	2,3	7,3	2,6	17	54	19	71	3,2	3,7	0,7
CR1	Bh2	9,8	3,0	1,2	2,7	31	12	28	43	0,4	1,6	0,4
CR2	Bhs1	10,0	3,4	3,7	2,4	34	37	24	71	1,1	3,0	0,7
CR2	Bhs2	13,0	7,0	2,4	0,7	54	18	5	72	0,3	13,4	0,7
CR2	Bhs3	21,3	5,4	9,8	1,7	25	46	8	71	1,8	8,9	0,7
CR2	Bhsm	14,0	4,8	8,3	1,6	34	59	11	93	1,7	8,2	0,9
CR2	Bhs4	5,5	4,8	1,3	1,4	87	24	25	111	0,3	4,4	1,1
DI3	Bh	5,1	1,0	4,2	0,4	20	82	8	102	4,2	13,0	1,0
ES2	Bh1	25,2	4,9	10,8	4,7	19	43	19	62	2,2	3,3	0,6
ES2	Bh2	24,0	8,4	9,8	7,1	35	41	30	76	1,2	2,6	0,8
ES3	Bh1	17,8	3,4	8,6	6,0	19	48	34	67	2,5	2,0	0,7
ES3	Bh2	13,2	3,5	6,1	5,6	27	46	42	73	1,7	1,7	0,7
ES5	Bhsm1	12,9	4,9	2,6	1,9	38	20	15	58	0,5	3,9	0,6
ES5	Bhsm2	8,6	4,6	4,6	0,1	53	53	1	106	1,0	92,0	1,1
ES7	Bhs	16,1	8,2	4,2	4,8	51	26	30	77	0,5	2,6	0,8
F1	Bh	6,3	3,2	2,0	1,7	51	32	27	83	0,6	3,1	0,8
F2	Bh1	10,0	3,7	3,5	3,4	37	35	34	72	0,9	2,1	0,7
F2	Bh2	8,0	3,7	1,2	1,5	46	15	19	61	0,3	3,3	0,6
F2	Bh3	5,8	1,9	4,2	2,4	33	72	41	105	2,2	2,5	1,1
IB10	Bhs	23,0	2,7	7,3	5,2	12	32	23	44	2,7	1,9	0,4
IB13	Bh	13,3	2,6	3,7	6,5	20	28	49	48	1,4	1,0	0,5
P05	Bhs	14,4	8,2	5,2	2,6	57	36	18	93	0,6	5,2	0,9
P1	Bh	24,3	1,3	17,5	4,5	5	72	19	77	13,5	4,2	0,8
P2	Bh1	36,0	1,2	18,5	3,8	3	51	11	54	15,4	5,2	0,5
P3	Bh2	40,1	1,1	30,0	11,2	3	75	28	78	27,3	2,8	0,8
P7	Bh1	24,5	0,9	16,8	3,5	4	69	14	73	18,7	5,1	0,7
P10	Bh1	23,5	0,1	22,8	5,4	0	97	23	97	228,0	4,2	1,0
P16	Bsm	17,6	11,0	3,2	0,3	63	18	2	81	0,3	47,3	0,8
PR1	Bh2	7,1	4,4	1,4	1,5	62	20	21	82	0,3	3,9	0,8
PR2	Bh2	15,3	4,1	7,3	4,4	27	48	29	75	1,8	2,6	0,7
RO	Bhs1	10,6	2,9	2,0	3,3	27	19	31	46	0,7	1,5	0,5
RO	Bhs2	8,5	2,8	2,1	3,6	33	25	42	58	0,8	1,4	0,6
RO	Bhs3	5,6	1,1	2,0	0,7	20	36	13	56	1,8	4,4	0,6
RJ	Bh	25,2	1,1	20,5	1,8	4	81	7	85	18,6	12,0	0,9
RJ5	Bhj	12,6	6,9	1,8	1,4	55	14	11	69	0,3	6,2	0,7
SP	Bhsj2	17,1	2,6	14,4	0,1	15	84	1	99	5,5	170,0	1,0
TH04	Bhs	10,5	8,2	2,1	0,1	78	20	1	98	0,3	103,0	1,0
TS10	Bhs	20,6	2,1	14,1	0,1	10	68	0	78	6,7	162,0	0,8
Média		15,4	3,7	7,6	3,1	30	44	22	74	9,9	16,5	0,7
Desvio Padrão		7,9	2,8	6,9	2,2	22	24	14	17	34,0	38,5	0,2

¹COT = carbono orgânico total; C-FAF = carbono orgânico da fração ácidos fúlvicos; C-FAH = carbono orgânico da fração ácidos húmicos; C-HUM = carbono orgânico da fração humina; FAF, FAH, HUM e EA= percentual de cada fração em relação ao carbono orgânico total e extrato alcalino; relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM e C-EA/COT (C-EA=C-FAF+C-FAH).

Em outros estados brasileiros, como nos solos da região de Manaus, Camargo & Rodrigues (1979) observaram teores de COT entre 11,7 e 22,7 g kg⁻¹, enquanto

Mafrá et al. (2007) encontraram teores entre 11,0 e 43,0 g kg⁻¹ em solos na parte superior do Rio Negro. Em solos de tabuleiro na região norte do Espírito Santo e sul da Bahia foram observados teores entre 3,9 e 83,0 g kg⁻¹ (Embrapa, 1995) e entre 9,0 e 51,0 g kg⁻¹ (Moreau et al., 2006). Similaridade com os solos do Brasil foi observada em Ruanda (África), com teores entre 11,2 e 68,2 g kg⁻¹ (Van Ranst et al., 1997).

Em regiões de clima temperado também são observadas variações nos teores de COT em horizontes B espódico. Na Suécia, Gustafsson et al. (1999) verificaram teores entre 1,2 e 82,9 g kg⁻¹ e na República Tcheca, Bonifácio et al. (2006) entre 6,3 e 152,0 g kg⁻¹. Outros trabalhos como os de Karlton et al. (2000), Mokma et al. (2004), Schmidt et al. (2000); Vejre et al. (2003) na Finlândia, Alemanha e Dinamarca, respectivamente, observaram teores entre 0,5 e 41,5 g kg⁻¹. Nos Estados Unidos, Barret (1997) e Schaetzl (2002) no Estado de Michigan e Holzney et al. (1975) na costa do Estado na Carolina do Norte, quantificaram teores entre 0,7 e 26,2 g kg⁻¹.

Em virtude das peculiaridades entre os pedoambientes, os teores de carbono orgânico das substâncias húmicas também apresentaram ampla variação nesse estudo. O C-FAF variou de 0,1 a 11,6 g kg⁻¹, enquanto o C-FAH de 0,6 a 30,0 g kg⁻¹ e o C-HUM de 0,1 a 11,2 g kg⁻¹. Diferindo dos outros tipos de horizontes minerais, verificou-se no horizonte B espódico o predomínio das frações alcalino-solúveis, os ácidos húmicos (média de 44%), seguido pelos ácidos fúlvicos (média de 30%) (Tabela 17).

Distribuição semelhante foi observada em regiões altimontanas por Benites (2002) e Schaefer et al. (2002), com predomínio dos ácidos húmicos, com média em torno de 60%, seguido pelos ácidos fúlvicos, e na região norte do Rio de Janeiro por Gomes et al. (1998a), com predominância alternada entre as frações. No entanto, na região da Serra da Mantiqueira Benites (1998) observou padrão inverso, com maiores valores dos ácidos fúlvicos, seguidos dos ácidos húmicos. Diferentemente do observado nesse estudo, foi encontrado em solos da região norte do Rio de Janeiro por Benites et al. (2003b), o predomínio dos ácidos húmicos, com média de 58%, seguidos pela humina.

Para a relação C-FAH/C-FAF verificou-se uma ampla variação, com valores entre 0,2 e 228,0, sendo 28 horizontes com valores maiores que 1,0 (Tabela 17). Padrões semelhantes foram observados por Holzney et al. (1975) na costa do Estado na Carolina do Norte (USA), Benites (2002), Schaefer et al. (2002) em solos altimontanos, e Benites et al. (2003b) na região norte do Rio de Janeiro. Enquanto, Gomes et al. (1998a), na região norte do Rio de Janeiro, observaram distribuição equitativa entre valores menores e maiores que 1,0. Na região da Serra da Mantiqueira, Benites (1998) e na República Tcheca, Bonifácio et al. (2006) destacam o predomínio dos ácidos fúlvicos, identificado pelos valores menores que 1,0 da relação C-FAH/C-FAF.

Para a relação C-EA/C-HUM, os valores ficaram entre 1,0 e 170,0, sendo 41 valores maiores que 1,5 e 36 maiores que 2,0 (Tabela 17). Padrão semelhante foi observado por Gomes et al. (1998a), Benites (1998, 2002), Schaefer et al. (2002) e Benites et al. (2003b), sendo constatado o predomínio de valores maiores que 2,0. Segundo Benites et al. (2001 e 2003b), altos valores dessa relação podem ser analisados com indicativo da movimentação dos compostos alcalino-solúveis dentro do perfil de solo e identificando zonas de acúmulo de carbono orgânico.

Nas análises de correlação entre o COT e as substâncias húmicas com as propriedades químicas, destacam-se os valores entre o COT e C-FAH com pH (-0,51, -0,61), H⁺ (0,73 e 0,61), CTC (0,72 e 0,64) e C-FAH com Al³⁺ (0,52) (Tabela 18). Esses valores indicam que os ácidos húmicos têm participação efetiva na dinâmica desses solos. Como características das substâncias alcalino-solúveis, observa-se no padrão de dispersão da %FAF e %FAH em função do pH comportamento inverso entre essas frações, com a seguinte ordenação: para

valores de pH em torno de 4,7, tem-se predomínio dos ácidos húmicos, já acima desse valor predominam os ácidos fúlvicos (Figura 5).

Avaliando a dispersão dos ácidos húmicos de Espodossolos e Gleissolos em função do pH, Fontana et al. (2008a) observaram padrão semelhante, sendo atribuído os maiores valores da %FAH à precipitação em função da baixa solubilidade dos ácidos húmicos em baixos valores de pH. Essa observação é corroborada por Schnitzer (1986), onde o autor relata que os ácidos húmicos podem formar complexos insolúveis em valores de pH menores que 6,5 quando associados com colóides, possibilitando a imobilização e o acúmulo dessa fração.

Tabela 18. Correlação de Pearson entre COT e carbono orgânico das substâncias húmicas com as propriedades químicas dos horizontes B espódico (n = 45).

Propriedades	COT	C-FAF	C-FAH	C-HUM
pH (água)	-0,51*	0,36**	-0,61*	-0,10ns
SB (cmol _c kg ⁻¹)	-0,9ns	-0,13ns	0,01ns	-0,15ns
H ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0,73*	0,13ns	0,61*	0,25*
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	0,72*	0,04ns	0,64*	0,17ns
Al ³⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0,45*	-0,17ns	0,52*	-0,05ns
V (%)	-0,48*	-0,7ns	-0,38*	-0,23ns
Areia (g kg ⁻¹)	0,12ns	-0,05ns	0,12ns	-0,02ns
Silte (g kg ⁻¹)	-0,16ns	0,01ns	-0,09ns	-0,12ns
Argila (g kg ⁻¹)	0,04ns	0,13ns	-0,09ns	0,33*

* significativo a 5%; ns = não significativo; SB = soma de bases; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca de cátions; Al = alumínio; V% = saturação por bases.

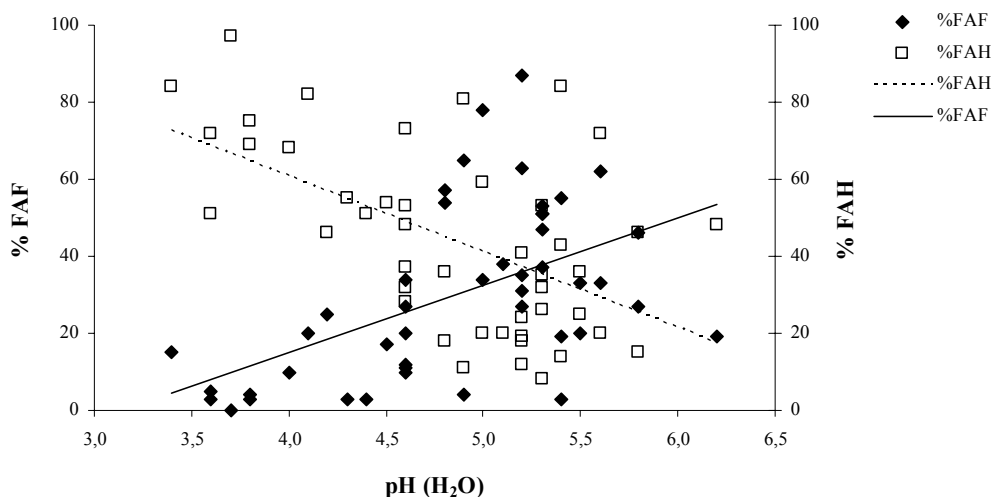


Figura 5. Diagrama de dispersão dos valores pH com a %FAF e %FAH.

4.1.2 Análise multivariada na avaliação dos horizontes diagnósticos

Por meio da análise da matriz de correlação de Pearson observou-se que algumas variáveis se correlacionaram, destacando-se as correlações positivas entre C-FAF, C-FAH e C-HUM, entre si, além da %FAH com %EA (0,80) e por outro lado, correlação negativa entre a %FAH com %HUM e entre a %HUM com %EA (0,78) (Tabela 19).

Tabela 19. Valores da correlação de Pearson entre as variáveis selecionadas.

Variáveis	C-FAF	C-FAH	C-HUM	%FAF	%FAH	%HUM	%EA	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM
C-FAF	1,00	0,65	0,63	-0,02	0,01	-0,16	0,00	-0,07	-0,06
C-FAH		1,00	0,79	-0,31	0,24	-0,22	0,01	0,11	-0,05
C-HUM			1,00	-0,35	-0,09	0,14	-0,29	0,01	-0,13
%FAF				1,00	-0,01	-0,38	0,59	-0,17	0,23
%FAH					1,00	-0,69	0,80	0,43	0,32
%HUM						1,00	-0,78	-0,17	-0,39
%EA							1,00	0,24	0,40
C-FAH/C-FAF								1,00	0,01
C-EA/C-HUM									1,00

*Valores em negrito indicam significância a 5% de probabilidade.

As variáveis anteriormente apresentadas, quando submetidas à análise de variáveis canônicas apresentaram nos dois primeiros eixos canônicos 94,8 % da variância total, sendo os eixos CAN1 e CAN2 responsáveis por 62,18% e 32,62% da variância acumulada, respectivamente. Esses eixos são representados pelos escores de cada horizonte (Figura 6) e pelos fatores de carga de cada variável (Figura 7).

Na Figura 6 é possível observar que três dos cinco tipos horizontes se separaram dos demais, a destacar: H hístico, A chernozêmico e B espódico.

Os horizontes H hístico são separados dos demais em função dos altos valores absolutos das substâncias húmicas (C-FAF, C-FAH e C-HUM). Esse padrão é decorrente da influência do material de origem (material orgânico), ou seja, dos maiores teores de COT (Embrapa, 2006).

Os horizontes A chernozêmico individualizam-se dos demais em função dos altos valores participativos da humina (%HUM), a qual é indicativa da elevada estabilidade com a matriz mineral deste solo, condicionada pela relação entre a matéria orgânica e os íons cálcio e/ou magnésio (Kononova, 1966; Duchaufour, 1983; Theng, 1979).

Os horizontes B espódico distinguem-se dos demais em função dos altos valores participativos dos ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e extrato alcalino (%FAF, %FAH e %EA) e qualitativos (C-FAH/C-FAF e C-EA/C-HUM). Essas frações se destacam pela importância na distinção desses solos em relação aos demais, principalmente, por ser indicativo da movimentação e acúmulo de carbono (Schaefer et al., 2002; Benites, 1998 e 2002) e apresenta relação com o processo pedogenético de podzolização (Benites et al., 2001, 2003b).

Os horizontes O hístico e A húmico localizam-se na posição intermediária, estando o primeiro entre o H hístico e o A chernozêmico e o segundo entre o A chernozêmico e o B espódico (Figura 6).

As diferenças observadas pela distribuição dos escores de cada horizonte nos dois primeiros eixos canônicos apresentados pelo diagrama da Figura 6, podem ser observadas também pela análise das distâncias de Mahalanobis (Tabela 20), a qual pode ser interpretada como um indicativo da probabilidade de semelhança entre os horizontes diagnósticos.

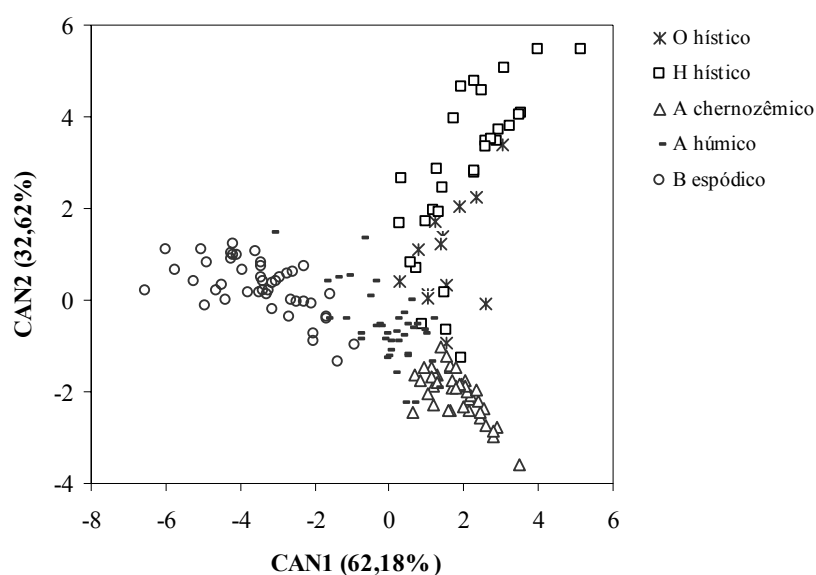


Figura 6. Dispersão dos escores dos horizontes diagnósticos nos dois primeiros eixos canônicos.

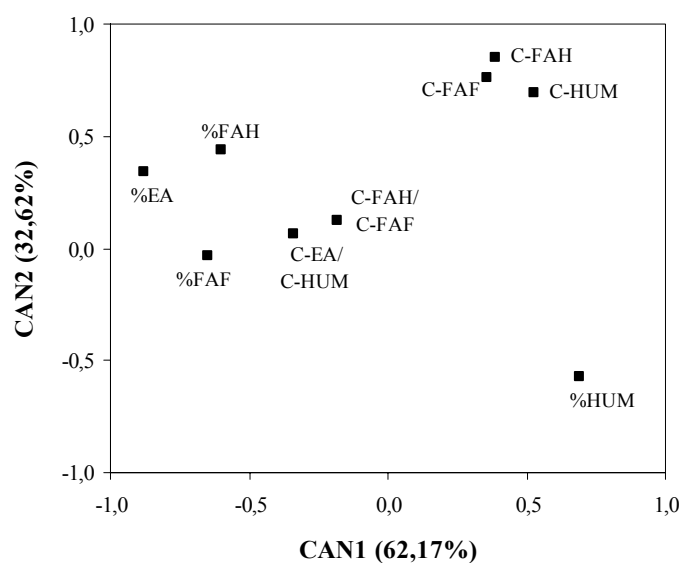


Figura 7. Dispersão dos coeficientes canônicos das variáveis estudadas.

Tabela 20. Probabilidade (%) de semelhança entre os horizontes diagnósticos pela distância de Mahalanobis.

Horizontes	O hístico	H hístico	A chernozêmico	A húmico	B espódico
O hístico	100,0	0,01	0,01	0,01	0,01
H hístico		100,0	0,01	0,01	0,01
A chernozêmico			100,0	0,01	0,01
A húmico				100,0	0,01
B espódico					100,0

4.1.3 Comparação das substâncias húmicas entre os horizontes diagnósticos

Na Tabela 21 apresentam-se os valores médios e o desvio padrão da média (entre parênteses) das porcentagens das substâncias húmicas e das relações nos diferentes tipos de horizontes diagnósticos. Na Tabela 22 é apresentada uma síntese do comportamento das substâncias húmicas por meio da comparação direta, ou seja, todos os valores divididos pelo menor. Essa avaliação teve como intenção resumir as informações observadas pelo fracionamento quantitativo das substâncias húmicas dentro de cada horizonte diagnóstico, com a finalidade de apresentar sugestões para a evolução do SiBCS, principalmente nos níveis de família e série (5º e 6º níveis categóricos).

Em síntese, os resultados demonstram comportamentos diferenciados para a distribuição das substâncias húmicas, o que indica que esses padrões podem ser utilizadas como atributo para separar os horizontes diagnósticos, servir para identificar diferentes pedoambientes e para identificar classes de classificação, como indicado pela variabilidade dos valores do desvio padrão (interesse pela maior diferença) (Tabela 21), como destacados nos trabalhos de Valladares et al. (2003) e Fontana et al. (2008ab).

Tabela 21. Valores médios e desvio padrão da média (entre parênteses) do COT, substâncias húmicas e das relações.

Horizontes	COT	C-FAF	C-FAH	C-HUM	%FAF	%FAH	%HUM	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM
O hístico	133,0 (42,4)	17,1 (9,8)	27,3 (18,8)	72,5 (32,5)	13 (6)	19 (10)	53 (16)	2,0 (1,7)	0,7 (0,3)
H hístico	292,3 (157,1)	15,8 (8,0)	82,8 (45,8)	113,1 (77,5)	6 (3)	29 (13)	39 (16)	5,6 (3,4)	1,3 (1,4)
A chernozêmico	28,1 (15,8)	2,0 (0,9)	2,1 (1,7)	19,4 (10,5)	9 (4)	7 (5)	71 (10)	0,9 (0,6)	0,2 (0,1)
A húmico	35,4 (18,0)	5,4 (3,1)	8,5 (7,4)	15,8 (8,9)	17 (6)	22 (13)	47 (13)	1,7 (1,6)	1,0 (1,0)
B espódico	15,4 (7,9)	3,7 (2,8)	7,6 (6,9)	3,1 (2,2)	30 (22)	44 (24)	22 (14)	9,9 (34)	16,5 (38,5)

Tabela 22. Comparação entre os horizontes diagnósticos das porcentagens das substâncias húmicas e das relações.

Horizontes	%FAF	%FAH	%HUM	C-FAH/C-FAF	C-EA/C-HUM
O hístico	+	++	++	+	++
H hístico	-	+++	-	+++	+++
A chernozêmico	-	-	+++	-	-
A húmico	+	++	+	-	+++
B espódico	+++	+++	-	+++	+++

Baixo = - 1 < 2 (Razão entre todos os valores pelo menor valor)
 Médio = + 2 < 3
 Alto = ++ 3 < 4
 Muito Alto = +++ ≥ 4

Com base na avaliação da distribuição das substâncias húmicas apresenta-se a seguinte proposta de características diferenciais para o SiBCS:

- Matéria Orgânica Estável (horizontes minerais superficiais) - C-EA/C-HUM ($\leq 0,5$);
- Matéria Orgânica Iluvial (horizontes minerais subsuperficiais) - C-EA/C-HUM ($\geq 2,0$); e
- Potencial de Lixiviação (sistema ou solo) - C-FAH/C-FAF e C-EA/C-HUM ($\geq 1,0$).

4.2 Utilização das Substâncias Húmicas na Classificação dos Horizontes Diagnósticos

Poucos trabalhos tem proposto o uso das substâncias húmicas na classificação de solos, a destacar a proposta de Lobada (1965), com a relação C-FAH/C-FAF (índice diagnóstico) para a classificação de diferentes solos. Porém, não houve continuidade ao longo do tempo nas pesquisas em ciência do solo com esse tema.

No entanto, trabalhos desenvolvidos recentemente no Brasil procuraram estabelecer propriedades relacionadas a substâncias húmicas que poderiam ser utilizadas na separação de horizontes (atributo diagnóstico), ou mesmo no estabelecimento de relações como as propriedades que conotam fertilidade do solo.

Fontana et al. (2008a) relatam que a distribuição das substâncias húmicas pode ser usada como parâmetro para o entendimento dos processos pedogenéticos e para a caracterização de solos no nível de ordens e de horizontes diagnósticos segundo o SiBCS. Nesse sentido, Valladares et al. (2003) destacaram a utilização das substâncias húmicas para a ordem dos Organossolos como atributo diagnóstico, ou seja, uma característica diferencial para os níveis de família e série (5º e 6º nível categórico), onde haveria uma subdivisão de classes com base nos teores de carbono das frações ácidos fúlvicos (C-FAF) e ácidos húmicos (C-FAH) e na relação entre o carbono do extrato alcalino (C-EA) pela humina (C-EA/C-HUM), sendo apresentada na 2ª edição do SiBCS (Embrapa, 2006).

Estudando horizontes diagnósticos, Fontana et al. (2008b) relataram que o uso das variáveis relacionadas à distribuição das substâncias húmicas, associado à avaliação por análises estatísticas multivariadas, pode contribuir para a separação de diferentes horizontes diagnósticos, principalmente os horizontes O hístico, A chernozêmico e B espódico.

Para o estabelecimento das classes apresentadas a seguir foram selecionadas algumas variáveis a partir de resultados da distribuição das substâncias húmicas (C-FAF, C-FAH, C-HUM, %FAF, %FAH, %HUM, %EA, C-FAH/C-FAF e C-EA/C-HUM) que se destacaram pela magnitude e/ou participação dentro de cada tipo de horizonte diagnóstico. Os valores das classes foram estabelecidos com base nas medidas de tendência central (média ou mediana) e/ou na distribuição de frequências (intervalo com maior frequência e média dos intervalos de maior frequência).

Para validação, foi efetuada a classificação proposta nos horizontes estudados e realizada a comparação dos dados das propriedades químicas (pH, SB, H^+ , CTC, Al^{3+} e V%) das classes formadas, a fim de analisar a capacidade de formação de grupos distintos. Quando os dados atendiam as premissas de homogeneidade das variâncias e distribuição normal dos erros (distribuição normal dos dados) foi realizada análise paramétrica (análise de variância e avaliação do teste F), com comparações feitas pelos valores médios e quando não atendidas as premissas, efetuou-se a análise não paramétrica de Mann-Whitney, com comparações feitas pelos valores da mediana.

a) Horizontes O hístico

As avaliações das amostras desse tipo de horizonte possibilitaram o estabelecimento de classes com base em duas variáveis, não sendo limitada pela pequena quantidade de exemplares disponibilizados para a realização das análises (Tabela 23).

Tabela 23. Proposta de utilização das substâncias húmicas para a classificação de horizontes O hístico.

Variável	Valor	Classificação
C-FAH/C-FAF	$\leq 2,0$	fulvico-húmico
	$> 2,0$	hiperhúmico

Pela análise entre as classes fulvico-húmico e hiperhúmico, verifica-se que apenas entre os valores de pH, H^+ e CTC as diferenças foram significativas (Tabela 24). Os valores de pH foram maiores na classe fulvo-húmico, enquanto os valores de H^+ e CTC foram maiores na classe hiperhúmico.

Tabela 24. Comparações entre médias¹ das propriedades químicas a partir da classificação proposta pela relação C-FAH/C-FAF nos horizontes O hístico.

Propriedades	Teste utilizado	Fulvico- Húmico (n = 9)	Hiperhúmico (n = 4)
pH (água)	F ²	5,4 a	4,1 b
SB (cmol _c kg ⁻¹)	Mann-Whitney	2,10 a	3,00 a
H^+ (cmol _c kg ⁻¹)	F	22,1 b	42,4 a
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	F ²	36,10 b	49,40 a
Al ³⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	F	1,8 a	3,9 a
V (%)	Mann-Whitney	8 a	6 a

¹Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente a 5%.

²Significativo a 10%.

b) Horizontes H hístico

Para os horizontes H hísticos, além das propostas já estabelecidas por Valladares et al. (2003), observa-se uma nova possibilidade de separação de classes com o uso da relação C-FAH/C-FAF (Tabela 25).

Tabela 25. Proposta de utilização das substâncias húmicas para a classificação de horizontes H hístico.

Variável	Valor	Classificação
C-FAH/C-FAF	≤ 5,0	fulvico-húmico
	> 5,0	hiperhúmico

Com base nas análises estatísticas realizadas (Tabela 26), verificam-se diferenças significativas entre as propriedades químicas, exceto, para a SB. Os menores valores de pH e V% foram observados na classe hiperhúmico, enquanto, os valores de H^+ , CTC e Al³⁺ foram menores na classe fulvico-húmico. Os menores valores de pH na classe hiperhúmico refletem a participação dos solos com tiomorfismo na classe dos Organossolos, assim como, a sua maior acidez potencial. Tais resultados indicam que os solos fulvico-húmico tendem a apresentar maior fertilidade natural. Valladares et al. (2003) observaram padrão semelhante em relação à presença de horizontes tiomórficos na classe húmico (C-FAH > 90 g kg⁻¹) da proposta de classificação com base nas substâncias húmicas para Organossolos.

Tabela 26. Comparações entre médias¹ das propriedades químicas a partir da classificação proposta pela relação C-FAH/C-FAF nos horizontes H hístico.

Propriedades	Teste utilizado	Fúlvico- Húmico (n = 17)	Hiperhúmico (n = 13)
pH (água)	F	5,1 a	3,9 b
SB (cmol _c kg ⁻¹)	Mann-Whitney	17,00 a	7,90 a
H ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	F	22,2 b	47,9 a
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	F ²	44,10 b	59,30 a
Al ³⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	F	1,1 b	2,6 a
V (%)	F	43 a	17 b

¹Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente a 5%.

²Significativo a 10%.

c) Horizontes A chernozêmico

Para esses horizontes foram estabelecidas classes com base em duas variáveis, sendo uma já apresentada como proposta por Lobada (1965), a relação C-FAH/C-FAF, que nesse estudo apresentou valor inferior ao apresentado pelo autor citado anteriormente, que era de > 1,0 para solos de estepes (Chernossolos) da Ásia Ocidental (Tabela 27).

Tabela 27. Proposta de utilização das substâncias húmicas para a classificação de horizontes A chernozêmico.

Variável	Valor	Classificação
C-HUM	≤ 20,0	hipohumina
	> 20,0	humina
C-FAH/C-FAF	≤ 0,8	fúlvico
	> 0,8	húmico

Pela comparação entre as classes hipohumina e humina, verificou-se que apenas entre os valores de SB e CTC as diferenças foram significativas (Tabela 28). Os valores de SB e CTC foram maiores na classe humina, refletindo a importância e relação das bases trocáveis como agente potencializador da estabilidade entre a fração orgânica e a matriz mineral desses solos. Apesar dessa classe apresentar diferenças somente em duas propriedades químicas, ressalva-se a importância da separação desses horizontes, uma vez que, as propriedades então diferenciadas apresentam influência marcante na fertilidade desses solos.

Na comparação entre as classes fúlvico e húmico, verificam-se diferenças significativas entre os valores de pH, H⁺ e V% (Tabela 28). Os valores de pH foram maiores na classe fúlvico, refletindo solos com menor acidez potencial, como evidenciado pelos menores valores de H⁺.

Tabela 28. Comparações entre médias¹ das propriedades químicas a partir da classificação proposta pelo C-HUM e a relação C-FAH/C-FAF nos horizontes A chernozêmico.

Propriedades	Teste utilizado	Hipohumina (n = 25)	Humina (n = 17)
pH (água)	F	7,0 a	7,2 a
SB (cmol _c kg ⁻¹)	F	15,70 b	23,80 a
H ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	F	2,0 a	2,7 a
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	F	17,70 b	26,80 a
V (%)	F	86 a	88 a

Propriedades	Teste utilizado	Fúlvico (n = 22)	Húmico (n = 20)
pH (água)	F	7,3 a	6,8 b
SB (cmol _c kg ⁻¹)	F	20,00 a	17,80 a
H ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	F	1,7 b	2,9 a
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	F	21,70 a	21,00 a
V (%)	F	90 a	83 b

¹Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente a 5%.

d) Horizontes A húmico

Nesses horizontes, foram estabelecidas classes com base em duas variáveis (Tabela 29). O estabelecimento de classes apresentou-se um tanto quanto facilitado, uma vez que o horizonte A húmico pode ocorrer em diferentes ambientes, o que aumenta a variabilidade dos dados entre os diversos perfis de solo e amostras coletados e analisados.

Tabela 29. Proposta de utilização das substâncias húmicas para a classificação de horizontes A húmico.

Variável	Valor	Classificação
C-FAH	≤ 6,0	hipohúmico
	> 6,0	húmico
C-HUM	≤ 15,0	hipohumina
	> 15,0	humina

Pela análise entre as classes hipohúmico e húmico e hipohumina e humina, verificaram-se diferenças significativas entre os H⁺, CTC e Al³⁺ (Tabela 30). Para ambas as propriedades os maiores valores ocorreram na classe húmico, refletindo a importância e relação entre os ácidos húmicos com a acidez potencial e capacidade de troca catiônica. Apesar dessa classe apresentar diferenças somente em três propriedades químicas, ressalva-se a importância da separação desses horizontes, uma vez que, as propriedades então diferenciadas apresentam influência marcante na fertilidade dos solos.

Tabela 30. Comparações entre médias¹ das propriedades químicas a partir da classificação proposta pelo C-FAH e C-HUM nos horizontes A húmico.

Propriedades	Teste utilizado	Hipohúmico (n = 18)	Húmico (n = 21)
pH (água)	F	4,8 a	4,8 a
SB (cmol _c kg ⁻¹)	F	1,55a	3,10 a
H ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	Mann-Whitney	7,1 b	15,6 a
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	Mann-Whitney	9,80 b	21,40 a
Al ³⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	F ²	1,7 b	2,9 a
V (%)	F	15 a	13 a

Propriedades	Teste utilizado	Hipohumina (n = 23)	Humina (n = 16)
pH (água)	F	4,8 a	4,8 a
SB (cmol _c kg ⁻¹)	F ²	1,00 a	1,60 a
H ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	Mann-Whitney	8,8 b	16,0 a
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	Mann-Whitney	13,70 b	27,00 a
Al ³⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	F ²	1,9 b	3,0 a
V (%)	F	13 a	17 a

¹Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente a 5%.

²Significativo a 10%.

e) Horizontes B espódico

Para esses horizontes, foram selecionadas três variáveis para o estabelecimento das classes (Tabela 31). Como o acúmulo de matéria orgânica iluvial em subsuperfície é a principal característica diagnóstica desses horizontes, a proposta destacou principalmente a participação das frações alcalino-solúveis, reafirmando a importância dessas variáveis na sua formação.

Tabela 31. Proposta de utilização das substâncias húmicas para a classificação de horizontes B espódico.

Variável	Valor	Classificação
C-FAH	≤ 4,5	hipohúmico
	> 4,5	húmico
C-FAH/C-FAF	≤ 2,0	fulvico-húmico
	> 2,0	hiperhúmico
C-EA/C-HUM	≤ 3,5	hipoalcalino-solúvel
	> 3,5	alcalino-solúvel

Pela análise entre as classes hipohúmico e húmico, não foram verificadas diferenças estatísticas apenas para os valores da SB (Tabela 32). Os maiores valores de pH foram observados na classe hipohúmico, indicando a menor influência da acidez potencial, uma vez que nesses observaram-se os menores valores de H⁺ e Al³⁺. Os maiores valores da CTC foram encontrados na classe húmico, indicando a participação dos ácidos húmicos como contribuintes de cargas negativas.

Nas classes fulvico-húmico e hiperhúmico, foram observadas diferenças significativas entre os valores de pH, CTC e Al³⁺ (Tabela 32). Os maiores valores de pH foram verificados

na classe fulvico-húmico, indicando, assim como na classe anterior, a menor influência da acidez potencial e, nesse caso, a do Al^{3+} .

Nas classes hipoalcalino-solúvel e alcalino-solúvel, não foram observadas diferenças entre os valores da SB e V% (Tabela 32). Os maiores valores de pH foram observados na classe hipoalcalino-solúvel, indicando, como nas classes anteriores, a menor influência da acidez potencial.

Tabela 32. Comparações entre médias¹ das propriedades químicas a partir da classificação proposta pela C-FAH, relação C-FAH/C-FAF e C-EA/C-HUM nos horizontes B espódico.

Propriedades	Teste utilizado	Hipohúmico (n = 22)	Húmico (n = 23)
pH (água)	Mann-Whitney	5,2 a	4,6 b
SB ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F	1,30 a	1,10 a
H^+ ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F	7,0 b	11,4 a
CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F	9,10 b	14,90 a
Al^{3+} ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	Mann-Whitney	0,7 b	1,9 a
V (%)	Mann-Whitney	14 a	7 b
Propriedades	Teste utilizado	Fulvico-húmico (n = 26)	Hiperhúmico (n = 19)
pH (água)	Mann-Whitney	5,2 a	4,4 b
SB ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F	1,30 a	1,20 a
H^+ ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F	8,3 a	10,6 a
CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F	10,60 b	14,20 a
Al^{3+} ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F	1,0 b	2,4 a
V (%)	F ²	15 a	9 a
Propriedades	Teste utilizado	Hipoalcalino-solúvel (n = 22)	Alcalino-solúvel (n = 23)
pH (água)	F	5,1 a	4,6b
SB ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F	1,20 a	1,20 a
H^+ ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F ²	8,0 b	10,5 a
CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	F	10,20 b	13,90 a
Al^{3+} ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	Mann-Whitney	1,0 b	1,8 a
V (%)	F	14 a	11 a

¹Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente a 5%.

²Significativo a 10%.

4.3 Avaliação Espectroscópica do Visível dos Ácidos Húmicos

Os valores da relação E_4/E_6 dos ácidos húmicos (AH) variaram entre 3,6 e 8,8 e da relação E_4/E_6 do EA entre 2,9 e 9,4. Para ambas as relações os menores valores foram observados no solo SP1 Ap (A húmico) e maiores no solo RJ5 Bhj (B espódico) (Tabela 33). Pela análise de variância e o teste de médias não foi observada diferença significativa entre os horizontes diagnósticos para os valores da relação E_4/E_6 dos AH e do EA, indicando não ser possível identificar diferenças entre os distintos horizontes por meio do espectro do visível.

De maneira geral, houve leve predomínio dos valores menores que 5,0 e menor amplitude entre os valores dos horizontes A húmico e maior no B espódico, para ambas as relações. Em cada tipo de horizonte diagnóstico observou-se valores maiores e menores que 5,0, exceto para o A húmico, onde todos os valores foram menores que 5,0 para ambas as

relações (Tabela 33). Para Kononova (1966) os AH apresentam valores da relação E_4/E_6 menores que 5,0, enquanto, os ácidos fúlvicos (AF) têm valores entre 6,0 e 8,5, sendo para AH valores de 3,5 (A chernozêmico) a 5,0 (B espódico) e para os AF de 6,0 a 8,5, para os mesmos horizontes.

Em estudos com horizontes H hístico de solos da região de Everglades na Flórida, Volk & Schnitzer (1973) observaram AH com valores da relação E_4/E_6 entre 4,4 e 6,3. Já Gondar et al. (2005), no noroeste da Espanha, encontraram valores entre 3,8 e 5,9, sendo os menores para horizonte sáprico e maiores para horizonte fíbrico. No Brasil, Couto & Resende (1985) relatam, em H hístico do sudoeste da Bahia, semelhança de resultados com valores entre 3,3 e 7,7, enquanto nas regiões rupestres Serra da Mantiqueira e do Espinhaço, Benites (2002) observou em O e H históricos valores em torno de 4,7, e para horizontes A húmico em torno de 5,4. Para AH de O hístico da região dos Alpes da República Tcheca, Bonifacio et al. (2006) encontraram valores entre 2,5 a 7,4 (maioria < 5,0).

Tabela 33. Características dos horizontes e valores da relação E_4/E_6 dos AH¹ e do EA¹.

Perfil	Horizonte	Uso Atual / Vegetação Original	Características	Drenagem	E_4/E_6 (AH)	E_4/E_6 (EA)
O hístico						
CD6	O	Rupestre	Altimontano / Sáprico	Moderadamente drenado	4,3	4,1
PR3	O	Floresta Subtropical Perenifólia	Altimontano / Hêmico	Bem drenado	6,5	6,0
RS2	O	Pastagem / Floresta Araucária	Altimontano / Sáprico	Moderadamente drenado	4,1	4,8
H hístico						
BA2	Hdj	Capoeira/ Floresta Tropical Hidrófila de Várzea	Litorâneo/Tiomórfico / Sáprico	Mal drenado	4,3	4,5
RS1	Hdp	Pastagem / Floresta Araucária	Interior / Sáprico	Imperfeitamente drenado	3,9	3,6
SC1	H1	Pastagem / Floresta Tropical Hidrófila de Várzea	Litorâneo / Hêmico	Mal drenado	6,7	5,7
A chernozêmico						
MS1	A1	Capim / Floresta Tropical Hidrófila de Várzea	Raso (rocha)	Imperfeitamente drenado	5,8	3,2
PF6	Ap	Pastagem/ Floresta Tropical Subcaducifólia	Profundo	Bem drenado	5,6	3,3
RJ2	Ap	Pastagem / Floresta Tropical Caducifólia	Raso (rocha)	Moderadamente drenado	4,9	6,5
A húmico						
BA1	A1	Samambaia/ Floresta Tropical Hidrófila de Várzea	Litorâneo	Mal drenado	4,2	3,1
RS2	A	Pastagem / Floresta Araucária	Altimontano / Horizonte O hístico acima	Moderadamente drenado	4,2	3,2
SP1	Ap	Capim / Floresta Tropical Hidrófila de Várzea	Degradação de H hístico	Mal drenado	3,6	2,9
B espódico						
P3	Bh2	Restinga	Marinho	Moderadamente drenado	5,9	5,5
PR2	Bh2	Restinga	Marinho	Mal drenado	3,8	3,2
RJ5	Bhj	Restinga	Marinho/Tiomórfico	Mal drenado	8,8	9,4

¹ AH = ácido húmicos purificados; EA = extrato alcalino (ácidos fúlvicos + ácidos húmicos).

² Cor = cor do solo úmida.

Em solos com A chernozêmico dos Pampas Argentinos, Martin-Neto et al. (1998) observaram valores bem menores, variando entre 2,3 e 3,9. Para A húmico, Benites (2002) relatou valores em torno de 5,4. Em B espódico, Bonifacio et al. (2006) encontraram valores entre 2,3 e 4,9, assim como Benites (2002), com valores em torno de 4,1, enquanto, Mafra et al. (2007) na região do Rio Negro (Amazônia), observaram valores em torno de 10,0.

Em relação ao padrão dos diferentes horizontes, observa-se que os AH dos horizontes A chernozêmicos não seguiram a tendência de valores menores que 5,0, os quais são observados de maneira geral em solos de clima temperado e sob cobertura de gramíneas (pradarias) com intensa renovação do sistema radicular. Para solos de clima subtropical e tropical os valores da relação E_4/E_6 dos ácidos húmicos podem ser tanto menores que 3,5, quanto maiores que 5,0, uma vez que podem ocorrer desde regiões com gramíneas até sob florestas, o que permite serem identificados AHs com características heterogêneas. Nesse sentido, encontra-se AHs com características mais próximas aos AFs, presença de compostos orgânicos mais simples, devido à proteção da matéria orgânica pela interação e estabilização dessa com a argila de alta atividade da maioria dos solos com A chernozêmico, retardando a humificação.

A variabilidade entre os valores da relação E_4/E_6 e a ausência de padrão para os AH estão relacionadas aos diferentes tipos de vegetação e a composição da matéria orgânica, mesmo dentro do mesmo tipo de horizonte diagnóstico. Essas variações também podem ser atribuídas ao ambiente de formação, principalmente presença de hidromorfismo, oligotrofismo e presença de argilo-minerais do tipo 2:1, que preservam o material vegetal com maior quantidade de grupos alifáticos ou influenciam seletivamente na deposição e acumulação da matéria orgânica, como pode ser observado na caracterização dos solos na Tabela 33.

Analisando o diagrama de dispersão entre os valores da relação E_4/E_6 dos AH com os valores do EA, observa-se ajuste linear com $R^2 = 0,64$ e correlação positiva de 0,80 ($p < 0,001$) (Figura 8), indicando correspondência entre os espectros e possibilidade de inferência dos AH a partir do EA, além da influência dos AH nos espectros do EA.

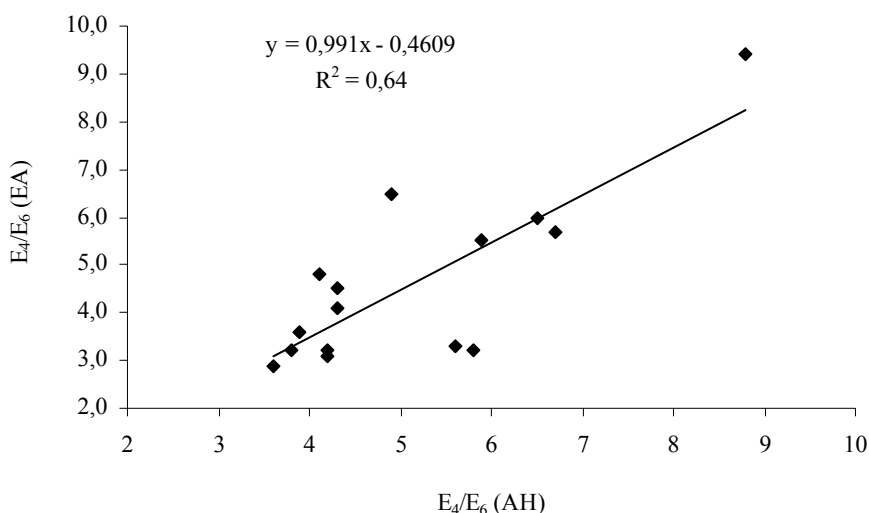


Figura 8. Diagrama de dispersão dos valores da relação E_4/E_6 dos AH com as do do EA.

4.4 Avaliação Espectroscópica do Infravermelho dos Ácidos Húmicos

Para essa análise foram obtidos espectros dos AH no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} de comprimento de onda (Figuras 9 e 10), com destaque para melhor avaliação na região conhecida como impressão digital, correspondente a 1800 a 1000 cm^{-1} (Figuras 11 e 12).

Os espectros do infravermelho (IV) apresentam feições típicas de AH de solos, sendo verificada para a maioria dos espectros variações apenas na faixa de absorção e com algumas outras diferenças, as quais serão destacadas em função das bandas, conforme as diferentes bandas de absorção da Tabela 3, pg.12, e comparações com trabalhos já realizados.

A comparação feita pelo grau de humificação tem como base a presença e/ou ausência de compostos como amidas ($1660-1630$ e $1545-1505\text{ cm}^{-1}$), polissacarídeos ($1080-1040\text{ cm}^{-1}$) e aromático ($1620-1600\text{ cm}^{-1}$). O que é possível, principalmente, uma vez aceita como regra geral que a humificação compreende a transformação de compostos com morfologia conhecida e identificável (carboidratos, proteínas, lignina, principalmente) em compostos húmicos amorfos (substâncias húmicas) de maior estabilidade (Zech et al., 1997).

Os espectros dos AH dos horizontes O hístico apresentaram como principais variações no solo PR3 a ausência de bandas entre $2860-2840\text{ cm}^{-1}$ e $1620-1600\text{ cm}^{-1}$ e presença de banda muito forte em $1660-1630\text{ cm}^{-1}$, além de maior quantidade em $3100-3030$ e $1080-1040\text{ cm}^{-1}$. Já no solo CD6 houve ausência de bandas entre $1660-1630\text{ cm}^{-1}$, indicando ligeiro aumento do grau de humificação. Os solos obedeceram a seguinte ordem $\text{CD6} > \text{RS2} > \text{PR3}$ (hêmico) (Figuras 9 e 10).

Bonifacio et al. (2006), em AH de O hístico da República Tcheca, observaram como características diferenciais bandas fracas em 2900 , 2850 , 1545 e $1080-1040\text{ cm}^{-1}$ nos horizontes superficiais, que aumentavam de intensidade em profundidade. Os autores observaram que a banda em 1720 cm^{-1} era forte em superfície e diminuía de intensidade em profundidade, caracterizando zonas de maior e menor favorecimento da decomposição e humificação.

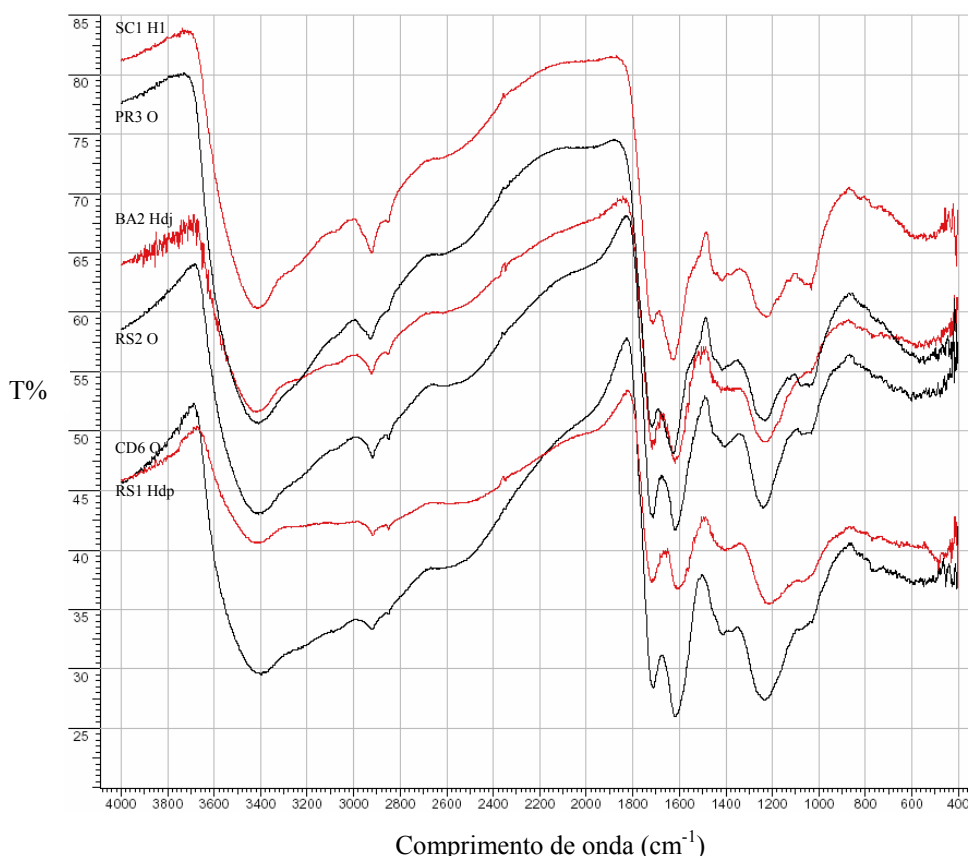


Figura 9. Espectros dos AH da região do IV para os horizontes O e H hístico. As cores das linhas indicam: preta = O hístico e, vermelha = H hístico.

Nos AH de H hístico, destaca-se a presença nos solos BA2 (principalmente) e RS1 de mais bandas entre $3100-3030$, $1660-1630$ e $1545-1505\text{ cm}^{-1}$, e no solo RS1 de bandas entre $1080-1040\text{ cm}^{-1}$, o que sugere o aumento do grau de humificação na seguinte ordem $\text{SC1} > \text{RS1} > \text{BA2}$ (Figuras 9 e 10). A presença de bandas a mais no solo RS1 pode ser devida à natureza inicial do material orgânico, oriunda da floresta de araucária, cuja presença de

acículas na serapilheira promove maior resistência quanto a decomposição, enquanto no BA2 está relacionado ao ambiente tiomórfico que desfavorece a decomposição e a humificação.

No Noroeste da Espanha, Gondar et al. (2005) não observaram diferenças significativas entre os espectros de AH de horizontes sáprico e fibrício, assim como Deport et al. (2006) entre solos básico e ácido na França, Couto & Resende (1985) em solos do Sudoeste da Bahia e González-Perez et al. (2008) em solo da região litorânea de São Paulo, tendo como características comuns a ausência de bandas em 1660-1630, 1545-1505 e 1080-1040 cm^{-1} , compostos amídicos e polissacarídeos. A influência de ambiente desfavorável para a decomposição e humificação foi observada em perfil de solo na região dos Everglades por Volk & Schnitzer (1973), sendo encontrado em profundidade AH com características mais alifáticas.

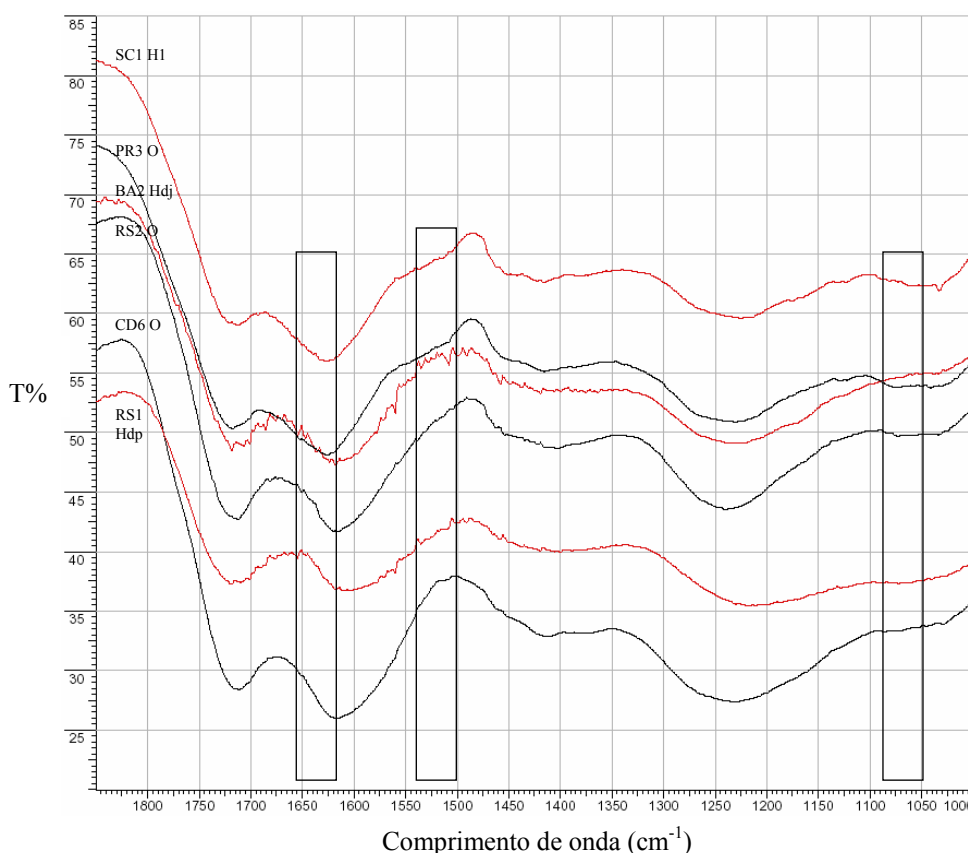


Figura 10. Detalhe dos espectros (1800-1000 cm^{-1}) dos AH da região do IV para os horizontes O e H hístico. As cores das linhas indicam: preta = O hístico e, vermelha = H hístico.

Nos AH dos horizontes A chernozêmicos destaca-se a ausência no solo PF6 de banda entre 1660-1630 cm^{-1} e bandas com menor intensidade entre 1080-1040 cm^{-1} , enquanto no solo MS1 tem-se maior quantidade de bandas entre 1545-1505 e 1080-1040 cm^{-1} , e no RJ2, maior quantidade de bandas entre 1660-1630 cm^{-1} , estabelecendo a seguinte ordem de grau de humificação PF6 > RJ2 > MS1 (Figuras 11 e 12). Destaca-se que o perfil PF6 apresenta maior grau de desenvolvimento pedogenético, com horizontes A1 e A2 espessos (total > 70 cm) em relação ao RJ2 e MS1, os quais apresentam apenas sequência de horizontes A, C.

Stevenson & Goh (1971) e Yonebayashi & Hattori (1989) em solos de diferentes regiões, Chen & Pawluk (1995) no Canadá e Dick et al. (2003) no sul do Brasil observaram poucas bandas entre 1660-1630, 1545-1505 e 1080-1040 cm^{-1} , as quais indicam a presença de

compostos amídicos e polissacarídeos, assim como Kononova (1982) em solo da Rússia e Barancikova et al. (1997) em solos da Eslováquia, com diferencial de ausência e/ou banda fraca entre 1620-1600 cm^{-1} . No entanto, Senesi et al. (1989) e IHSS (“standard”) (<http://ihss.gatech.edu/ihss2/spectra.html>) destacam também a presença de bandas em 1073 cm^{-1} , indicando a presença de polissacarídeos.

Nos AH dos horizontes A húmicos houve certa correspondência entre as bandas dos diferentes solos, com apenas maior quantidade e intensidade das bandas entre 1545-1505 cm^{-1} no BA1, com a seguinte ordem de humificação $\text{RS2} = \text{SP1} > \text{BA1}$ (Figuras 11 e 12). Em AH de horizonte A húmico de solo do Canadá, Chen & Pawluk (1995), observaram como diferencial a ausência de bandas entre 1545-1505 cm^{-1} (grupamentos amídicos).

Para os AH dos horizontes B espódicos, o perfil P3 apresentou ausência de bandas entre 1660-1630 e 1080-1040 cm^{-1} , enquanto o RJ5 apresentou menor intensidade em todas as bandas presentes, com a seguinte ordem de grau de humificação $\text{P3} > \text{PR2} = \text{RJ5}$. Stevenson & Goh (1971) observaram mais bandas em torno de 2850 cm^{-1} (fraca) e 1540 e 1080 cm^{-1} , sendo essas últimas bandas indicativas da presença de compostos amídicos e de polissacarídeos.

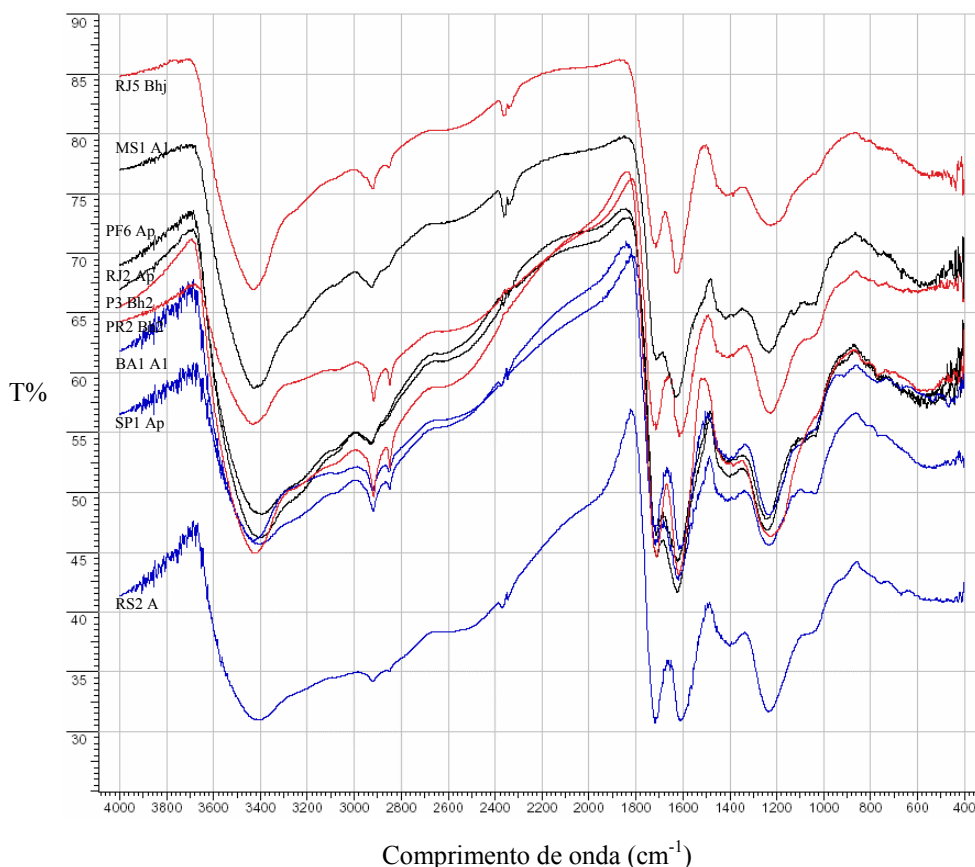


Figura 11. Espectros dos AH da região do IV para os horizontes A chernozêmico, A húmico e B espódico. As cores das linhas indicam: preta = A chernozêmico, azul = A húmico e, vermelha = B espódico.

Bonifacio et al. (2006), em solos na República Tcheca, observaram como diferencial que as bandas em 2900, 2850 e 1545 cm^{-1} aumentavam de intensidade em profundidade. Benites et al. (1999), em solo da região serrana de Minas Gerais, e Mafra et al. (2007), na região do Rio Negro (Amazônia), observaram como característica diferencial a ausência de bandas entre 1545-1505 e 1080-1040 cm^{-1} . González-Perez et al. (2008), em solos do litoral

de São Paulo, observaram como diferencial entre os AH de perfis de solo o aumento da intensidade da banda em 2925 cm^{-1} com o aumento da profundidade.

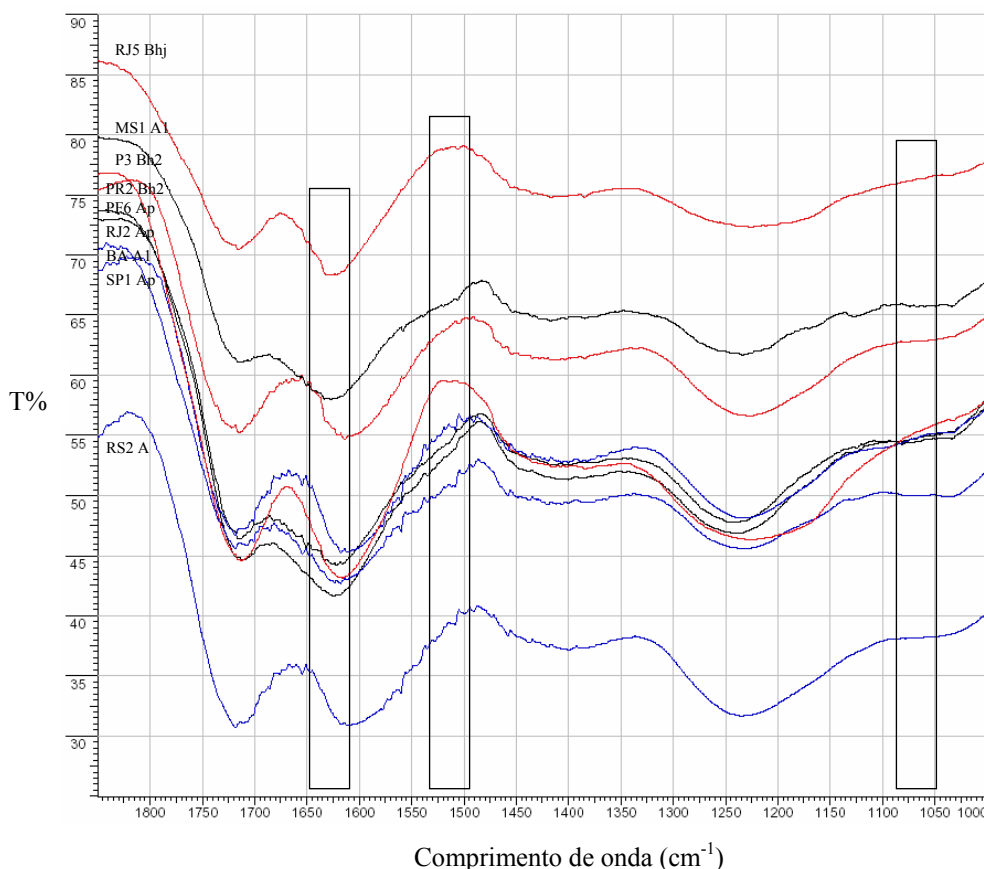


Figura 12. Detalhe dos espectros ($1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) dos AH da região do IV para os horizontes A chernozêmico, A húmico e B espódico. As cores das linhas indicam: preta = A chernozêmico, azul = A húmico e, vermelha = B espódico.

Analisando os espectros em conjunto, não foi possível observar padrões distintos, apontando limitações dessa técnica para detectar diferenças entre os AH dos diferentes solos. Essa observação é corroborada com o exposto por Shnitzer & Khan (1972) e Kononova (1982), onde, de maneira geral, os espectros do IV das substâncias húmicas de diversas origens são similares e indicam a presença de grupos funcionais essenciais na estrutura química, os quais podem diferir na quantidade desses grupos. Para MacCarthy & Rice (1985), embora existam diferenças entre os espectros obtidos de diferentes ambientes, geralmente a feição (análise qualitativa) dos espectros de cada substância húmica é bastante similar, ocorrendo algumas variações nas intensidades das bandas de absorção e pequenos deslocamentos na frequência de absorção.

Pela análise de correlação entre os índices obtidos pelo IV, observou-se que o IAM1, que indica a presença de N como amida (banda I) apresenta correlação positiva com o IA (aromaticidade) de 0,83 e negativa com IR1 (reatividade) de -0,85, sendo indicativo da menor presença de grupos alifáticos em $2940\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ e da menor expressão da amida na reatividade dos AH, respectivamente (Tabela 34). O IAM2, que indica N como (amida II) apresentou correlação negativa com IR1 e IR2 (0,78), que assim como o IAM1 indica a menor participação da amida na reatividade dos AH.

Tabela 34. Correlação de Pearson entre os índices obtidos pelo IV.

Índices	IA	IR1	IR2	IAM1	IAM2
IA	1,00	-0,47	0,39	0,83	0,21
IR1		1,00	0,52	-0,85	-0,77
IR2			1,00	-0,12	-0,78
IAM1				1,00	0,65
IAM2					1,00

*Valores em negrito indicam significância a 5% de probabilidade.

IA (aromaticidade): 1620-1600 cm⁻¹ / 2940-2900 cm⁻¹ (Chefetz et al. 1996); IR1 (reatividade): 1720-1700 cm⁻¹ / 1660-1630 cm⁻¹; IR2 (reatividade): 1720-1700 cm⁻¹ / 1545-1505 cm⁻¹; IAM1 (amida I): 1660-1630 cm⁻¹ / 2940-2900 cm⁻¹ (Inbar et al., 1989); IAM2 (amida II): 1545-1505 cm⁻¹ / 2940-2900 cm⁻¹.

4.5 Composição Elementar dos Ácidos Húmicos

De maneira geral, a composição elemental dos AH expressa em %C, %H, %N e %O apresentou ampla variação e não mostrou padrões diferenciados entre os diferentes solos. Os valores da %C ficaram entre 51,16 e 60,45% (PR2 Bh2 e P3 Bh2), %H entre 3,85 e 5,51% (RS1 Hdp e MS1 A1), %N entre 0,89 e 5,48% e a maioria menor que 3,5 (P3 Bh2 e MS1 A1) e %O entre 33,85 e 42,38% (P3 Bh2 e PR2 Bh2) (Tabela 35).

Pela análise de variância e o teste de médias (Scott-Knott $p < 0,005$) dos teores dos elementos, somente houve diferença estatística entre os valores de %N, sendo maiores para os AHs dos horizontes A chernozêmicos com média de 4,59 e os demais com médias entre 1,47 e 2,89.

Kononova (1982) relatou que os AHs apresentariam %C entre 52,0 e 62,0, %H entre 3,0 e 5,5, %N entre 3,5 e 5,0 e %O entre 30,0 e 33,0; enquanto ácidos fúlvicos (AF) apresentariam menores valores da %C e %N e maiores da %O. Os valores da %C e %H estão de acordo com o apresentado pela autora para os AHs, enquanto a %N (menor) e %O (maior) estão de acordo com os AFs. Comparando com os AHs e AFs da coleção da IHSS (<http://ihss.gatech.edu/ihss2/spectra.html>) observa-se que os valores da %N estão de acordo com os AFs, enquanto, a %O mesmo que superior ao apresentado por Kononova (1982) apresenta semelhança com AHs.

Em solos do Brasil, Dick et al. (2003) em A chernozêmico do sul do Brasil quantificaram em AHs os valores do %C (52,3), %H (4,6), %N (7,2) e %O (35,8). Mafra et al. (2007), em B espódico da região do Rio Negro (Amazônia), destacam o %C (56,0-58,1), %H (3,7-4,3), %N (1,3-1,6), %O (36,0-39,0). González-Perez et al. (2008), em solos do litoral de São Paulo, mediram em H histórico %C (48,9-54,6), %H (4,1-4,3), %N (2,3-3,8) e %O (33,2-37,9) e B espódico %C (44,3-52,5), %H (3,0-4,0), %N (1,9-3,9) e %O (33,2-39,5). Os resultados encontrados pelos autores citados são similares aos dados observados nesse trabalho, principalmente nos maiores valores da %N nos AHs de horizontes A chernozêmicos.

Assim como para a relação E₄/E₆, a variabilidade entre os valores da composição elemental está relacionada aos diferentes tipos de vegetação, ambiente de formação, hidromorfismo, oligotrofismo e presença de argilo-minerais do tipo 2:1, que preservam o material vegetal com maior quantidade de grupos alifáticos, carboidratos e proteínas.

Contrariamente aos teores dos elementos, as relações atômicas apresentaram pequena variação, sendo para a relação H/C de 0,8 a 1,2, O/C de 0,4 a 0,6 e O/H de 0,4 a 0,7, exceto para C/N de 11,4 a 79,2 (maioria < 30,00) (Tabela 35). Entre as relações atômicas não houve diferença estatística nos diferentes horizontes diagnósticos.

Dentro da análise da composição elementar, as relações H/C e O/C são consideradas os melhores indicadores para a comparação entre as substâncias húmicas, sendo H/C = 1,0 e O/C = 0,5 para ácidos húmicos e H/C = 1,4 e O/C = 0,7 para ácidos fúlvicos (Steelink, 1985). Nesse sentido, os AH analisados encontram-se dentro da faixa estabelecida e apresentada para AHs de solos.

Tabela 35. Composição elementar, relações atômicas e índices dos ácidos húmicos.

Perfil	Horizonte	%C	%H	%N	%O	H/C	O/C	O/H	C/N	IP ¹	W ²	WI ³
O hístico												
CD6	O	59,73	4,11	2,21	33,95	0,8	0,4	0,5	31,5	0,6	1,1	1,2
PR3	O	52,95	5,25	3,58	38,22	1,2	0,5	0,5	17,3	0,8	1,3	1,5
RS2	O	55,99	4,46	2,88	36,67	1,0	0,5	0,5	22,7	0,7	1,2	1,4
H hístico												
BA2	Hdj	57,38	4,47	2,46	35,69	0,9	0,5	0,5	27,2	0,7	1,2	1,3
RS1	Hdp	52,89	3,85	2,27	40,99	0,9	0,6	0,7	27,2	0,8	1,5	1,6
SC1	H1	53,18	5,46	3,73	37,63	1,2	0,5	0,4	16,6	0,8	1,3	1,5
A chernozêmico												
MS1	A1	53,65	5,51	5,48	35,36	1,2	0,5	0,4	11,4	0,8	1,2	1,5
PF6	Ap	54,07	4,98	4,13	36,82	1,1	0,5	0,5	15,3	0,8	1,3	1,5
RJ2	Ap	54,79	4,84	4,16	36,21	1,1	0,5	0,5	15,4	0,7	1,2	1,5
A húmico												
BA1	A1	55,49	4,94	3,71	35,86	1,1	0,5	0,5	17,4	0,7	1,2	1,4
RS2	A	57,66	3,86	1,99	36,49	0,8	0,5	0,6	33,8	0,7	1,2	1,3
SP1	Ap	58,89	3,99	1,64	35,48	0,8	0,5	0,6	41,9	0,6	1,1	1,2
B espódico												
P3	Bh2	60,45	4,81	0,89	33,85	1,0	0,4	0,4	79,2	0,6	1,0	1,1
PR2	Bh2	51,16	4,22	2,24	42,38	1,0	0,6	0,6	26,6	0,9	1,6	1,7
RJ5	Bhj	53,84	4,88	1,3	39,98	1,1	0,6	0,5	48,3	0,8	1,4	1,5

¹ IP = Índice de Polaridade: (%O + %N) / %C (Torrents et al., 1997).

² W = Grau de Oxidação Interna: ((2 x %O) - %H) / %C (Orlov, 1985).

³ WI = Grau de Oxidação Interna: ((2x %O)+(3 x %N) - %H) / %C (Ciéslewicz et al., 1997; Debska, 1997).

A alta relação H/C (> 1,0) indica maior contribuição de componentes alifáticos (alifaticidade) das substâncias húmicas (Steelink, 1985; Canellas et al., 2005), enquanto, a baixa relação (< 1,0) indica presença de compostos aromáticos e/ou condensação dos anéis aromáticos (Dick et al., 2002; Benites et al., 2005), ou maior grau de aromaticidade ou insaturação (Canellas et al., 2005). A relação O/C > 0,5 reflete a maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, como COOH e carboidratos (Steelink, 1985).

Canellas et al. (2005) ressaltam que a avaliação indireta da aromaticidade-alifaticidade deve ser feita com cuidado, pois, as insaturações presentes em grupos carboxílicos e carbonilas primárias são levadas em conta durante os cálculos da relação H/C, não estando envolvidas na aromaticidade e alifaticidade das substâncias húmicas.

Como informações adicionais a análise de CHNO, apresenta-se o IP (índice de polaridade), com valores entre 0,6 e 0,9, o W (grau de oxidação interna) entre 1,0 e 1,6 e o WI (grau de oxidação interna) entre 1,1 e 1,7, ambos com baixa variação entre valores. Pela análise de variância e teste de médias não houve diferença estatística entre os valores para os diferentes horizontes diagnósticos.

O IP indica a capacidade de reação das substâncias, sendo que quanto maior esse valor, maior será sua polaridade, e assim maior será a presença de grupos ionizáveis como o COOH, OH e NH₃ (Torrents et al., 1997). Os valores de W e WI estão relacionados aos processos de degradação, oxidação e redução, contribuindo para avaliar as mudanças na

formação das substâncias, sendo que esses podem variar de -4,0 a + 4,0 e correspondem a formação do CH₄ e CO₂, respectivamente. Maiores valores indicam maior grau de oxidação, indicando estado oxidado (carbono em CO₂) e excesso de oxigênio, estando relacionados a solos com boa drenagem, enquanto menores valores indicam menor oxidação, indicando estado reduzido (carbono em CH₄) e excesso de hidrogênio, estando então relacionados a solos com drenagem deficiente, ambientes anaeróbicos (Orlov, 1985, Ciéslewicz et al., 1997).

A observação de correlação positiva entre a %N com a relação H/C (0,66) (Tabela 36) confirma indiretamente maior participação nesses solos de compostos amínicos e amídicos, conforme observado nos espectros de IV, assim como a relação C/N < 20,0 também apresenta relação com os espectros de IV, com maior participação de grupos amida I e II (1660-1630 e 1545-1505 cm⁻¹). A correlação negativa entre %C com %O, IP, W e WI, assim como C/N com WI indica tendência dos AH apresentarem menor quantidade de grupos oxigenados e ionizáveis, e por outro lado, maior presença de condições redutoras. A correlação positiva em torno de 0,90 entre o IP com W e WI, possibilita inferir que quanto maior os valores do IP melhores também são as condições de drenagem (maiores valores de W e WI).

Tabela 36. Correlação de Pearson entre o teor dos elementos, relações atômicas e índices com base no CNHO.

Variáveis	%C	%H	%N	%O	H/C	O/C	O/H	C/N	IP	W	WI
%C	1,00	-0,37	-0,49	-0,80	-0,63	-0,77	-0,15	0,60	-0,96	-0,86	-0,98
%H		1,00	0,64	-0,14	0,93	-0,13	-0,82	-0,29	0,32	-0,08	0,24
%N			1,00	-0,10	0,66	-0,01	-0,37	-0,84	0,38	0,05	0,46
%O				1,00	0,17	0,91	0,54	-0,19	0,82	0,97	0,83
H/C					1,00	0,15	-0,60	-0,39	0,56	0,22	0,53
O/C						1,00	0,56	-0,26	0,76	0,89	0,80
O/H							1,00	-0,04	0,13	0,49	0,25
C/N								1,00	-0,49	-0,34	-0,61
IP									1,00	0,89	0,93
W										1,00	0,90
WI											1,00

*Valores em negrito indicam significância a 5% de probabilidade.

Pela dispersão no diagrama de Van Krevelen a partir dos valores das relações H/C e O/C (Van Krevelen, 1961; Rice & MacCarthy, 1991), o qual possibilita avaliar as mudanças na composição elementar de substâncias húmicas durante as alterações na geoquímica do ambiente (Canellas et al., 2005), foi possível observar diferenças entre os AHs, estando dispostos na região referente à lignina e a turfa (Figura 13), porém com ausência de padrão que possibilite separar pelos tipos de horizontes diagnósticos.

Em AHs de solos de diversas regiões, Yonebayashi & Hattori (1989) para H hístico em ambiente de turfa e A chernozêmico em ambiente de turfa e floresta, e Baranciková et al. (1997) em A chernozêmico da Eslováquia, observaram padrão de AH entre a região do processo de desidratação e desidrogenação e outro na região da lignina.

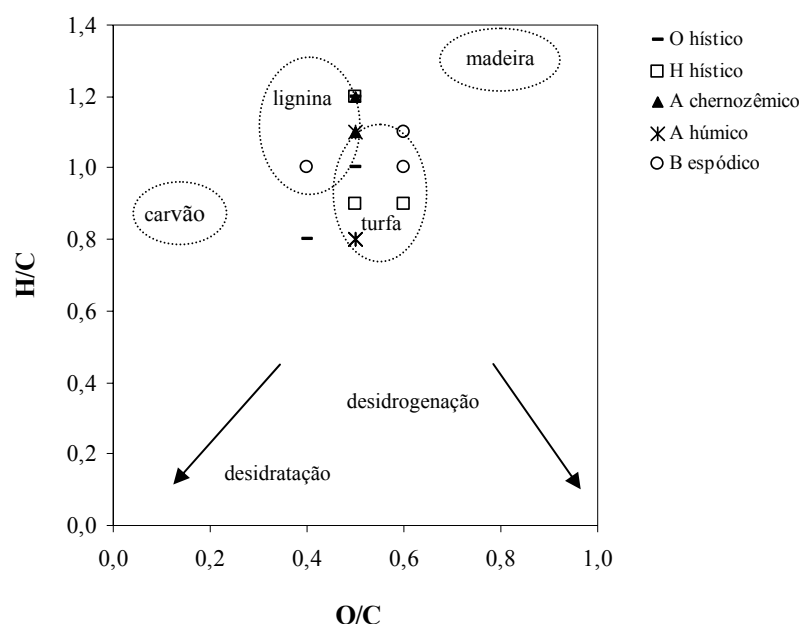


Figura 13. Diagrama de Van Krevelen pela dispersão da relação O/C com H/C e os principais compostos e processos.

4.6 Análise Termogravimétrica dos Ácidos Húmicos

Pela análise da termodegradação dos AHs observou-se que a PPI (perda de massa por ignição) variou de 11,32 a 30,20% (média de 23,11%) para o primeiro evento e de 63,80 a 77,82 % (média de 70,49%) para o segundo evento, enquanto, o ITG (índice termogravimétrico) variou de 2,14 a 5,84, ambos para A húmico e a média foi de 3,30. A menor amplitude entre valores do ITG foi observada no horizonte A chernozêmico, com valores em torno de 2,4, o que também indica serem esses os menos resistentes a termodegradação (Tabela 37). No entanto, para ambos os valores, não houve diferença estatística entre os horizontes diagnósticos.

Para o ITG, quanto maiores forem os valores maior é a resistência a termodegradação, um indicativo de forte resistência a decomposição química (Benites, 2002). Este mesmo autor, em estudos com AH de regiões rupestres de altitude, observou valores de ITG do B espódico > O e H hístico > A húmico > Serapilheira, este último material menos decomposto e humificado. Nesse sentido, os menores valores indicam também a presença de compostos mais facilmente degradáveis, como proteínas e carboidratos.

Tabela 37. Análise termogravimétrica dos ácidos húmicos.

Perfil	Horizonte	PPI ¹	PPI ²	ITG ³
O hístico				
CD6	O	21,58	73,19	3,39
PR3	O	30,20	65,60	2,17
RS2	O	22,16	71,49	3,22
H hístico				
BA2	Hdj	21,58	73,19	3,39
RS1	Hdp	18,18	75,75	4,16
SC1	H1	29,84	63,92	2,14
A chernozêmico				
MS1	A1	28,39	65,95	2,32
PF6	Ap	27,87	67,48	2,42
RJ2	Ap	26,29	65,19	2,47
A húmico				
BA1	A1	29,79	63,80	2,14
RS2	A	18,04	72,63	4,02
SP1	Ap	11,32	77,82	5,84
B espódico				
P3	Bh2	16,95	77,17	4,55
PR2	Bh2	16,39	76,37	4,65
RJ5	Bhj	28,01	67,83	2,60

¹ PPI = perda de massa por ignição: 105 °C – 350 °C;

² PPI = perda de massa por ignição: 350 °C – 650 °C;

³ ITG = perda massa 350 °C – 650 °C / perda massa 105 °C – 350 °C.

4.7 Correlações das Análises dos Ácidos Húmicos

Para as correlações entre as análises dos AH foram selecionadas as variáveis obtidas pelas espectroscopias do visível e do infravermelho, CHNO e termogravimetria (Tabela 38). Foram feitas apenas as avaliações das correlações entre variáveis das diferentes técnicas, uma vez que correlações dentro de cada técnica estão apresentadas anteriormente na discussão de cada assunto.

Entre as correlações obtidas destacam-se as negativas entre ITG com %H (-0,77), %N (-0,71) e H/C (-0,78) (Figura 14), além da positiva com C/N, indicando que a resistência a termodegradação e ou oxidação dos AHs está relacionada aos maiores teores de C e a menor participação do H e do N, ou seja, compostos alifáticos, amins e amidas.

Com o intuito de avaliar a relação entre os dados obtidos pelo CHNO com o ITG dos AH, Benites et al. (2005), em diferentes solos de regiões de rupestres de altitude, observaram correlação negativa entre ITG com H/C (-0,92) e positiva entre ITG com C/N, Nessa mesma linha, Cunha (2005) em AH de solos antropogênicos e não antropogênicos da Amazônia, observou correlação negativa entre o ITG e a H/C (-0,91). Essas observações indicam que os AH têm alto grau de aromaticidade e grau de condensação dos núcleos policíclicos, o que permite inferir maior resistência a termod decomposição.

Os valores da relação E₄/E₆ dos AH apresentaram correlação positiva com %H (0,68), o que indica maior quantidade de grupos hidrogenados e AH com maiores valores da relação E₄/E₆. No entanto, essa mesma relação apresentou correlação negativa com ITG (-0,54), a qual possibilita inferir que AH com menores valores da relação E₄/E₆ são mais resistentes a termod decomposição e assim maior estabilidade e resistência a oxidação nos solos.

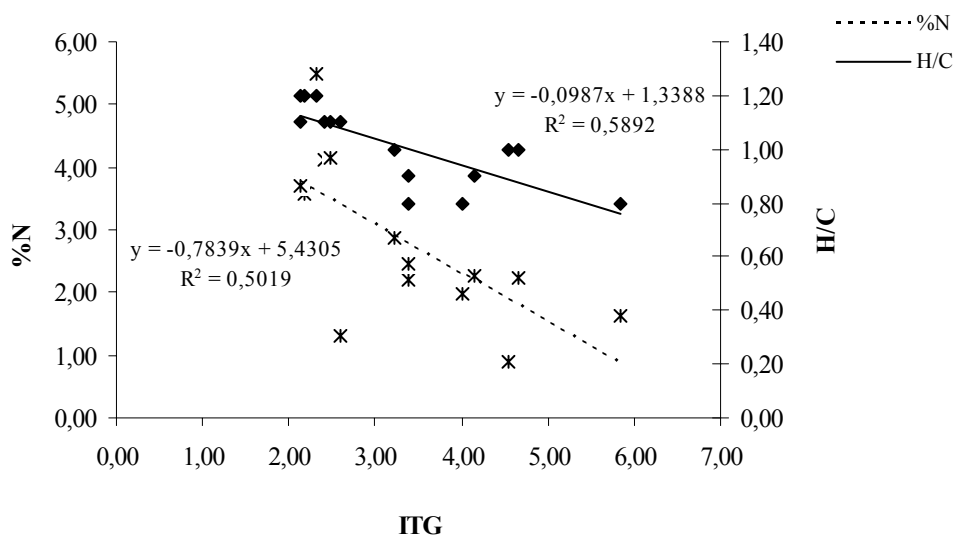


Figura 14. Diagrama de dispersão entre o ITG com a %N e relação atômica H/C.

Pelos valores dos índices obtidos com o IV, o IA que indica a relação entre grupos C=C e CH (alifáticos) apresentou correlação positiva com a %O e a O/C, com valores de 0,58 e 0,66, respectivamente, demonstrando efetivamente que os grupos oxigenados apresentam maior relação com a aromaticidade.

Os índices de reatividade (IR1 e IR2), que indicam a relação entre grupos COOH e -NH₂, apresentaram de maneira geral comportamento inverso, sendo, portanto usado como base para a discussão o IR2, com participação de amida II. Nesse sentido observa-se correlação negativa com %C (-0,77) e positiva com O/C (0,67), o que indica a participação de COOH na reatividade, como pode ser observado nos espectros de IV (Figuras 9 e 11). No entanto, a correlação negativa com ITG demonstra que grupos COOH são menos resistentes a termodecomposição. Já, a correlação positiva do IR2 com IP, W e WI indica que quanto maior a quantidade de COOH, maior será a polaridade e a oxidação interna dos AH.

Quanto aos índices IAM1 e IAM2 que indicam a relação entre grupos -NH₂ e CH (alifáticos), destaca-se o IAM2, que apresenta amida II, com correlação negativa com %H e assim indicando a participação do hidrogênio oriundo dos grupamentos CH (alifáticos), enquanto a negativa com IP e WI refere-se a menor participação dos grupos amida na polaridade e oxidação interna, como também observado pelo IR2 indiretamente.

Vale destacar que ambos o IAM1 e IAM2 apresentaram correlação negativa com %N, no entanto positiva com C/N e ITG, o que demonstra a participação dos grupos nitrogenados (-NH₂) na resistência a termodecomposição.

Tabela 38. Correlação de Pearson entre as variáveis obtidas pelo CHNO, termogravimetria e espectroscopias do visível e infravermelho.

Variáveis	%C	%H	%N	%O	H/C	O/C	O/H	C/N	IP	W	WI	ITG	E ₄ /E ₆ (AH)	E ₄ /E ₆ (EA)	IA	IR1	IR2	IAM1	IAM2
%C	1,00	-0,37	-0,49	-0,80	-0,63	-0,77	-0,15	0,60	-0,96	-0,86	-0,98	0,43	-0,27	-0,13	-0,31	-0,41	-0,77	0,15	0,68
%H		1,00	0,64	-0,14	0,93	-0,13	-0,82	-0,29	0,32	-0,08	0,24	-0,77	0,68	0,37	-0,24	0,85	0,43	-0,66	-0,57
%N			1,00	-0,10	0,66	-0,01	-0,37	-0,84	0,38	0,05	0,46	-0,71	0,06	-0,20	-0,34	0,74	0,55	-0,65	-0,78
%O				1,00	0,17	0,91	0,54	-0,19	0,82	0,97	0,83	0,04	0,12	0,16	0,58	-0,10	0,50	0,31	-0,25
H/C					1,00	0,15	-0,60	-0,39	0,56	0,22	0,53	-0,77	0,64	0,40	-0,08	0,80	0,57	-0,57	-0,65
O/C						1,00	0,56	-0,26	0,76	0,89	0,80	0,02	0,10	0,13	0,66	-0,07	0,67	0,35	-0,37
O/H							1,00	-0,04	0,13	0,49	0,25	0,55	-0,55	-0,34	0,38	-0,60	0,04	0,56	0,13
C/N								1,00	-0,49	-0,34	-0,61	0,59	0,16	0,27	0,17	-0,54	-0,63	0,45	0,78
IP									1,00	0,89	0,93	-0,36	0,31	0,09	0,35	0,31	0,66	-0,08	-0,57
W										1,00	0,90	-0,07	0,09	0,07	0,47	0,03	0,55	0,18	-0,37
WI											1,00	-0,37	0,16	0,09	0,29	0,33	0,71	-0,11	-0,64
ITG												1,00	-0,54	-0,37	0,39	-0,83	-0,45	0,75	0,71
E ₄ /E ₆ (AH)													1,00	0,80	-0,05	0,49	0,21	-0,37	-0,28
E ₄ /E ₆ (EA)														1,00	-0,01	0,26	0,06	-0,23	-0,12
IA															1,00	-0,47	0,39	0,83	0,21
IR1																1,00	0,52	-0,85	-0,77
IR2																	1,00	-0,12	-0,78
IAM1																		1,00	0,65
IAM2																			1,00

*Valores em negrito indicam significância a 5% de probabilidade.

Pela análise de componentes principais (ACP), utilizando-se como variáveis as análises da espectroscopia do visível e infravermelho, composição elementar (CHNO) e termogravimetria, observou-se nos 2 primeiros componentes 74,29% da variância total. Analisando a Figura 15, observa-se que, de maneira geral, a distribuição dos AHs dos diferentes horizontes diagnósticos não apresenta ordenação relacionada à classificação do solo, com exceção dos AH dos horizontes A chernozêmicos (7 ao 9). A ordenação dos AHs 2 (O hístico), 6 (H hístico), 7, 8, 9 (A chernozêmico) e 10 (A húmico) está relacionada aos maiores valores da %N obtidos pela análise da composição elementar e os AHs 1 e 13 estão relacionados aos maiores valores do %C obtidos pela análise da composição elementar, enquanto os demais não apresentam relação com variáveis específicas.

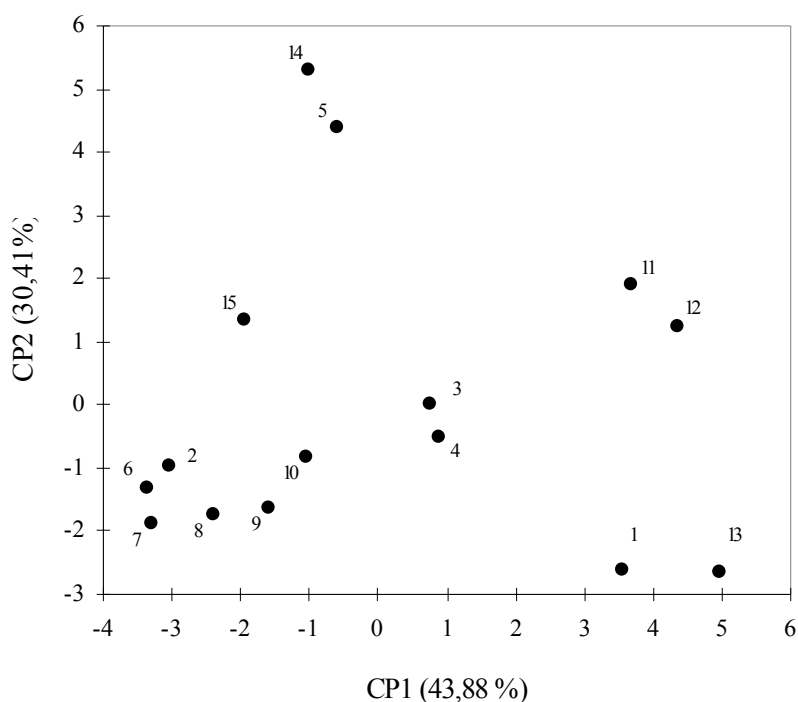


Figura 15. Dispersão dos escores dos AH nos dois primeiros componentes principais. 1 ao 3 = Hístico, 4 ao 6 = H hístico; 7 ao 9 = A chernozêmico; 10 ao 12 = A húmico; 13 ao 15 = B espódico.

A ordenação apresentada pela ACP também pode ser observada pela avaliação da análise de agrupamento distribuídos em um dendograma de dissimilaridade a partir das mesmas variáveis utilizadas na ACP. Como regra foi definido 5 classes, tendo como base o número de tipos de horizontes diagnósticos e com a probabilidade de $p < 0,005$. Nesse sentido, o aumento dos valores do eixo da dissimilaridade indica também aumento da diferença entre os AH e vice-versa (Figura 16).

De maneira geral, pode-se observar no dendograma 5 classes de similaridade (grupos), usando como referência a linha pontilhada da Figura 16, onde pelo agrupamento passa a corroborar a ordenação apresentada pela ACP. No grupo I estão os AH do B espódico, no grupo II os AH do O e H hístico, A chernozêmico e A húmico, no grupo III os AH do H hístico e B espódico, no grupo IV os AH do O hístico e A húmico e no grupo V os AH do O e H hístico e B espódico. Apenas os AH do A chernozêmico (grupo II) apresentaram similaridade, uma vez que aparecem no mesmo grupo.

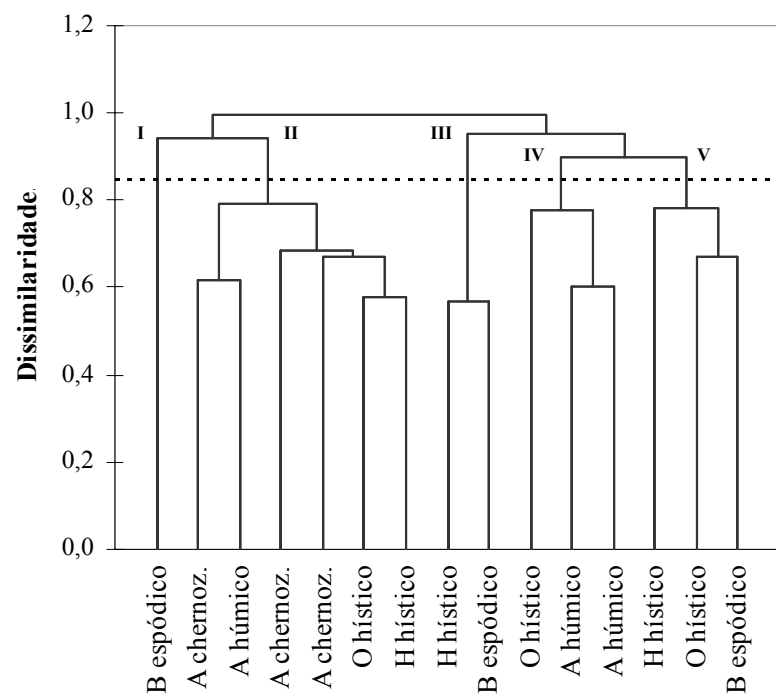


Figura 16. Dendrograma obtido pelo método de APIP (agrupamento pareado igualmente ponderado) e dissimilaridade de Pearson (medida de similaridade).

5 CONCLUSÕES

a) Foram observadas distribuições diferenciadas do carbono orgânico das substâncias húmicas entre os diferentes tipos de horizontes diagnósticos de solos classificados segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.

b) Pela avaliação das substâncias húmicas destaca-se nos horizontes: O hístico e H hístico o predomínio da humina, seguida dos ácidos húmicos, sendo que no H hístico são observados altos valores da relação C-FAH/C-FAF; no A chernozêmico o predomínio absoluto da humina e baixos valores da relação C-EA/C-HUM; no A húmico o predomínio da humina, seguida dos ácidos húmicos; e no B espódico predomínio dos ácidos fúlvicos e húmicos e altos valores da relação C-FAH/C-FAF e C-EA/C-HUM.

c) O ordenamento apresentado pela análise de variáveis canônicas das substâncias húmicas destacou a separação de três horizontes, estando relacionados às seguintes variáveis: H hístico pelos valores quantitativos (C-FAF, C-FAH e C-HUM), A chernozêmico pelo valor participativo (%HUM) e B espódico valores participativos (%FAF, %FAH e %EA) e qualitativos (C-FAH/C-FAF e C-EA/C-HUM).

d) A avaliação qualitativa dos espectros da região do visível e do infravermelho dos ácidos húmicos não foi suficiente para evidenciar diferenças entre os tipos de horizontes diagnósticos, mostrando que independentemente da gênese dos solos os ácidos húmicos apresentam características semelhantes e ausência de padrão espectroscópico diferencial.

e) A análise de componentes principais e o agrupamento das variáveis relacionadas à espectroscopia do visível e infravermelho, composição elementar e termogravimetria dos ácidos húmicos não apresentou ordenamento e agrupamento de acordo com os tipos de horizontes diagnósticos.

f) Com base na avaliação da distribuição das substâncias húmicas apresenta-se a seguinte proposta de características diferenciais para o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos: i) Matéria Orgânica Estável (horizontes minerais superficiais) - C-EA/C-HUM ($\leq 0,5$), ii) Matéria Orgânica Iluvial (horizontes minerais subsuperficiais) - C-EA/C-HUM ($\geq 2,0$), iii) Potencial de Lixiviação (sistema ou solo) - C-FAH/C-FAF e C-EA/C-HUM ($\geq 1,0$).

g) O estabelecimento de classes a partir dos valores do C-FAF, C-FAH, C-HUM, C-FAH/C-FAF e C-EA/C-HUM foi eficiente para a individualização de grupos distintos a partir da comparação das propriedades químicas, o que valida a proposta de utilização dessas variáveis para a classificação desses horizontes nos níveis de família ou série.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A importância da matéria orgânica para os solos tropicais foi evidenciada também nesse estudo, o qual mostrou relações entre atributos relativos à pedogênese, à fertilidade dos solos e a algumas características da matéria orgânica. Portanto, deve ser dado incentivo a pesquisas sobre o fracionamento químico e análises espectroscópicas da matéria orgânica nos horizontes diagnósticos O e H hísticos, A chernozêmico, A húmico e B espódico para a compreensão e manejo dos agrossistemas em ambiente tropical.

Deve-se também difundir a proposta de utilização das características diferenciais e das classes estabelecidas para esses horizontes diagnósticos nos níveis hierárquicos inferiores de família e série (5º e 6º) do SiBCS, uma vez que esta pode contribuir para o manejo das terras nos sistemas agrícolas, visando à conservação e o aumento nos teores da matéria orgânica do solo.

Como sugestões para outras pesquisas devem ser testadas as propostas estabelecidas por esse trabalho, no que se refere à distribuição das substâncias húmicas, classes e características diferenciais, além da realização de maior número de análises com vistas a ratificar a proposta apresentada e também relacionar esses parâmetros com características físicas dos solos, como a densidade do solo e estabilidade dos agregados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD-EL-MALEK, Y.; MONIB., M.; GOHAR, M.R.; RIZK, S.G.; ANTOUN, G.G. Decomposition of organic matter under different conditions with special reference to changes in plant nutrients. In: Symposium on Soil Organic Matter Studies, Vienna. Soil Organic Matter Studies. Austria: IAEA, v.1, p.183-195, 1977.
- AIKEN, G.R.; McKINGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacKARTHY, P. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacCATHY, P. (Eds.). Humic substances in soil, sediment, and water. Geochemistry, isolation and characterization. New York: Wiley, Interscience, p.1-9, 1985.
- ANJOS, L.H.C.; PEREIRA, M.G.; FONTANA, A. Matéria orgânica e pedogênese In: Fundamentos da matéria orgânica do solo ecossistemas tropicais e subtropicais. 2 ed. Porto Alegre : Metrópole, 2008, p.65-99.
- BAES, A.U. & BLOOM, P.R. Fulvic acid ultraviolet-visible spectra: Influence of Solvent and pH. Soil Science Society of America Journal, v.54, p.1248-1254, 1990.
- BARANCIKOVA, G.; SENESI, N.; BRUNETTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. Geoderma, v.78, p.251-266, 1997.
- BARRET, L.R. Podzolization under forest and stump prairie vegetation in northern Michigan. Geoderma, v.78, p.37-58, 1997.
- BASTARDO, H.; ESTEVES, A.; FLORES, D. A. Desaparición de materia-orgánica en un bosque cultivado de Pinus caribaea var. hondurensis, en Venezuela. In Regional Colloquium on Soil Organic Matter Studies, Piracicaba. Proceedings of the Regional Colloquium on Soil Organic Matter Studies. Piracicaba: CENA/PROMOCET, p.65-71, 1982.
- BENITES, V.M. Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica e suas relações com a gênese de solos da Serra do Brigadeiro, Zona da Mata Mineira. 1998. 123f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.
- BENITES, V.M.; KER, J.K.; MENDONÇA, E.S. Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas como auxiliar na identificação de diferentes solos da região sul do Brasil – VI RCC. VI RCC – Reunião de correlação, classificação e aplicação de levantamentos de solos RS/SC/PR. In: Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Embrapa, IAC, 2000, (Embrapa Florestas, Doc. 222p.)
- BENITES, V.M.; SCHAEFER, C.E.G.R.; MENDONÇA, E.S.; MARTIN NETO, L. Caracterização da matéria orgânica e micromorfologia de solos sob campos de altitude no Parque Estadual da Serra do Brigadeiro (MG). Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.25, p.661-674, 2001.
- BENITES, V.M. Caracterização de solos e das substâncias húmicas em complexo rupestre de altitude. 2002, 83f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.
- BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16).

- BENITES, V.M.; COELHO, M.R.; MENDONÇA-SANTOS, M.L.; SOUZA, L.F.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O.A.; SILVA, E.F.; TROMPOWSKY, P.M.; SANTOS, H.G. Fracionamento de substâncias húmicas em espodosolos do estado do Rio de Janeiro. XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Ribeirão Preto, SP. Resumo em Anais e em CD-ROM. Viçosa, SBCS, 2003.
- BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.L.; KER, J.C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma*, v.127, p.104–113, 2005.
- BLOOM, P.R. & LEENHEER, J.A. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods on characterizing humic substances. In: HAYES, M.H.B. et al. (Eds.). *Humic substances II. In search for the structure*. Chichester: John Wiley. p.409-446, 1989.
- BONIFACIO, E.; SANTONI, S.; CELI, L.; ZANINI, E. Espodosol – Histosol evolution in the Krkonoše National Park (CZ). *Geoderma*, v.131, p.237-250, 2006.
- BRAVARD, S. & RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from an oxisol-spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. *Geoderma*, v.48, p.151-162, 1991.
- BUOL, S.W.; HOLE, F.D.; MC CRACKEN, R.J. *Soil genesis and classification*. Ames: Iowa State University Press, 1980, 404p.
- CANELAS, L.P. Avaliação de características físico-químicas de ácidos húmicos. 1999. 123p. Tese (Doutorado em Agronomia Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 1999.
- CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; GUERRA, J.G.M. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O. (Eds.). *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre, Gênese, p.27-39, 1999.
- CANELLAS, L.P.; GURIDI, F.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. Isolamento, purificação e métodos químicos de análise de substâncias húmicas. In: CANELLAS, L.P. & SANTOS, G.A. (Eds.) *Humosfera – Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. Campos dos Goytacazes, UENF, 2005, 309p.
- CAMPANELLA, L. & TOMASSETTI, M. Thermogravimetric and IR analysis of different extracts of humic substances. *Thermochimica Acta*, v.170, p.67-80, 1990.
- CHEFETZ, B.; HATCHER, P.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *Journal of Environmental Quality*, v.25, p.776–785, 1996.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society of America Journal*, v.41, p.352-358. 1977.
- CHEN, Z. & PAWLUK, S. Structural variations of humic acids in two sola of Alberta Mollisols. *Geoderma*, v.65, p.173-193, 1995.
- CIESLEWICZ, J.; NIEDZWIECKI, E.; PROTASOWICKI, M.; GONET, S.S. Humus properties of bottom sediments from the Szczecin Lagoon (North-West Poland). In: DROZD, J.; GONET, S.; SENESI, N.; WEBER, J. (Eds.). *The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection*. Proc. 8th Meeting Intern. Humic Subst. Soc., Wrocław, Poland, 1996. IHSS Polish, Soc. Humic Substances, Wrocław, Poland, 1997.
- COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems. Nifal Project, University of Hawaii at Manoa, USA, 1989.

- CONCEIÇÃO, M.; FREIXO, A.A.; ARAÚJO, W.S.; CUNHA, T.J.F.; NETO, L.M.; SAAB, S.C. Caracterização das substâncias húmicas em solos orgânicos do estado do Rio de Janeiro, sob diversas atividades agrícolas. *Pesquisa em Andamento*, n.5, p.1-6, 1999.
- CAMARGO, M.N. & RODRIGUES, T.E. Guia de excursão. XVII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Manaus, 1979.
- CONINCK, F. & McKEAGUE, J.A. Micromorphology of Spodosols. In: DOUGLAS, L.A. & THOMPSON, M.L. (Eds.) *Soil micromorphology and soil classification*. Madison: ASA/SSSA, 1985. p.121-144.
- CORRÊA, M.M.; KER, J.C.; MENDONÇA, E.S. RUIZ, H.A.; BASTOS, R.S. Atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos da região de várzeas de Souza (PB). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v.27, p.311-324, 2003.
- COUTO, E.G. & RESENDE, M. Caracterização da matéria orgânica de alguns solos orgânicos e gleizados do sudoeste da Bahia. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.9, p.185-191, 1985.
- CRUZ, C.D. & REGAZZI, A.J. Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético. Viçosa: UFV, 1994. 390 p.
- CUNHA, T.J.F. Ácidos húmicos de solos da Amazônia. 2005. 140f. Tese (Doutorado em Agronomia Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.
- DAI, X.Y.; PING, C.L.; MICHAELSON, G.J. Characterizing soil organic matter in Arctic tundra soils by different analytical approaches. *Organic Geochemistry*, 33:407–419. 2002.
- DALOMLIN, R.S.D.; GONÇALVES, C.N.; DICK, D.P.; KNIKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KANABNER, I. Organic matter characteristics and distribution in Ferralsol profiles of a climosequence in southern Brazil. *European Journal of Soil Science*, 2005.
- DEBSKA, B. The effect of green manure on the properties of soil humic acids. In: DROZD, J.; GONET, S.; SENESI, N.; WEBER, J. (Eds.). *The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection*. Proc. 8th Meeting Intern. Humic Subst. Soc., Wroclaw, Poland, 1996. IHSS Polish, Soc. Humic Substances, Wroclaw, Poland, 1997.
- DELL'ABATE, M.T.; BENEDETTI, A.; TRINCHERA, A.; DAZZI, C. Humic substances along the profile of two Typic Haploxerert. *Geoderma*, v.107, p.281-296, 2002.
- DEPORT, C.; LEMÉE, L.; AMBLE'S, A. Comparison between humic substances from soil and peats using TMAH and TEAAc thermochemolysis. *Organic Geochemistry*, v.37, p.649–664, 2006.
- DIAS, H.C.T.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FERNANDES FILHO, E.I. OLIVEIRA, A.P.; MICHEL, R.F.M.; LRMOS JR. J.B. Caracterização de solos altimontanos em dois transectos no Parque Estadual do Ibitipoca (MG). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.27, p.469-481, 2003.
- DICK, D.P.; MANGRICHB, A.S.; MENEZES, S.M.C.; PEREIRA B.F. Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south brazilian coals of different ranks. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.13, p.177-182, 2002.
- DICK, D.P.; SANTOS, J.H.Z.; FERRANTI, E.M. Chemical characterization and infrared spectroscopy os soil organic matter from two southern brazilian soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.27, p.29-39, 2003.

- DICK, D.P.; GONÇALES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNIKER, H.; KLAMT, E.; KOGNEL-KNABER, I.; SIMÕES, M.L. MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function Geoderma, 124:319–333, 2005.
- DILLON, W.R. & GOLDSTEIN, M. Multivariate analysis. Methods and applications. New York, John Wiley & Sons, 1984.
- DUCHAUFOR, P. Pedology. London: George Allen & Unwin Pub. Inc., 1977, 448p.
- DUCHAUFOR, P. Pédologie 1. Pédogèneses et classification. Masson, Paris. 1983.
- EHRlich, H.L. Geomicrobiology. New York: Marcel Dekker Inc., 1990, 646p.
- EMBRAPA. SNLCS. Critérios para distinção de classes de solos e de fases de unidades de mapeamento; normas em uso pelo SNLCS. Rio de Janeiro, 1988. 67p. (Documentos, n. 11).
- EMBRAPA. CNPS. Reunião de classificação, correlação e aplicação de levantamento de solos (4: 1994: Rio de Janeiro etc.). Anais da IV Reunião de classificação, correlação e aplicação de levantamento de solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA – CNPS, 1995.
- EMBRAPA. CNPS. Manual de métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, 1997, 212p.
- EMBRAPA. CNPS. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999, 412p.
- EMBRAPA. CNPS. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2ª ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006, 306p.
- ESTEVES, V.I. & DUARTE, A.C. Thermogravimetric properties of aquatic humic substances. Marine Chemistry, v.63, p.225-233, 1999.
- FANNING, D.S.; FANNING, M.C.B. Soil morphology, genesis, and classification. EUA: John Wiley & Sons, 1989, 395p.
- FELBECK, G.T. Chemical and biology characterization of humic matter. In: McLAREN, A.D. & SKUJINS, J. (Eds.) Soil biochemistry. New York: Marcell Dekker, p.16-35, 1971.
- FELLER, C. The concept of soil humus in the past three centuries. Advances in GeoEcology, v.29, p.15-46, 1997.
- FONTANA, A.; PEREIRA, M.G.; NASCIMENTO, G.B.; ANJOS, L.H.C.; EBELING, A.G. Frações da matéria orgânica e fertilidade de solos de Tabuleiro sob diferentes coberturas vegetais no norte fluminense – RJ. In: Jornada de Iniciação Científica, 11, UFRRJ, Seropédica, Anais... Seropédica, UFRRJ, v.11, p.03-06, 2001.
- FONTANA, A.; MATIELLO, J.D.; ANJOS, L.E.C.; PEREIRA, M.G. Fracionamento químico da matéria orgânica em solo sob diferentes coberturas vegetais em Sooretama (ES). Magistra, Cruz das Almas, v.17, p.135-141, 2005.
- FONTANA, A. Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica em solos do Brasil. 2006. 60f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ, 2006.
- FONTANA, A.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; BENITES, V.M. Distribution of organic carbon in the humic fractions of diagnostic horizons from brazilian soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v.39, p.1–21, 2008a.

- FONTANA, A.; BENITES, V.M.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. Substâncias húmicas como suporte à classificação de solos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.32, p.2073-2080, 2008b.
- FERREIRA, D.F. *Análise Multivariada*. Departamento de Ciências Exatas, UFL, Lavras, 1996, 400p.
- FRANCIOSO, O.; CIAVATTA, C.; MONTECCHIO, D. TUGNOLI, V.; SANCHEZ-CORTES, S.; GESSA, C. Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids using chemical parameters, ¹H-NMR and DTA analyses. *Bioresource Technology*, v.88, p.189, 195, 2003.
- GIOVANELA, M. Caracterização química e morfológica de substâncias húmicas de ambientes aquáticos. 2003. 140f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- GOMES, J.B.V.; RESENDE, M.; REZENDE, S.B.; MENDONÇA, E.S. Solos de três áreas de restinga. II Dinâmica de substâncias húmicas, ferro e alumínio. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.33, n.11, 1998a.
- GOMES, J.B.V.; RESENDE, M.; REZENDE, S.B. & MENDONÇA, E.S. Solos de três áreas de restinga. I Morfologia, caracterização e classificação. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.33, p.1907-1919, 1998b.
- GOMES, J.B.V.; CURI, N.; MOTTA, P.E.F.; KER, J.C.; MARQUES, J.J.G.S.M.; SCHULZE, D.G. Análise de componentes principais de atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos do bioma cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.28, p.137-153, 2004.
- GOMES, F.H.; TORRADO, P.V.; MACIAS, F.; GHERARDI, B.; PERES, J.L.O. Solos sob vegetação de restinga na ilha do Cardoso (SP). I - caracterização e classificação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.31, p.1563-1580, 2007.
- GONDAR, D.; LOPEZ, R.; FIOL, S.; ANTELO, J.M.; ARCE, F. Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of na ombrotrophic peat bog. *Geoderma*, v.126, 367-374, 2005.
- GONZÁLEZ, J.A.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; ALMENDROS, G.; ZANCADA, M.C.; POLVILLO, O.; MARTIN, F. Preferential accumulation of selectively preserved biomacromolecules in the húmus fractions from a peat deposit as seen by analytical pyrolysis and spectroscopic techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v.68-69, p.287-298. 2003.
- GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; TORRADO, P.V.; COLNAGO, L.A.; MARTIN-NETO, L.; OTERO, X.L.; MILORI, D.M.B.P.; GOMES, F.H. ¹³C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil. *Geoderma*, v.146, p.425-433, 2008.
- GREENLAND, D.J.; WILD, A.; ADAMS, D. Organic matter dynamics in soils of the tropics – from myth to complex reality. In: LAL, R. & SANCHEZ, P.A. (Eds.) *Myths and science of soils of the tropics*. SSSA Special Publication n.29. Wisconsin: Copyright, p.17-33, 1992.
- GUSTAFSSON, J.P.; BHATTACHARYA, P.; KARLTUN, E. Mineralogy of poorly crystalline aluminium phases in the B horizon of Podzols in southern Sweden. *Applied Geochemistry*, 14:707-718, 1999.

- HERNANDEZ, T.; MORENO, J.I.; COSTA, F. Infrared spectroscopic characterization of sewage sludge humic acids. Evidence of sludge organic matter-metal interactions. *Agrochimica*, v.37, p.12-17, 1993.
- HOLZHEY, C.S.; DANIELS, R.B.; GAMBLE, E.E. Thick Bh horizons in the North Carolina Coastal Plain: II. Physical and chemical properties and rates of organic additions from surface sources. *Soil Science Society of America. Proceedings*, v.39, p.1182-1187, 1975.
- IBARRA, J.V.; MOLINER, R.; BONET, A.J. Thermal alteration of coal humic acids simulating early coalification. In: SENESI, N. & MIANO, T.M. (Ed.). *Humic substances in the global environment and implications on human health: proceedings of the 6th International Meeting of the International Humic Substances Society, Monopoli (Bari), Italy, September 20-25, 1992*. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 1325-1330.
- IOSELIS, P.; RUBINSZTAIN, Y.; IKAN, R.; AIZENSHTAT, Z.; FRENKEL, M. Thermal characterization of natural and synthetic humic substances. *Organic Geochemistry*, v.8, p.95-101, 1985.
- INBAR, Y.; CHEN, Y.; HADAR, Y. Solid-state Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy of Composted Organic Matter. *Soil Science Society of American Journal*, v.53, p. 1695-1701, 1989.
- INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. Elemental Compositions and Stable Isotopic Ratios of IHSS Samples. Disponível em: <<http://www.ihss.gatech.edu>>. Acesso em: 23 de Janeiro de 2007.
- JENNY, H. *Factors of soil formation*. Mac Graw Hill, New York USA, 1941, 281p.
- JOHNSON, R. A. & WICHERN, D. W. *Applied multivariate statistical analysis*. 3. ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1992. 642 p.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinite soils. *Geoderma*, v.29, p.27-39. 1983.
- KARLTUN, E.; BAIN, D.C.; GUSTAFSSON, J.P.; MANNERKOSKI, H.; MURAD, E.; WAGNER, U.; FRASER, A.R.; MCHARDY, W.J.; STARR, M. Surface reactivity of poorly-ordered minerals in podzol B horizons. *Geoderma*, v.94, p.265-288, 2000.
- KER, J.C.; FILHO, A.C.; OLIVEIRA, C.V.; SANTOS, H.G. VII Reunião nacional de correlação e classificação de solos – MG. Guia de excursão. UFV, Embrapa Solos e UFMG, 2005.
- KHATTREE, R. & NAIK, D.N. *Multivariate data reduction and discrimination with SAS software*. Cary, NC, USA: SAS Institute Inc., 2000. 558 p.
- KODAMA, H. & SCHNITZER, M. Effect of fulvic acid on the crystallization of Fe (III) oxides. *Geoderma*, v.19, p.279-291, 1977.
- KONONOVA, M.M. *Soil organic matter*. 2nd ed. Pergamon Press, Oxford, UK. 1966.
- KONONOVA, M.M. *Matéria orgânica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigacion*. Barcelona: Oikos-Tau, 1982. 365p.
- KONONOVA, M.M. Current problems in the study of organic matter accumulation in soils under anaerobiosis. *Soil Science*, v.137, p.419-427, 1984.
- KOTTO-SAME, J.; BITON, D.; VOLKOFF, B. Matière organique et transformations structurales superficielles dans un sol ferrallitique rouge de la zone forestière du Cameroun. *Cah. ORSTOM, Ser. Pedol.*, v.25, p.231-241, 1989/1990.

KUMADA, K. Chemistry of soil organic matter. Tokyo: Japan Scientific Societies Press, 1987, 241p.

LANDIM, P.M.B. Análise estatística de dados geológicos multivariados. La. Geomatemática, DGA, IGCE, UNESP/Rio Claro. Texto Diadático 03, 128p. 2000.

LEPSCH, I.F. & BUOL, S. Oxisols-Landscape relationships in Brazil. In: Proceedings of the Eighth International Soil Classification Workshop, Classification, Characterization, and utilization of Oxisols. Part 1: Papers.p.174-189. Embrapa/SMSS/AID/UPR. 1988.

LIMA, H.N. Gênese, química e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental. 2001. 176p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

LOBADA, H. Sur les principes de la subdivision des zones en faciès. D'après le type d'altération, le type d'humus et le caractère de la salinité des sols. In: AMERYCKX, J. ; De LEENHEER, L.; DONIS, C.; FRIPIAT, J.; LAUDELOUT, H. MANIL, G.; NOIRFALISE, A.; SCHEYS, G.; STENUIT, D.; TAVERNIER, R.; VAN DEN HENDE, A. (Eds.). Classification des sols. Symposium international. Pedologie, p.165-175, 1965.

LUNDSTRÖM, U.S.; VAN BREEMEN, N.; BAIN, D.C. The podzolization process. A review. Geoderma, v. 94, n.2, p. 91-107, 2000a.

LUNDSTRÖM, U.S.; VAN BREEMEN, N.; BAIN, D.C.; VAN HEES, P.A.W.; GIESLER, R.; GUSTAFSSON, J.P.; ILVESNIESMI, H.; KARLTUN, E.; MELKERUD, P.A.; OLSSON, M.; RIISE, G.; WAHLBERG, O.; BERGELIN, A.; BISHOP, K.; FINLAY, R.; JONGMANS, A.G.; MAGNUSSON, T.; MANNERKOSKI, H.; NORDGREN, A.; NYBERG, L.; STARR, M.; TAU STRAND, L. Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries. Geoderma, v.94, p.335-353, 2000b.

MacCARTHY, P.; RICE, J.A. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: AIKEN et al.; (Eds.). Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley & Sons, 1985, 692p.

MacCARTHY, P. The principles of humic substances. Soil Science, v.166, p.738-751, 2001.

MAGALY, R.; GRACIANO, E. PAOLINI, J. Characteristics of the humic acids of soils of two savannah toposequences in Venezuela (Compact Disc). World Congress of Soil Science. Proceedings, vol.16, ISSS, Montpellier, 2000.

MAFRA, A.L.; SENESI, N.; BRUNETTI, G.; MIKLÓS, A.A.W.; MELFI, A.J. Humic acids from hydromorphic soil of the upper Negro river basin, Amazonas: Chemical and spectroscopic characterisation. Geoderma, v.138, p.170-176, 2007.

MALCOLM, R. L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, v.232, p. 19-30, 1990.

MANLY, B.F.J. Multivariate statistical methods: a primer. 2 ed. London, Chapman & Hall, 1994.

MAO, J.D.; HU, W.G.; SCHMIDT-ROHR, K.; DAVIES, G.; GHABBOUR, E.A.; XING, B. Quantitative Characterization of Humic Substances by Solid-State Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. Soil Science Society of American Journal, v.64, p.873-884, 2000.

- MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. *Geoderma*, v.81, p.305-311, 1998.
- MELO, V.F. Solos e indicadores de uso agrícola em Roraima: área indígena Maloca Flechal e de colonização do Apiau'. 2002, 145f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.
- MIRANDA, C.S.S. & FERREIRA, M.G.V.X. Caracterização de solos com A chernozêmico na zona da mata norte do estado de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.23, p.107-120, 1999.
- MOKMA, D.L.; YLI-HALLA, M. LINDQVIST, K. Podzol formation in sandy soils of Finland. *Geoderma*, v.120, p.259-272. 2004.
- MOREAU, A.M.S.S.; KER, L.M.C.; GOMES, F.H. Caracterização de solos de duas topossequências em tabuleiros costeiros do sul da Bahia. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.30, p.1007-1019, 2006.
- MORRISON, D.F. Multivariate statistical method. 2 ed. Singapore: McGraw Hill, 1976, 415p.
- NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J.M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.56, p.135-140, 1992.
- OADES, J.M. The retention of organic matter in soils. *Biogeochemistry*, v.5, p.35-70, 1988.
- OLIVEIRA, C. V. Atributos químicos, mineralógicos e micromorfológicos, gênese e uso de solos do projeto Jaíba, Norte de Minas Gerais. 1999. 161f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.
- ORLOV, D.S. Humus Acids of Soils. Moscow University Press. Translated from Russian. TAN, K.H (Ed.). Amerind Publ. New Delhi, India, 1985.
- ORLOV, D.S. Humic substances of soils and general theory of humification. A.A. Balkema, Rotterdam, 1995.
- PEREIRA, M.G. & ANJOS, L.H.C. Formas extraíveis de ferro em solos do estado do Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.23, p.371-382, 1999.
- PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; VALLADARES, G.S. Organossolos: ocorrência, gênese, classificação, alterações pelo uso agrícola e manejo. In: Tópicos em Ciência do Solo, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.4, p.145-276, 2005.
- PIELOU, E.C. The interpretation of ecological data; a primer on classification and ordination. New York, Wiley, 1984.
- PRADO, P.I.; LEWINSOHN, T.M.; CARMO, R.L.; HOGAN, D.J. Ordenação multivariada na ecologia e seu uso em ciências ambientais. *Ambiente e Sociedade*, n.10, 2002. 15p.
- PROVENZANO, M.R. & SENESI, N. Thermal properties of standard and reference humic substances by differential scanning calorimetry. *Journal of Analytical Colorimetry*, v.57, p.517-526, 1999.
- REGAZZI, A.J. Análise multivariada, notas de aula INF 766, Departamento de Informática da Universidade Federal de Viçosa, 2, 2000.

- RICCA, G.; FEDERICO, L.; ASTORI, C.; GALLO, R. Structural investigations of humic acid from leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis. *Geoderma*, v.57, p.263-274, 1993.
- RICE, J.A. & MacCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic and Geochemistry*, v.17, p.635-648, 1991.
- RIISE, G.; VAN HEES, P.; LUNDSTRÖM, U.S.; STRAND, L.T. Mobility of different size fractions of organic carbon, Al, Fe, Mn and Si in podzols. *Geoderma*, v.94, p.237-247, 2000.
- ROSSI, M. & QUEIROZ-NETO, J.P. Evolução de espodossolo ferrocárbico em gleissolo háplico no planalto da Serra do Mar, Rio Guaratuba (SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, p.407-415, 2002.
- RUSSEL, J. D. Infrared methods. In: WILSON, M.J. (Ed). *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. London: Blackie & Sons, 1987. p.133-173.
- SANCHES, P.A.; GICHURU, M.P.; KATZ, L.B. Organic matter in major soils of the tropical and temperate regions. In: *INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE*, 12., 1982, Nova Delhi. Transactions... Nova Delhi: ISSS, 1982. v.1, p.99-114.
- SCHAEFER, C.E.R.; KER, J.C.; GILKES R.J.; CAMPOS J.C.; COSTA L.M. DA; SAADI, A. Pedogenesis on the uplands of the Diamantina Plateau, Minas Gerais, Brazil: a chemical and micropedological study. *Geoderma*, v.107, p.243-269, 2002.
- SCHAETZEL, R.J. A Spodosol-Entisol transition in northern Michigan. *Soil Science Society of American Journal*, v.66, p.1272-1284, 2002.
- SCHMIDT, M.W.I.; KNICKER, H.; KOGEL-KNABNER, I. Organic matter accumulating in Aeh and Bh horizons of a Podzol - chemical characterization in primary organo-mineral associations. *Organic Geochemistry*, v.31, p.727-734, 2000.
- SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, New York, p.2-3, 1972.
- SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. (Eds.). *Soil organic matter*. Elsevier. Amsterdam. p.1-64, 1978.
- SCHNITZER, M. Binding of humic substances by soil mineral colloids. In: HUANG, P.M & M. SCHNITZER, M. (Eds.). *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. SSSA Special Publ. N°. 17. Soil Sci. Soc. Am., Inc. Madison, WI. p.77-101. 1986.
- SCHNITZER, M. (Eds.) *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. Madison: SSSA, p.77-102, 1986.
- SENESE, N.; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M.R.; BRUNETTI, G. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin. *Science of total Environment*, v.81/82, p.143-156, 1989.
- SENESE, N. & LOFFREDO, E. The chemistry of soil organic matter. In: SPARKS, D.L. (Ed.) *Soil physical chemistry*, 2ª ed. 1998, 409p.
- SHIROYA R. & KUMADA, K. Elementary composition of humic acid. Studies on the nature and chemical properties of humic acid (Part 2). *Journal of Science Soil Manure*, Tokyo, v. 44, p.121-125, 1973.
- SHURYGINA, E.A.; LARINA, N.K.; CHUBAROVA, M.A.; KONONOVA, M.M. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) of soil humic substances. *Geoderma*, v.6, p.169-177, 1971.

- SILVA, L.M.V. & PASQUAL, A. Dinâmica e modelagem da matéria orgânica do solo com ênfase ao ecossistema tropical. *Energia na Agricultura*, v.14, p.13-24, 1999.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C. Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley e Sons, 1987, 301p.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. Spectrometric identification of organic compounds. 5th Edition, New York: John Wiley e Sons, 1991.
- SIMONSON, R.W. Outline of a generalized theory of soil genesis. *Soil Science Society of American Journal*, v.23, p.152-156, 1959.
- SOIL SURVEY STAFF. Soil Taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. USDA-SCS Agric. Handb. 436. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC. 1999. 869p.
- SOIL SURVEY STAFF. Keys to soil taxonomy. 10 ed. USDA-SCS, Washington. 2006. 332p.
- SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL, B.A. Stabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, v.74, p.65-105, 1996.
- SOLOMON, D.; LEHMAN, J.; KINGYANGI, J. LIANG, B.; SCHAFER, T. Carbon K-Edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils. *Soil Science Society of American Journal*, v.69, p.107-119, 2005.
- STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L; MacCATHY, P. (Eds.). *Humic substances in soil, sediment, and water. Geochemistry, isolation and characterization*. New York: Wiley, Interscience, 1985.
- STEVENSON, F.J. & GOH, K.M. Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.35, n.5, p. 471-483, 1971.
- STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1982.
- STEVENSON, F.J. Cycles of soil – carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. United States of America: John Wiley & Sons, 1986. 380p.
- STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2th ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1994.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Eds.). *Methods of soil analysis. SSSA: American Society of Agronomy, (SSSA, Book Series, 5). Part 3. Chemical methods*. p.1011-1020, 1996.
- THENG, B.K.G. *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Elsevier Science Publishing Co., New York. 1979.
- TORRENTS, A; JAYASUNDERA, S.; SCHMIDT, W.J. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. v.45, p.3320-3325, 1997.
- TURNER, R.C. & SCHNITZER, M. Thermogravimetry of the organic matter of a Podzol. *Soil Science*, v.93, p.225-232, 1962.
- TYURIN, I.V. Regularidades geográficas de la formación del húmus. *Trudy Yubil. sessii posviasch. stoletiu so dnia rozhdenia. V.V Dokuchayeva, Azid-vo NA SSSR*, 1949.

- VALLADARES, G.S.; BENITES, V.M.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. dos; EBELING, A.G. Proposta para classificação de Organossolos em níveis inferiores com base nas frações Húmicas. Embrapa Monitoramento por Satélite, Campinas, 2003, 35p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 2).
- VALLADARES, G.S. Caracterização de Organossolos, auxílio a sua classificação. 2003. 129p. Tese (Doutorado em Agronomia Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2003.
- VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; BENITES, V.M.; EBELING, A.G. MOUTA, R.O. Humic substance fractions and attributes of Histosols and related high-organic-matter soils from Brazil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.38, p.763–777, 2007.
- VAN KREVEN, D.W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, v.29, p.269-284, 1961.
- VAN RANST, E.; STOOPS, G.; GALLEZ, A. VANDENBERGHE, R.E. Properties, some criteria of classification and genesis of upland forest Podzols in Rwanda. *Geoderma*, v.76, p.263-283, 1997.
- VEJRE, H.; CALLESSEN, I.; VESTERDAL, L.; RAULUND-RASMUSSEN, K. Carbon and nitrogen in Danish forest soils, contents and distribution determined by soil order. *Soil Science Society of America Journal*, v.67, p.335-343, 2003.
- VINKLER, P.; LAKATOS, B.; MEISEL, J. Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. *Geoderma*, v.15, p.231-242, 1976.
- VOLK, B.G. & SCHNITZER, M. Chemical and spectroscopic methods for assessing subsidence in Florida histosols. *Soil Science America Proceeding*. v.37, p. 886-888, 1973.
- VOLKOFF, B. & CERRI, C.C. Comparação do húmus de um Solontchak, um rendzina e um solo litólico da região semi-árida do Rio Grande do Norte. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.4, p.49-56, 1980.
- VOLKOFF, B.; CERRI, C.C.; MELFI, A.J. Húmus e mineralogia dos horizontes superficiais de três solos de campo de altitude dos estados de Minas Gerais, Paraná e Santa Catarina. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.8, p.277-283, 1984.
- ZECH, Z.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma*, v.79, p.69-116, 1997.
- ZHANG, H.; THOMPSON, M.L.; SANDOR, A. Compositional differences in organic matter among cultivated and uncultivated Argiudolls and Hapludalfs derived from loess. *Soil Science Society of American Journal*, v.52, p.216–222, 1998.
- YABUTA, H.; FUKUSHIMA, M.; KAWASAKI, M.; TANAKA, F.; KOBAYASHI, T.; TATSUMI, K. Multiple polar components in poorly-humified humic acids stabilizing free radicals: Carboxyl and nitrogen-containing carbons. *Organic Geochemistry*, v.39, p.1319–1335, 2008.
- YONEBAYASHI, K. & HATTORI, T. Chemical and biological studies on environmental humic acids. I. Composition of elemental and Functional Groups of Humic Acids. *Soil Science and Plant Nutrition*, v.34, n.4, p.571-584, 1988.